



Inertage et valorisation des sédiments de dragage marins

Franck Agostini

► To cite this version:

Franck Agostini. Inertage et valorisation des sédiments de dragage marins. Matériaux. Ecole Centrale de Lille; Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I, 2006. Français. NNT : . tel-00119833

HAL Id: tel-00119833

<https://theses.hal.science/tel-00119833>

Submitted on 12 Dec 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse

Inertage et valorisation des sédiments de dragage marins

Présentée devant
L'Ecole Centrale de Lille

Pour obtenir
le grade de docteur
délivré conjointement par l'Ecole Centrale de Lille et l'Université des Sciences et Techniques de Lille

Ecole doctorale : Université des Sciences et Techniques de Lille

.....
Spécialité : Génie Civil

Présentée et soutenue publiquement par
Franck AGOSTINI

Le 19 Juin 2006

Jury

M. Jian Fu Shao	LML, Polytech'Lille-USTL	Président
M. Ahmed Loukili	GeM, Ecole Centrale de Nantes	Rapporteur
M. Jean-Michel Torrenti	IRSN	Rapporteur
M. Didier Grosdemange	In Vivo Environnement	Examineur
M. Guy Depelsenaire	SOLVAY HSE	Invité
M. Frédéric Skoczylas	LML, Ecole Centrale de Lille	Directeur de thèse
M. Zoubair Lafhaj	LML, Ecole Centrale de Lille	Co-directeur

*A ma famille,
A mes amis,
A Marie-Laure,
... et à Cartouche.*

Remerciements

Au moment d'exprimer ma reconnaissance envers les personnes qui ont, de près ou de loin, contribué à la réalisation de ce travail, je souhaite tout d'abord remercier Frédéric Skoczylas qui a dirigé cette thèse. Il a su guider mes choix, me faire profiter de ses connaissances et m'accorder sa confiance. La simplicité et la franchise de son contact ont largement contribué à rendre ces trois années agréables. Je tiens également à remercier Monsieur Zoubair Lafhaj qui a co-dirigé ce travail et qui m'a fait profiter de son enthousiasme et de la franchise de ces critiques au moment des relectures.

Je souhaite ensuite exprimer ma reconnaissance à Messieurs Ahmed Loukili et Jean Michel Torrenti qui ont accepté d'être rapporteurs de ce mémoire et je tiens sincèrement à les remercier pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Messieurs Didier Grosdemange et Jian-Fu Shao ont participé à l'évaluation de ce travail. Je les en remercie sincèrement. Je tiens aussi à exprimer ma gratitude envers Monsieur Guy Depelsenair, qui a été la voix de l'entreprise Solvay tout au long de cette thèse. Je le remercie particulièrement pour son ouverture d'esprit, sa confiance et la motivation qu'il sait inspirer aux personnes avec qui il travaille.

Je remercie chaleureusement toute l'équipe du laboratoire de Génie Civil de l'Ecole Centrale de Lille, thésards, DEA ou personnel permanent : je pense à Alain Leblanc, Mazen Samara et Nadine Desseyn. Une pensée particulière à Ismail Yurtdas pour ses nombreux conseils et son amitié. Enfin un très grand merci à Laurent Leconte et Thierry Dubois: sans leurs connaissances, leur enthousiasme, leur bonne humeur et leur disponibilité, mes courbes expérimentales ne compteraient pas beaucoup de points et les repas de labo perdraient beaucoup de leur saveur... les irish, les polish (et ceux qu'on ne connaît pas encore) aussi....

J'ai évidemment une pensée pour toutes celles et ceux qui m'ont permis de mener à bien cette thèse, à savoir ma famille et mes amis. Un grand merci à mon frère, à mes parents, mes grands parents, qui m'ont toujours soutenu, conseillé, aidé et qui ont fait que je n'ai jamais eu le sentiment d'avoir perdu le soleil. Merci aussi à tous les collègues nissarts. Merci pour tout ce qu'ils m'ont apporté, consciemment ou inconsciemment.

Un immense merci également à ma « pitite chérie » qui m'a supporté, dans les deux sens du terme, tout au long de ce travail. Dans les moments difficiles comme dans les autres, elle a rendu tout ça faisable. Merci également à toute sa famille qui a fait du Nord une seconde maison pour moi.

Enfin, une pensée pour mon petit Cartouche, qui, à sa manière, m'a lui aussi beaucoup aidé.

Sommaire

Introduction générale	16
1. La problématique des sédiments marins contaminés	21
1.1. Origine et nature des sédiments	21
1.2. La contamination des sédiments	22
1.2.a Origine et nature de la pollution.....	23
1.2.b Importance de la pollution	23
1.3. Problématique du dragage.....	25
1.3.a Nécessité des opérations de dragage.....	25
1.3.b Le problème des tonnages mis en jeu	26
1.3.c Le risque représenté par les opérations de dragage	27
1.3.d La réglementation relative au dragage et aux matériaux dragués	28
1.4. Le traitement des sédiments pollués.....	34
1.4.a Le prétraitement.....	34
1.4.b Les traitements biologiques.....	35
1.4.c Traitement Physico-chimique	35
1.4.d Les techniques d'inertage.....	36
1.4.e Conclusion sur les procédés de traitement.....	37
1.5. Le procédé Novosol®	37
1.5.a Principe du procédé.....	37
1.5.b Bibliographie sur l'utilisation de l'apatite.....	40
1.5.c L'expérience de Revasol®.	41
1.5.d Résultats environnementaux du procédé Novosol®	42
1.6. La valorisation des sédiments traités.....	43
1.6.a Où valoriser ?.....	44
1.6.b Comment valoriser ?	44
1.6.c Sous quelle forme ?.....	44
1.7. Conclusion	45
2. Caractérisation des sédiments pollués et inertés	49
2.1. Origine des sédiments étudiés	49
2.2. Caractéristiques des sédiments bruts.....	50
2.2.a Tamisage	50

2.2.b	Fluorescence X, ICP et DRX.....	51
2.2.c	Conclusion sur les sédiments bruts	55
2.3.	Caractéristiques des sédiments traités	55
2.3.a	Caractérisation chimique et minéralogique.....	56
2.3.b	Caractérisation physique	59
2.3.c	Caractérisation environnementale	73
2.4.	Conclusion	77
3.	Comportement des sédiments traités dans les matériaux à matrice cimentaire.....	79
3.1.	Introduction.....	79
3.1.a	Les matériaux de recyclage dans les bétons : étude bibliographique.....	79
3.1.b	Apport de la bibliographie dans ce travail de thèse	82
3.2.	Description des campagnes expérimentales.....	82
3.2.a	Introduction	82
3.2.b	Formulation des mortiers.....	82
3.2.c	Conditions de cure.....	86
3.3.	Mise en œuvre des mortiers	89
3.3.a	Etude bibliographique.....	89
3.3.b	Réalisation des gâchées	90
3.4.	Résultats et analyse	92
3.4.a	Masse volumique.....	92
3.4.b	Porosité	95
3.4.c	Résistance à la compression	98
3.4.d	Mesure du module d'Young	103
3.5.	Les performances des granulats légers dans les matériaux à matrice cimentaire.....	109
3.5.a	Le phénomène de cure interne	109
3.5.b	L'interface pâte/granulat	110
3.5.c	Autres explications apportées par l'étude bibliographique	113
3.5.d	Effet filler	114
3.5.e	Propriétés élastiques du béton léger.....	114
3.6.	Conclusions	115
4.	Durabilité des mortiers substitués par des sédiments traités	119
4.1.	Introduction.....	119
4.1.a	Durabilité des bétons.....	119
4.1.b	Les mécanismes de dégradation des bétons.	120

4.1.c	Durabilité des matériaux recyclés et des bétons légers: étude bibliographique ..	131
4.1.d	Conclusion sur l'étude bibliographique	132
4.2.	Campagne expérimentale.....	132
4.2.a	Conditions de cure.....	132
4.2.b	Protocoles d'essais.....	133
4.3.	Résultats et discussions de l'étude de durabilité	138
4.3.a	Le retrait de dessiccation.....	138
4.3.b	Perméabilité	147
4.3.c	Résistance au gel/dégel	153
4.3.d	Résistance au marnage	157
4.4.	Conclusions de l'étude de durabilité	164
	Conclusion générale	168
	Références bibliographiques.....	174
	Annexes	190

Liste des figures

Figure 1-1: Teneur en contaminant dans les moules comparées au niveau de référence OSPAR. (Source du document [IFEN 2000]; source des données: RNO-MATE/Ifremer, banque Quadrige.	24
Figure 1-2: Teneurs en cadmium, mercure, plomb et cuivre dans les sédiments. Source OSPAR [OSPAR 2000].	25
Figure 1-3 : Données relatives aux matériaux dragués dans les ports français en 1994, 1995 et 1996. (Source des chiffres : ministère de l'Équipement, des transports et du Logement, Source de l'illustration : « Dragage et environnement marin » www.ifremer.fr).	26
Figure 1-4: les différents modes de rejet en mer [EPA 1992].	27
Figure 1-5: zone maritime OSPAR [OSPAR 2000]	29
Figure 1-6: comparaison des valeurs guides Géode (N1 et N2) et européennes les plus contraignantes (E1,E2) avec les seuils d'effet toxique (TEL) et d'effet moyen (ERM). [ALZIEU 1999].	33
Figure 1-7: Pilote mobile Novosol® (Unités A et B) pour le traitement des sédiments pollués.	39
Figure 1-8: synoptique du traitement Novosol®	39
Figure 2-1: Diagramme triangulaire de classification des sédiments en fonction de leur texture ([BONNET 2000]).	51
Figure 2-2: DRX sur sédiment "DFS" (analyse totale) (Rouge: Quartz; bleu: calcite)	54
Figure 2-3: DRX sur sédiment "QdP" (analyse totale) (Rouge: Quartz; bleu: calcite)	54
Figure 2-4: DRX sur sédiment "DFS" (fraction argileuse)	54
Figure 2-5 : DRX sur sédiment "DFS" (fraction argileuse)	55
Figure 2-6: DRX sur sédiment "DFS" traité (analyse totale) (Rouge: Quartz; bleu: calcite)	58
Figure 2-7: DRX sur sédiment "QdP" traité (analyse totale) (Rouge: Quartz; bleu: calcite)	58
Figure 2-8: DRX sur sédiment "DFS" traité (fraction argileuse)	59
Figure 2-9: DRX sur sédiment "QdP" traité (fraction argileuse)	59
Figure 2-10: distribution des tailles de particules pour trois sédiments traités.	64

Figure 2-11: isotherme d'adsorption-désorption d'un échantillon de fines DFS.	65
Figure 2-12: Classification des isothermes d'adsorption physique donnée par l'IUPAC [IUPAC 1985] (source image [SCI ENG 2003])	66
Figure 2-13: Classification par l'IUPAC [IUPAC 1985] des différentes boucles d'hystérésis observées (source image [SCI ENG 2003])	66
Figure 2-14: comparaison de la courbe granulométrique avant et après malaxage de 5 min en bétonnière d'un échantillon de sédiment traité.....	68
Figure 2-15: résultats de tests de lixiviation selon la norme 31-210 et comparaison aux valeurs seuils défini par la directive décharge.	76
Figure 3-1: courbes granulométriques du sable de Seine utilisé comme référence et du sédiment traité recomposé à partir de deux fractions granulométriques.....	84
Figure 3-2: relation entre eau totale nécessaire pour obtenir un affaissement donné en fonction de la teneur en sédiments du mélange.....	92
Figure 3-3: masse volumique des échantillons de 1ère phase en cure à l'air et à l'eau après 28 jours.	93
Figure 3-4: masse volumique des échantillons de 2ème phase.....	95
Figure 3-5 : porosité des échantillons de 1ère phase en cure à l'air et à l'eau après 28 jours.....	96
Figure 3-6: relation entre masse volumique et porosité pour les différentes formulations et conditions de cure (1ère phase).	97
Figure 3-7: porosité des échantillons de 2ème phase.....	97
Figure 3-8: relation entre masse volumique et porosité pour les différentes formulations et conditions de cure (2ème phase).	98
Figure 3-9: résistance à la compression (R_c) uni-axiale des mortiers de 1ère phase en fonction du taux de substitution et des conditions de cure.	100
Figure 3-10: évolution de la résistance à la compression uni axiale en fonction du taux de substitution et de la durée de cure à l'air.....	101
Figure 3-11: évolution de la résistance à la compression uni axiale en fonction du taux de substitution et de la durée de cure à l'eau.....	101
Figure 3-12: contrainte à la rupture des mortiers de 2ème phase après 28 jours de cure à l'eau.....	102

Figure 3-13: relation entre masse volumique apparente et contrainte à la rupture pour les mortiers de 2ème phase après 28 jours de cure à l'eau.....	103
Figure 3-14: évolution du module d'Young en fonction du taux de substitution et de la durée de cure à l'eau (exprimée en pourcentage du module d'Young du mortier de référence à 28 jours)	104
Figure 3-15 : évolution du module d'Young en fonction du taux de substitution et de la durée de cure à l'air (exprimée en pourcentage du module d'Young du mortier de référence à 28 jours)	104
Figure 3-16: schéma de principe du dispositif de mesure du module d'Young.	106
Figure 3-17: calcul du module d'Young sur un mortier MN05 à 28 jours (la pente de la courbe de recharge indique un module d'Young de 34620 MPa)	107
Figure 3-18: écarts de mesure entre les LVDT dus aux défauts de parallélisme et de surfacage de l'échantillon (mesure sur mortier MN05 à 28 jours).	107
Figure 3-19: module d'Young (GPa) des mortiers de 2ème phase après 28 jours de maturation.	108
Figure 3-20 : comparaison module d'Young état sec et saturé des mortiers de 2ème phase après 28 jours de maturation.	108
Figure 3-21: relation entre le rapport du module d'Young mesuré à l'état saturé sur celui à l'état sec, et la porosité du matériau.	109
Figure 3-22: Transfert des efforts dans le modèle pâte granulats. Granulats rigides. ([VIRLOGEUX 1986])	111
Figure 3-23: Transfert des efforts dans le modèle pâte granulats. Granulats très déformables. ([VIRLOGEUX 1986])	111
Figure 4-1: Représentation schématique de la pâte de ciment hydraté [tiré de Pigeon 1981 Composition et hydratation du ciment Portland, Séminaire progrès dans le domaine du béton, Québec, septembre 1981, p. 36-72](source de l'illustration [GAGNE 2004]).	121
Figure 4-2: Échelle de la taille des solides et des pores dans la pâte de ciment hydraté. [tiré de Metha, 1986 Concrete structure, properties, and materials, Prentice-Hall, 450 p.](Source illustration [GAGNE 2004]).	122
Figure 4-3: Abaissement de la température de fusion de la glace (eau pure) avec la diminution du rayon des pores [CARLES 1992].	123
Figure 4-4: formation de « popouts » à la surface d'un béton dû à la présence de granulats gélifs ([CARLES 1992]).	125

Figure 4-5: représentation des différents états de dégradation d'une pile de pont exposé à l'eau de mer (d'après P.K. Mehta [MEHTA 1980]).	127
Figure 4-6: Schématisation des zones d'attaque du béton par l'eau de mer (illustration [DUVAL 1992]).	130
Figure 4-7: principe de la mesure des déformations d'éprouvettes 4x4x16 au moyen d'un comparateur [DUPAIN 2000].	133
Figure 4-8: schéma de principe de l'essai de mesure de la perméabilité en cellule hydrostatique (source de l'illustration [LOOSVELDT 2002]).	135
Figure 4-9: profil des vitesses d'un fluide visqueux dans un tube capillaire (source de l'illustration [LION 2004]).	136
Figure 4-10 : profil des vitesses d'un gaz dans un tube capillaire (source de l'illustration [LION 2004]).	136
Figure 4-11: détermination de la perméabilité intrinsèque en tenant compte de l'effet Klinkenberg (source de l'illustration [LION 2004]).	137
Figure 4-12: présentation schématique de la dépression capillaire ([MITANI 2003]).	140
Figure 4-13: Equilibre de l'arête formée par le ménisque et la paroi du capillaire ([DEFAY 1951]. Source illustration [BARON 1982]).	140
Figure 4-14: fissurations circonférentielle et radiale dues au séchage ([HEARN 1999]. Source illustration [YURTDAS 2003]).	141
Figure 4-15: évolution, en fonction du temps, du retrait total mesuré au comparateur mécanique sur les mortiers de 1ère phase en dessiccation ($T=20^{\circ}\text{C}$ et H.R.= 65%) (Moyenne sur deux éprouvettes 4x4x16).	142
Figure 4-16: relation entre le retrait de dessiccation et le module d'Young (en % du mortier de référence) après 28 jours de cure sèche.	143
Figure 4-17: relation entre le retrait de dessiccation et le module d'Young (en % du mortier de référence) après 90 jours de cure sèche.	143
Figure 4-18: relation entre le retrait de dessiccation et la quantité totale d'eau de gâchage.	144
Figure 4-19: relation entre le retrait de dessiccation des éprouvettes prismatiques et la perte de masse des éprouvettes cylindriques.	144
Figure 4-20: évolution du retrait de dessiccation après 115 jours de cure à l'air en fonction du taux de substitution du sable d'un mortier par des sédiments traités.	147

Figure 4-21: représentation schématique d'un solide poreux ([BUIL 1992]). 1: pores interconnectés. 2: pores isolés. 3: bras morts.	147
Figure 4-22: Evolution de la perméabilité apparente à l'argon des échantillons de mortiers de 1ère phase après 28 jours de cure à l'eau ou à l'air en fonction du taux de substitution.	150
Figure 4-23: perméabilité apparente des échantillons de 1ère phase à l'argon en fonction du taux de substitution, des conditions de cure et de la durée de celle-ci.	151
Figure 4-24: perméabilité intrinsèque des échantillons de 1ère phase en fonction du taux de substitution, des conditions de cure et de la durée de celle-ci.	152
Figure 4-25: exemple de détermination de la perméabilité intrinsèque par régression linéaire sur 3 mesures de perméabilité apparente (mortier MR* après 28 jours de cure à l'eau).	152
Figure 4-26: évolution du module élastique statique des échantillons de 2ème phase en fonction du nombre de cycles de gel/dégel.	155
Figure 4-27: évolution des déformations des mortiers de 2ème phase en fonction du nombre de cycles de gel/dégel.	156
Figure 4-28: évolution du module élastique statique des échantillons de 2ème phase en fonction du nombre de jours d'exposition au marnage.	158
Figure 4-29 : évolution du module élastique statique des échantillons de 2ème phase en fonction du nombre de jours de conservation dans une eau de mer synthétique (concentration multipliée par 10).	159

Liste des photos

Photo 1-1: le transport des sédiments: un phénomène naturel (source photo: www.extensis.de/maps.htm)	22
Photo 1-2: opérations de re-largage en mer [USACE 1983]	27
Photo 1-3: stockages confinés aux USA : Milwaukee et Bolles (Source: http://www.lrd.usace.army.mil)	31
Photo 1-4: les différentes étapes de la construction de la route de démonstration du procédé Revasol® à Dombasles.	42
Photo 2-1: Le port Est de Dunkerque	50
Photo 2-2: Le port Ouest de Dunkerque	50
Photo 2-3: diffractomètre à rayons X (Philips PW 1729) (source: http://www.univ-lille1.fr/geosciences/umr_pbds/techniques/rayons_x.html)	53
Photo 2-4: vue des sédiments de Dunkerque après traitement (les plus gros grains mesurent 2cm).	55
Photo 2-5: vue macroscopique de granulats de sédiments "DFS" traités (graduation: 5mm)	60
Photo 2-6: vue macroscopique de granulats de sédiments "DFS" traités lavés sur tamis 80µm (graduation: 5mm)	60
Photo 2-7: forme des grains de sédiments "DFS" traités (photo au MEB).	61
Photo 2-8: forme des grains de sédiments "DFS" traités (photo au MEB)	61
Photo 2-9: grain DFS formé par l'agglomération de particules fines.	62
Photo 2-10: particule "élémentaire" de DFS ?	62
Photo 2-11: grain de DFS enrobé de particules fines.	62
Photo 2-12: cartographie en micro sonde (Ca, Si, Al, Cl, Fe, S, P et Mg). Sédiment DFS traité. Couleurs arbitraires (rose : concentration minimum; rouge: concentration maximum).	63
Photo 3-1: échantillons de 1ère phase en cure à l'air (atmosphère contrôlée: T 20°C et 60% H.R.)	87
Photo 3-2: échantillons 1ère phase en cure à l'eau (Température 20°C)	87

Photo 3-3: malaxeur à vitesse variable pour la confection des mortiers de 2ème phase.	88
Photo 3-4: échantillons 2ème phase en cure à l'eau ($20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$)	88
Photo 3-5 : 2ème phase gel/dégel (air -22°C ; eau $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$).....	89
Photo 3-6: 2ème phase immersion eau de mer ($20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$) et marnage (cycles de 6h).	89
Photo 3-7: échantillon équipé de la rotule spéciale, soumis à un essai de compression uni axial sur une presse hydraulique Instron® de 500kN. (Source photo : essai de I. Yurtdas [YURTDAS 2003]).....	99
Photo 3-8: colliers, LVDT, capteur de force et échantillon de mortier: mesure du module d'Young.	106
Photo 3-9: image MEB de mortier MS33.	113
Photo 3-10: image MEB en rétrodiffusé de mortier MS33.	113
Photo 3-11: localisation d'un grain de sédiment sur une image MEB en rétrodiffusé de mortier MS33.	113
Photo 3-12: grain de silice et interface pâte/granulat.	113
Photo 4-1: comparateur mécanique pour la mesure des déformations des éprouvettes 4x4x16.	133
Photo 4-2: cellule hydrostatique de mesure de la perméabilité.....	134
Photo 4-3: apparition de fissures sur une poutre de la formulation MS100* conservée en atmosphère sèche: illustration des désordres provoqués par le retrait de dessiccation.	145
Photo 4-4: distribution des cristaux de sels dans une éprouvette MS100* soumis à des cycles de saturation/désaturation.	154
Photo 4-5: échantillon de mortier MS33 0/0.315 après 30 cycles de gel/dégel.....	156
Photo 4-6 : échantillon de mortier MS33 0.315/4 après 30 cycles de gel/dégel.....	156
Photo 4-7:échantillon de mortier MS50 après 38 cycles de gel/dégel.	157
Photo 4-8: dégradation non homogène entre les échantillons (mortier MN05 en marnage)	159
Photo 4-9: dégradation non homogène entre les échantillons (mortier MS33 0/0.315 en marnage)	160
Photo 4-10: dégradation non homogène entre les échantillons (mortier MS33 0.315/4 en marnage)	160
Photo 4-11: détail de la dégradation de la surface supérieure d'un échantillon de mortier MS33 0.315/4.	161

Photo 4-12: micrographie MEB (électrons rétro diffusés) sur un mortier MN05 âgé de 28 jours.....	162
Photo 4-13: micrographie MEB (électrons rétro diffusés) sur un mortier MN05 après plusieurs cycles de marnage.....	162
Photo 4-14: micrographie MEB (électrons rétro diffusés) sur un mortier MS33 âgé de 28 jours.....	162
Photo 4-15 : micrographie MEB (électrons rétro diffusés) sur un mortier MS33 après plusieurs cycles de marnage.....	162
Photo 4-16: micro cartographie du calcium sur un échantillon de mortier MS33 soumis au marnage (échelle de couleurs arbitraire).....	163
Photo 4-17: micro cartographie de la silice sur un échantillon de mortier MS33 soumis au marnage (échelle de couleurs arbitraire).....	163
Photo 4-18: micro cartographie du chlore sur un échantillon de mortier MS33 soumis au marnage (échelle de couleurs arbitraire).....	163
Photo 4-19: micro cartographie du magnésium sur un échantillon de mortier MS33 soumis au marnage (échelle de couleurs arbitraire).....	163
Photo 4-20: micro cartographie du soufre sur un échantillon de mortier MS33 soumis au marnage (échelle de couleurs arbitraire).....	163
Photo 4-21: micro photographie d'un vide d'un échantillon de mortier MN05 et l'analyse EDS semi quantitative associée.....	164

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : classement granulométrique des sédiments	22
Tableau 1-2: Flux de métaux lourds apportés à la mer (Nord-Pas de Calais) en tonne/an (source: IFREMER dans [BEAUCHAMP 2003]).....	28
Tableau 1-3: les différents types de traitements biologiques.	35
Tableau 1-4: les procédés de traitement physico-chimiques	36
Tableau 1-5: les techniques d'inertage.....	37
Tableau 1-6: résultats de test environnementaux de l'unité pilote industriel A construite en Belgique. Tests réalisés par le « Venise Consortium Research » (Source: plaquette de présentation du procédé Novosol®: "Le pilote Novosol® de traitement des résidus contaminés », Baron Communication Novembre 2003).	43
Tableau 2-1: répartition granulométrique de différents sédiments marins.	51
Tableau 2-2: composition chimique en éléments majeurs de différents sédiments marins.	52
Tableau 2-3: résultats de fluorescence X: sédiments bruts du port de Dunkerque.....	52
Tableau 2-4: composition minéralogique de divers sédiments marins. (* : non déterminé ; ** : mica/illite)	53
Tableau 2-5: évolution de la composition déterminée par fluorescence X de sédiments avant et après traitement	56
Tableau 2-6: composition de la fraction argileuse de différents sédiments portuaires.....	57
Tableau 2-7: composition de la fraction argileuse d'un sédiment fluvial.	58
Tableau 2-8: diamètres médian et moyen des particules <80µm de trois sédiments traités obtenus par granulométrie laser (µm)	64
Tableau 2-9: surface spécifique BET et approximée de fines "DFS" traitées.	65
Tableau 2-10: résultats de l'essai d'équivalent de sable sur trois mélanges granulaires.....	69
Tableau 2-11: valeur au bleu de différents fraction d'échantillon 0/2mm.	70
Tableau 2-12: masse volumique apparente de différentes fractions granulométriques de sédiment traité DFS (lavé ou non).	71

Tableau 2-13: porosité de différentes fraction granulométriques de sédiments traités lavés ou non.	72
Tableau 2-14: Coefficient d'absorption d'eau de différentes fraction granulométriques de sédiments traités	73
Tableau 2-15: comparaison des concentrations totales en éléments traces des sédiments « DFS » bruts et traités, aux niveaux Geode N1 et N2.....	74
Tableau 2-16: mesure du pH, de la conductivité et des chlorures libres dans les lixiviats.	77
Tableau 3-1; composition des mortiers 1ère phase	84
Tableau 3-2: composition des mortiers de 2ème phase.....	86
Tableau 3-3: eau de pré saturation et eau ajoutée au mélange pour viser un affaissement constant de $9\text{cm} \pm 1.5\text{cm}$ (les quantités ont été rapportées à une masse de 450kg de ciment pour faciliter la comparaison).	91
Tableau 3-4: évolution de la masse volumique des mortiers de 1ère phase en fonction de la durée et des conditions de cure.	93
Tableau 3-5: évolution de la porosité des mortiers de 1ère phase en fonction de la durée et des conditions de cure.	96
Tableau 3-6 : comparaison des données de résistance à la compression uni axiale des mortiers de 1ère phase. ($R_{\text{air}}/R_{\text{eau}}$ est le rapport entre les résistances à la rupture en compression des échantillons conservés dans l'air par rapport à ceux conservés dans l'eau).	100

Introduction générale

Le dragage constitue une activité vitale pour l'exploitation des ports. En moyenne 50 millions de m³ de sédiments sont dragués tous les ans dans les ports français. Les volumes les plus importants de matériaux déplacés le sont par les quatre grands ports d'estuaires : Rouen, Nantes - St-Nazaire, Bordeaux, et les cinq grands ports maritimes : Dunkerque, Calais, Boulogne, le Havre et la Rochelle. A ceux ci s'ajoutent les dragages des multiples autres enclaves portuaires. Ce volume comprend l'entretien annuel (la hauteur de sédiments à enlever chaque année pour assurer le passage des navires), la résorption du passif et prend en compte les sédiments pollués, peu pollués et non pollués.

La principale réponse à la question du devenir des sédiments pollués dragués était le relargage en mer. Mais les mentalités ont changé et le respect de l'environnement prend une place de plus en plus importante dans les processus décisionnels. De nombreuses études se sont intéressées à la contamination des sédiments, révélant de fortes teneurs en polluants inorganiques (métaux lourds) et organiques (hydrocarbures, HAP, PCB...) dues aux activités actuelles d'exploitation des ports et au passif industriel. Les risques pour la faune et la flore marine mais également pour l'homme, par le biais de la bioaccumulation, que représentent les activités de dragage et d'immersion, ont également été mis en évidence. Ces activités sont désormais strictement réglementées, au niveau international, depuis la signature de la convention de Londres en 1972. Différentes réglementations nationales et parfois même régionales ont été mises en place dans les pays concernés. En France par exemple, l'arrêté Geode, en date du 14 juin 2000, définit les seuils réglementaires qui s'appliquent aux sédiments dragués et permet de décider du devenir de ces matériaux. La question du sort des sédiments trop pollués pour être ré-immergés ou épandus reste en suspend. De nombreux

travaux se sont intéressés à la mise au point de procédés de traitement permettant une stabilisation des sédiments dans le respect de l'environnement et éventuellement une valorisation. Les applications concrètes de ces études restent rares. Rebutés par les coûts de mise en décharge, de traitement et les rares voies de valorisation, les gestionnaires décident bien souvent de laisser les sédiments en place ou de les répartir dans les bassins moins envasés en attendant une réelle solution au problème.

C'est dans ce contexte que la société SOLVAY a développé le procédé NOVOSOL[®] en s'appuyant sur l'expérience de son procédé de traitement des cendres volantes REVASOL[®]. Le procédé NOVOSOL[®] vise à traiter les sédiments pollués, marins comme fluviaux. Le traitement s'appuie sur l'aptitude d'un minéral naturel, l'hydroxyapatite, à fixer les métaux lourds. Le traitement se déroule en deux étapes : un traitement chimique avec ajout d'acide phosphorique permettant la création des phosphates de calcium fixant les métaux lourds, puis un traitement thermique afin d'éliminer la pollution organique et d'accroître la stabilité des complexes phosphate de calcium/métaux lourds.

L'entreprise SOLVAY s'est entourée de divers partenaires institutionnels, industriels et universitaires afin de mener à bien ce projet. L'ADEME (Agence de l'Environnement et de la maîtrise de l'Energie) s'assure de la qualité environnementale du procédé. La société Bertin Technologie garantit l'étude de faisabilité technique et économique et coordonne les différents partenaires. Le BRGM (Bureau de Recherche Géologique et Minière) apporte son expérience à la compréhension des processus de fixation d'un point de vue minéralogique. L'EMAC (Ecole des Mines d'Albi-Carmaux) travaille à l'optimisation des différentes étapes du procédé (phosphatation, séchage et calcination), l'ENTPE (Ecole Nationale des Travaux Publics de l'Etat) de Lyon étudie l'impact écotoxicologique des sédiments traités et l'INSA (Institut National des Sciences Appliquées) de Toulouse s'intéresse à la mise au point de tests environnementaux sur matériaux monolithiques et à la valorisation des produits traités en technique routière. Enfin, des partenaires industriels tels que l'entreprise Eurovia ou les Briqueteries Du Nord apportent savoir faire, expérience et moyens afin de permettre le passage de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle. L'Ecole Centrale de Lille a pour objectif la valorisation des produits traités dans le génie civil sous diverses formes : blocs compressés, béton, mortier, briques cuites ou encore matière première pour les couches de fondation de chaussées. Plusieurs études ont été menées dans ce sens, que ce soit par des doctorants ou des élèves ingénieurs de l'Ecole Centrale de Lille dans le cadre de projets intégrés à leur cursus.

L'étude menée dans le cadre de cette thèse par le laboratoire de Génie Civil de l'Ecole Centrale de Lille, a porté sur la valorisation des sédiments marins traités par NOVOSOL[®] dans les matériaux à matrice cimentaire, et plus spécifiquement, les mortiers. Nous avons tenté de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de l'introduction de sédiments traités en substitution du sable servant à la confection de mortiers classiques.

Ce mémoire est divisé en quatre parties.

Le premier chapitre présente la problématique du dragage dans son ensemble. L'accent est mis sur les difficultés liées aux quantités mises en jeu et à la pollution des matériaux dragués. Les principales lignes des réglementations en vigueur sont exposées ainsi qu'une liste non exhaustive des principales techniques de traitement et de valorisation disponibles, les traitements par ajout d'acide phosphorique y sont particulièrement détaillés. Enfin, le principe du procédé NOVOSOL[®] et quelques résultats environnementaux sur matériaux traités sont présentés et commentés.

Le deuxième chapitre est consacré à la caractérisation des sédiments traités par NOVOSOL[®]. Il s'agit d'un matériau nouveau et une connaissance approfondie est nécessaire afin de formuler correctement les mortiers et de pouvoir interpréter le comportement des matériaux substitués. Une caractérisation chimique et minéralogique est d'abord présentée, puis les caractéristiques physiques à l'échelle microscopique et macroscopique sont déterminées.

Le chapitre III porte sur la présentation et la discussion des résultats d'une campagne expérimentale de valorisation des sédiments traités en substitution du sable d'un mortier. L'évolution des caractéristiques physiques et mécaniques telles que la porosité, la masse volumique, le module d'Young ou la résistance à la compression, a été étudiée en fonction de paramètres de formulation comme le taux de substitution, la granulométrie de substitution ou les conditions de cure. L'interprétation des résultats s'appuie sur une étude bibliographique portant sur l'utilisation de granulats légers ou issus du recyclage dans les matériaux à matrice cimentaire. Les caractéristiques des sédiments traités permettent en effet de pouvoir tisser des liens avec ces études.

Enfin, le quatrième chapitre s'intéresse à la durabilité des matériaux produits. Les caractéristiques de ceux-ci laissent en effet présager d'éventuels problèmes de résistance lorsqu'exposés à certains environnements agressifs. Des indicateurs de durabilité tels que la perméabilité au gaz ou le retrait de dessiccation ont ainsi été mesurés. La complexité des phénomènes mis en jeu dans les processus de dégradation et le manque de connaissance du mortier substitué rendaient insuffisante la mesure de paramètres isolés pour conclure à la bonne durabilité de nos matériaux. Les mortiers ont donc été exposés à des cycles de gel/dégel ainsi qu'à des cycles de marnage dans l'eau de mer. Les dégradations subies par les échantillons ont été évaluées au moyen de mesures du module d'élasticité statique et de leurs déformations.

Cette étude devrait permettre d'évaluer la faisabilité de la valorisation des sédiments traités dans les matériaux à matrice cimentaire et de dégager des voies de valorisation envisageables. L'étude paramétrique menée lors de la campagne expérimentale de valorisation devrait servir de base pour le choix de la formulation la plus adaptée en fonction des performances mécaniques attendues et des conditions d'utilisation du produit valorisé.

Chapitre I

La problématique des sédiments marins contaminés

1. La problématique des sédiments marins contaminés

1.1. Origine et nature des sédiments

La sédimentation est un phénomène en grande partie naturel. Les sédiments ont principalement deux origines. L'origine endogène de la sédimentation provient de la production autochtone du milieu. Cette production primaire engendre des débris de macrophytes (plantes aquatiques, cadavres de microphytes et d'animaux). L'origine exogène vient d'un apport de matières allochtones. Celles ci sont issues du ruissellement des fleuves, des effluents ou de l'atmosphère (cf. photo 1-1). Cet apport peut être d'origine naturelle (érosion des sols, décomposition de la matière végétale), ou anthropique (apports de matière en suspension, de matières organiques, de nutriments ou de micro-polluants en raison des rejets agricoles, industriels et domestiques) [SCHNEIDER 2001].

Le lieu où se déposent les particules et leur taille dépendent principalement de la force du courant et de l'environnement géologique. Ainsi, dans les ports où le courant est faible, la sédimentation sera favorisée. Mais les ports situés sur une côte rocheuse (Bretagne Nord, Provence-Côte d'Azur et Corse) sont soumis à une sédimentation faible. Ceux situés dans des baies à dominante vaseuse ou à proximité de l'embouchure d'estuaires comme en Nord – Pas – de – Calais, Picardie, Normandie, Loire – Vendée – Charente et dans les étangs littoraux du Languedoc – Roussillon subissent des sédimentations dont les taux varient entre 0,5 et 1m par an. [L'YAVANC 1999].

La composition minérale des sédiments diffère selon leur provenance. Les blocs, les cailloux, les graviers et les sables sont des sédiments terrigènes c'est-à-dire, issus de l'érosion des sols ; leur nature chimique dépend principalement des terrains érodés. Les sables sont essentiellement quartzeux (silice SiO_2) ou silicatés (mica, feldspath), souvent accompagnés de minéraux lourds (amphiboles, grenats, disthène...) qui dépendent de la nature des sols érodés. On trouve aussi des sables calcaires (ex : les sables de la Seine). Enfin, les particules les plus

fines, limons, boues et vases, sont composées de minéraux argileux d'origine terrigène, et aussi des squelettes d'organismes d'origine endogène [SCHNEIDER 2001].



Photo 1-1: le transport des sédiments: un phénomène naturel (source photo: www.extensis.de/maps.htm)

Les sédiments se caractérisent également par leur granulométrie. Le tableau 1-1 détaille le classement granulométrique des sédiments utilisé en géologie.

Taille	Dénomination
> 20 cm	Blocs
2 cm à 20 cm	Galets et cailloux
2 mm à 2 cm	Graviers
63 μ m à 2 mm	Sables (grossiers et fins)
2 μ m à 63 μ m	Limons (ou silt)
< 2 μ m	Vases, boues argileuses

Tableau 1-1 : classement granulométrique des sédiments

Les caractéristiques des vases estuariennes et portuaires ont fait l'objet de l'étude de I. Goutierre ([GOUTIERRE 1987]) reprise par M. Boutouil ([BOUTOUIL 1998]). L'analyse granulométrique des vases étudiées conclut à une dominante limoneuse (60%) et à une faible teneur en sable souvent inférieure à 20%. La fraction argileuse est d'environ 25%. La proportion d'ultra-fins ou « colloïdes », que l'on définit comme les éléments de dimensions inférieures à 0,2 μ m, est estimée par J.F. Vidalie [VIDALIE 1977] (dans [GOUTIERRE 1987]) à 30-60% de la fraction argileuse.

1.2. La contamination des sédiments

Dès les années 1970 les sédiments ont été reconnus comme étant la destination finale des polluants.

1.2.a Origine et nature de la pollution

D'après G. Schneider [SCHNEIDER 2001], ces dernières années, le phénomène d'envasement s'est amplifié en raison de l'accroissement des apports anthropiques et de l'érosion (dû notamment à des opérations de remembrement qui ont entraîné la destruction des haies et des talus). La contamination a commencé à la fin du siècle dernier. Cette pollution est principalement due aux rejets industriels et urbains. Les contaminants à l'origine de cette pollution sont généralement classés en trois grands groupes.

1.2.a.i. Les éléments nutritifs

Il s'agit notamment du phosphore et des composés azotés comme l'ammoniaque. Ils proviennent des rejets d'eaux usées urbaines et d'effluents agricoles et industriels. Ils sont à l'origine de l'eutrophisation des milieux.

1.2.a.ii. Les métaux lourds

Ils se retrouvent souvent à l'état de traces, indispensables au métabolisme pour la plupart (sauf le plomb, le mercure et le cadmium), une fois dépassé un seuil de tolérance, les métaux sont considérés comme toxiques. Ils sont alors incompatibles avec les phénomènes vitaux et certains d'entre eux ont des propriétés cancérigènes et mutagènes. Les principaux métaux lourds sont le cadmium, le chrome, le cuivre, le plomb, le mercure, le nickel, le sélénium, l'arsenic (métalloïde) et d'autres éléments spécifiques au passé industriel (argent). Les métaux lourds peuvent être fixés sur les particules minérales et les matières organiques des sédiments. Un autre mode d'immobilisation peut être lié aux phénomènes de précipitation. Les métaux précipitent alors sous des formes plus ou moins insolubles d'oxydes, d'hydroxydes, de carbonates, de phosphates, ou de sulfures. Les métaux piégés dans le sédiment sont en général en équilibre avec l'eau interstitielle. Mais la moindre perturbation de l'environnement peut remobiliser les métaux. Différents mécanismes sont à l'origine de ce phénomène : réactions d'oxydo-réduction, activité biologique, présence de chélatants, ou les perturbations physico-chimiques.

1.2.a.iii. Les micro-polluants organiques

Ils représentent le troisième grand groupe de contaminants (les HAP: hydrocarbures polycycliques aromatiques, pesticides, solvants chlorés, PCB). Ces éléments sont souvent très toxiques, solubles ou adsorbés sur les matières en suspension.

En définitive, la sédimentation (donc l'envasement) est un phénomène naturel qui voue le plan d'eau à disparaître naturellement par comblement. Les problèmes que pose cette sédimentation à l'heure actuelle, viennent de l'augmentation de la vitesse d'envasement ainsi que de la toxicité accrue des sédiments.

1.2.b Importance de la pollution

Le Réseau National d'Observation de la qualité du milieu marin (RNO) a pour objectif d'évaluer les niveaux et les tendances de la contamination chimique du littoral et des paramètres généraux de la qualité du milieu. Il intègre également des mesures d'effets biologiques des contaminants. Créé en 1974 par le Ministère chargé de l'Environnement, il est actuellement coordonné par l'Ifremer pour le compte du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (MEDD). Les trois grands volets structurant le réseau ont été mis en place successivement :

- 1974 : Paramètres généraux de qualité : mesures dans l'eau.
- 1979 : Contaminants : mesures dans les organismes et le sédiment.
- 1991 : Effets biologiques : études et suivis expérimentaux.

Les statistiques de l'OSPAR (cf. figure 1-2) montrent la généralisation de cette contamination à toute la zone géographique Nord-Est Atlantique.

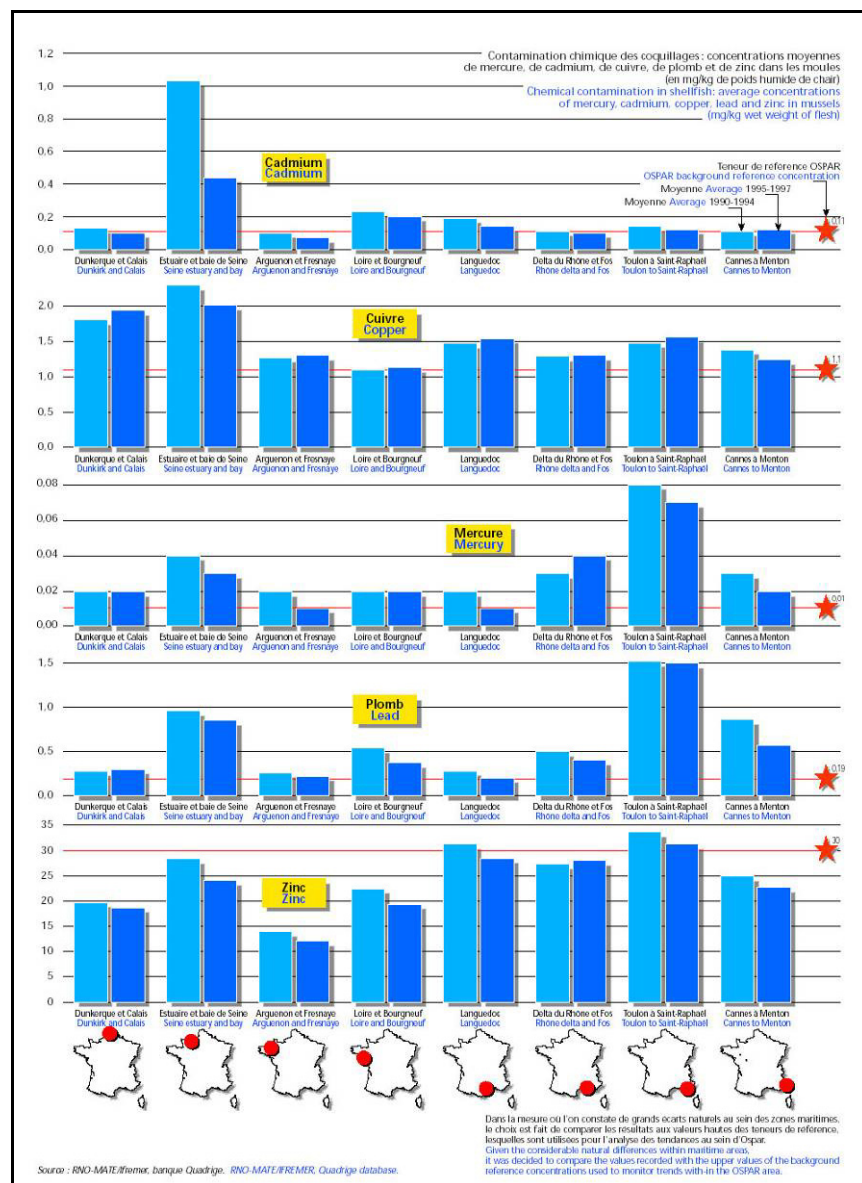


Figure 1-1: Teneur en contaminant dans les moules comparées au niveau de référence OSPAR. (Source du document [IFEN 2000]; source des données: RNO-MATE/Ifremer. banque Quadrigé.

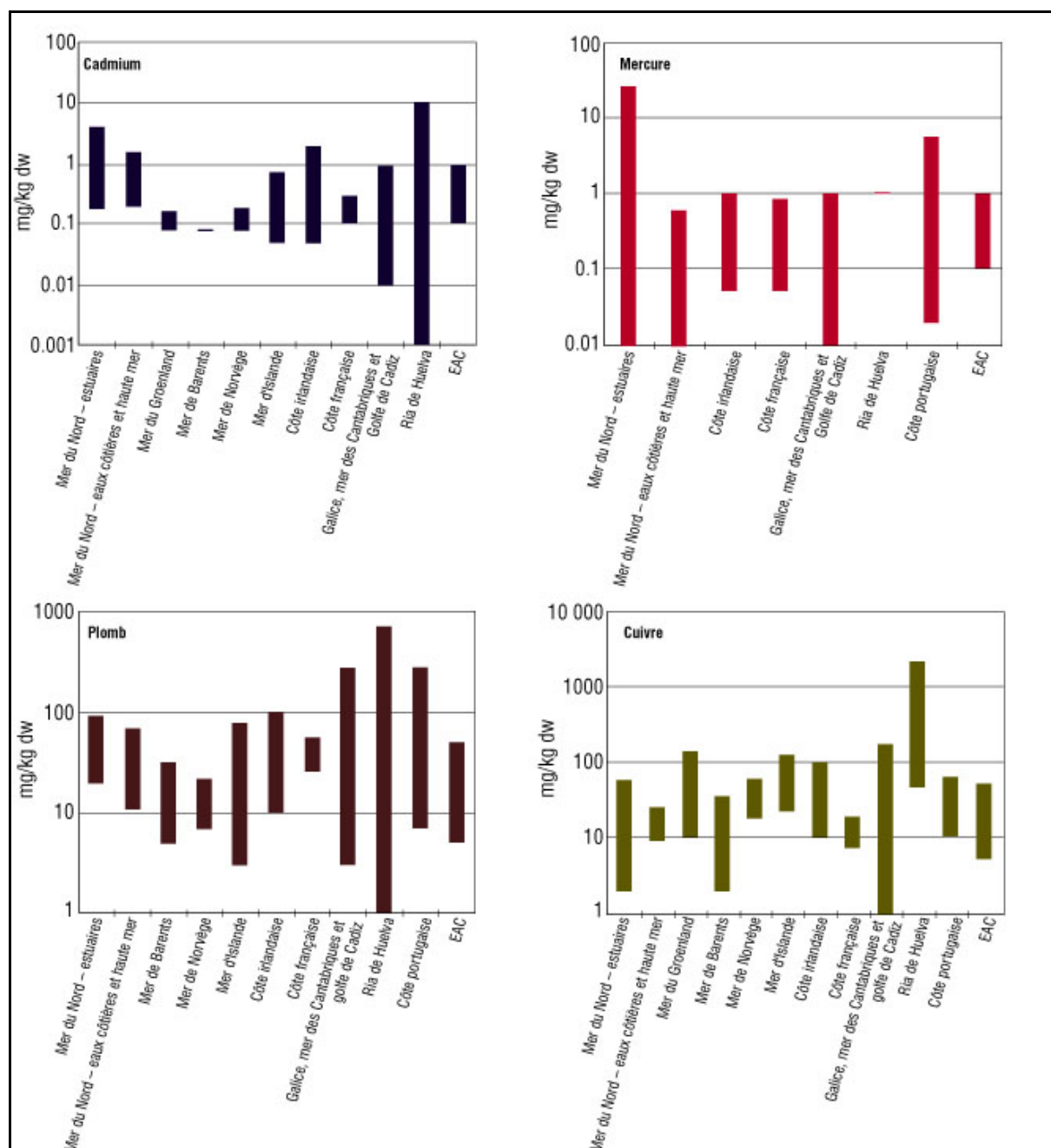


Figure 1-2: Teneurs en cadmium, mercure, plomb et cuivre dans les sédiments. Source OSPAR [OSPAR 2000]

1.3. Problématique du dragage

1.3.a Nécessité des opérations de dragage

Trois besoins justifient les opérations de dragage selon J. L'Yavanc [L'YAVANC 1999]. La sédimentation des matières en suspension d'origine continentale ou marine constitue une entrave pour l'accès des navires aux installations portuaires. Le dragage d'entretien consiste à évacuer ces matériaux afin d'assurer une hauteur d'eau suffisante pour le passage des bateaux. Ces opérations sont quasi permanentes dans les ports d'estuaires et périodiques dans les ports ouverts sur la mer. Le dragage d'approfondissement est, quand à lui, motivé par l'évolution de la taille des navires qui suppose une modernisation des ports et en particulier l'adaptation du seuil de navigation pour les chenaux d'accès et les bassins.

Enfin, l'aménagement de nouvelles aires portuaires occasionne souvent le déplacement d'importants volumes de matériaux divers : roche, sable, terre, argile, graviers ou vase.

1.3.b Le problème des tonnages mis en jeu

D'après J. L'Yavanc [L'YAVANC 1999], en France, en moyenne 50 millions de mètres cubes de sédiments sont dragués chaque année. Les volumes les plus importants de matériaux déplacés le sont par les grands ports (cf. figure 1-3). Les trois principaux ports d'estuaires (Rouen, Nantes - St-Nazaire et Bordeaux) font état d'un volume annuel d'environ 25 millions de mètres cubes, dont 6,5 millions de mètres cubes de sables, 9.3 millions de mètres cubes de vases clapées (c'est-à-dire que les sédiments compacts sont largués par l'ouverture de fond des chalands porteurs) dans les zones d'immersion et une quantité équivalente rejetée en surverse. Les cinq grands ports maritimes, Dunkerque, Calais, Boulogne, le Havre et la Rochelle, draguent un volume moyen annuel de 6.2 millions de mètres cubes, composés par environ 20% de sable et 80% de vase. A ceux ci s'ajoutent les dragages, moins conséquents en volume, des multiples autres enclaves portuaires.

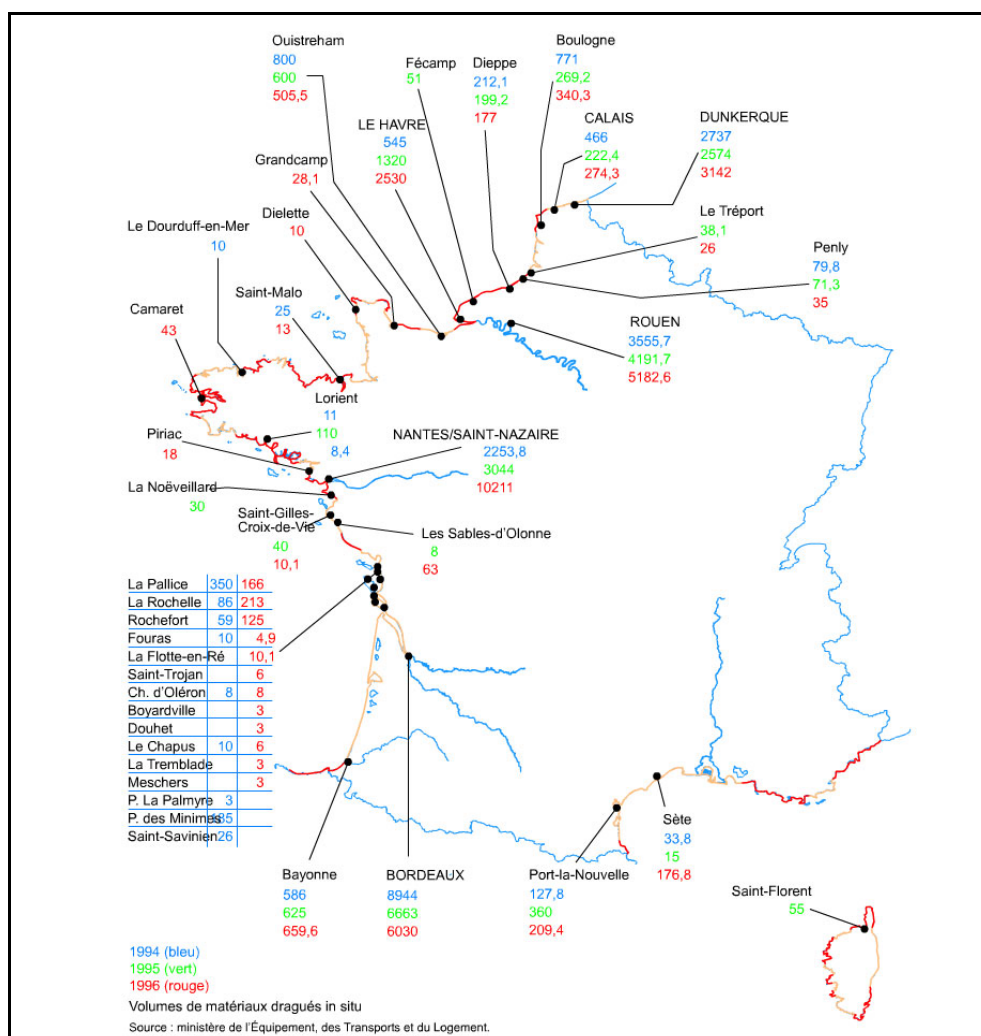


Figure 1-3 : Données relatives aux matériaux dragués dans les ports français en 1994, 1995 et 1996. (Source des chiffres : ministère de l'Équipement, des transports et du Logement, Source de l'illustration : « Dragage et environnement marin » www.ifremer.fr)

1.3.c Le risque représenté par les opérations de dragage

En 1977 J. Clark [CLARK 1977] caractérisait le dragage comme la menace la plus sérieuse pour les écosystèmes littoraux.

Les opérations de dragage posent un problème environnemental car elles favorisent la dispersion des contaminants et donc la bio accumulation. En effet, la solution la plus communément employée pour se débarrasser des sédiments dragués était le relargage en mer (cf photo 1-2).

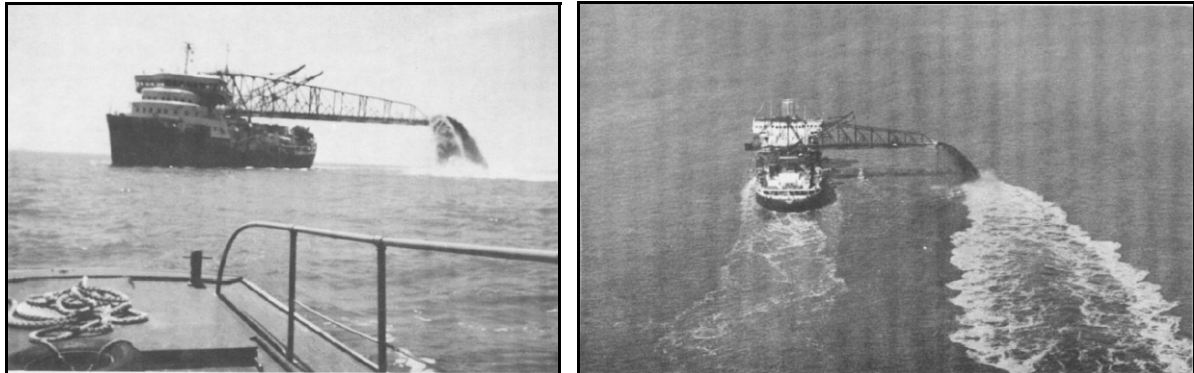


Photo 1-2: opérations de re-largage en mer [USACE 1983]

Selon Pinet [PINET 1999] cité dans un rapport de l'UNESCO [UNESCO 2003], actuellement les sédiments dragués représentent de 80 à 90% (en volume) de tous les matériaux d'origine anthropique immergés dans les océans du globe. Plusieurs centaines de millions de mètre cubes de sédiments côtiers sont dragués et immergés chaque année dans le monde.

La figure 1-4 illustre différents modes de rejet en mer. La contamination se fait essentiellement par la dispersion des contaminants dans la colonne d'eau et par la mise en contact des matériaux pollués avec des organismes benthiques.

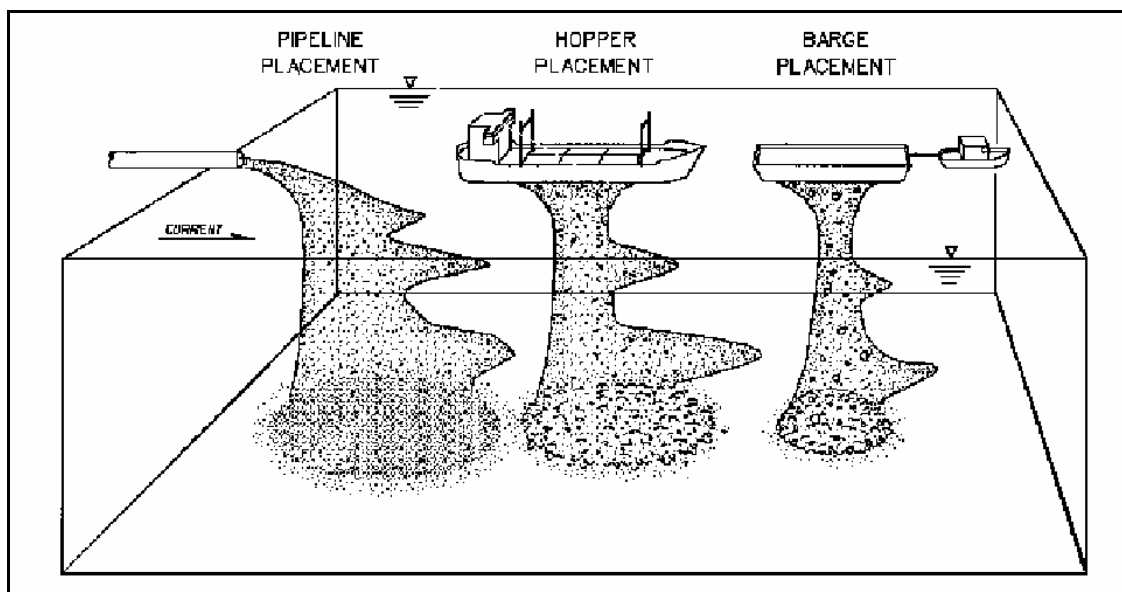


Figure 1-4: les différents modes de rejet en mer [EPA 1992]

Ainsi, une étude de l'IFREMER de 1989, reprise dans le rapport de DESS de J. Beauchamp [BEAUCHAMP 2003], montre la part importante des activités de dragage sur l'apport de contaminants au milieu aquatique et plus particulièrement en mer du Nord (cf. tableau 1-2).

apports (tonne/an)	Pb	Zn	Cd	Cu
industries	5	70	0,2	2
cours d'eau	7	169	0,4	14
atmosphère	6	26	0,4	8
dragages	126	308	1,5	33
TOTAL	144	573	2,5	57

Tableau 1-2: Flux de métaux lourds apportés à la mer (Nord-Pas de Calais) en tonne/an (source: IFREMER dans [BEAUCHAMP 2003]).

1.3.d La réglementation relative au dragage et aux matériaux dragués

1.3.d.i. Réglementation internationale

Les différentes réglementations internationales ont fait l'objet d'études spécifiques comme celle d'I. Mannino [MANNINO 2002].

Le document de référence, lorsque l'on aborde le problème de la gestion des sédiments contaminés, est connu sous le nom de Convention de Londres (Convention pour la prévention de la pollution des mers résultant de l'immersion de déchets et autres matières : Gestion des sédiments contaminés [IMO 1972]). Il y est question, entre autres déchets, des matériaux de dragage.

Cette convention, entrée en vigueur en 1975, marque le début de la réglementation de l'immersion qui était jusque là inexistante. L'immersion en pleine mer était alors, la voie d'élimination des matériaux de dragage la plus utilisée puisque non réglementée et bon marché. Au fil des ans, des annexes concernant des aspects spécifiques ont été ajoutées à la convention ; parmi elles, le « cadre pour l'évaluation des déblais de dragage » [IMO 1995]. Elle décrit les procédures d'évaluation du caractère opportun des opérations d'immersion en pleine mer, et dans le cas contraire propose des alternatives de stockage. Elle promeut également la prévention de la pollution, les matériaux « propres » étant facilement valorisables.

Un des objectifs de la Convention de Londres est de promouvoir l'élaboration de conventions régionales. Une telle convention fut adoptée par les pays riverains de l'Atlantique du Nord-Est (cf. figure 1-5). La « Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est » [OSPAR 1998], ouverte à la signature lors de la réunion ministérielle des Commissions d'Oslo et de Paris, le 22 septembre 1992 à Paris, est entrée en vigueur le 25 Mars 1998. La Convention a été ratifiée par l'Allemagne, la Belgique, le Danemark, la Finlande, la France, l'Irlande, l'Islande, le Luxembourg, la Norvège, les Pays-Bas, le Portugal, le Royaume-Uni de Grande Bretagne et d'Irlande du Nord, la Suède et la Suisse et approuvée par l'Espagne et l'Union européenne.

1.3.d.ii. Réglementation européenne

L'étude d'I. Mannino [MANNINO 2002] souligne le manque de réglementation spécifique et commune à tous les états de l'union européenne sur les matériaux de dragage. Ces matériaux sont considérés comme des déchets et suivent les directives propres aux déchets. La première directive sur le stockage des déchets est la directive 75/422/EEC, mise

en place en 1975 et modifié en 1991 par la directive 91/156/EEC. Leurs principaux objectifs sont la protection de la santé humaine et de l'environnement des effets néfastes de la collecte, du transport, du traitement du stockage et de l'élimination des déchets et leur réutilisation pour préserver les ressources naturelles. Ces directives soulignent également l'importance de promouvoir le développement de techniques à la fois pour éliminer les substances nocives contenues dans les déchets et pour recycler et réutiliser les déchets.

Les sédiments de dragage sont des matériaux dont les autorités portuaires doivent se débarrasser et en ce sens sont considérées comme déchets. De plus, s'ils contiennent des polluants tels que l'Arsenic, le Cadmium, l'Etain, le Plomb et leurs composés, des PCB, ils sont considérés comme des déchets dangereux, comme établis dans l'annexe 1B de la directive 91/689/EEC.

Plus récemment la directive 99/31/EEC définit des valeurs seuils pour les essais de lixiviation et de percolation qui permettent de classer les déchets en trois catégories : inerte, non dangereux et dangereux.



Figure 1-5: zone maritime OSPAR [OSPAR 2000]

1.3.d.iii. Réglementation française

La notion de déchet appliquée aux sédiments

Le législateur, par la loi du 15 Juillet 1975, définit le déchet comme « tout résidu d'un processus de production, de transformation, ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement, tout bien meuble abandonné ou que son utilisateur destine à l'abandon » [loi 75-633]. Les sédiments sont des « sous-produits » d'une activité (le dragage) qui vise à rétablir un libre écoulement et non pas à exploiter un matériau particulier en vue de son utilisation. Ils ne sont pas la finalité même de l'opération de dragage et sont généralement destinés à l'abandon. Pour ces raisons, les sédiments extraits sont, dans de nombreux cas, considérés comme des déchets. Le statut de déchet n'interdit pas une utilisation future ou une vente à prix onéreux. Ainsi certains laitiers de sidérurgies sont des déchets même s'ils sont ensuite utilisés pour la réalisation de routes [KRIBI 2005].

La volonté générale de donner la priorité au recyclage sur tous les autres modes de valorisation, pose le problème du passage d'une matière qui, initialement qualifiée de déchet, se transforme en matière première secondaire, sous-produit ou co-produit. Ce passage d'un état à l'autre, conduit le produit d'une réglementation très contraignante à une réglementation beaucoup plus souple. C'est pourquoi le législateur surveille de très près cette transformation. Différents critères sont à prendre en considération : caractère dangereux du produit, sa valeur marchande (positive ou négative), nécessité d'opérer un traitement préalable, mise en place de prescriptions techniques minimales ou de normes, l'intention du détenteur... La crainte est que le déchet devenu produit intermédiaire ne soit finalement abandonné comme un déchet, avant d'avoir été transformé en un produit utile [DAMIEN 2003].

De la définition de déchet, on arrive ensuite à une classification de ceux-ci :

- Les déchets ménagers et assimilés (DMA),
- Les déchets de collectivités locales,
- Les déchets industriels banals (DIB): chaque déchet est défini par un code à 6 chiffres. Un astérisque permet de distinguer les déchets classés comme dangereux. Cette liste a été actualisée par la décision de la commission européenne du 16 Janvier 2001 [Loi JOCE L 203/18], puis est passée dans le droit français par le décret du 18 Avril 2002 [Décret 2002-540]. Les sédiments de dragage y apparaissent sous les codes : 17 05 05* : boues de dragage contenant des substances dangereuses, et 17 05 06 boues de dragage autres que celles visées à la rubrique 17 05 05.
- Les déchets industriels spéciaux (DIS) : qui, « figurant en raison de leurs propriétés dangereuses sur une liste établie au Conseil d'Etat, ne peuvent pas être déposés dans des installations de stockage recevant d'autres catégories de déchets » (loi de 1975 modifiée en 1992). Ils regroupent les déchets dangereux autres que les déchets dangereux des ménages et les déchets d'activité de soins à risques infectieux [DAMIEN 2003]. Ces déchets présentent au moins une des propriétés de danger définies à l'annexe I du décret [décret 2002-540]. Ces critères, numérotés de H1 à H14, classent ces matériaux selon leurs propriétés explosibles, comburantes, nocives, toxiques, écotoxiques...

Tous ces critères ne s'appliquent pas aux sédiments de dragage. La difficulté est de définir les seuils qui permettent de classer les matériaux dragués comme dangereux ou non. Comme nous l'avons vu précédemment, la réglementation européenne peut se résumer à la

directive relative à la mise en décharge des déchets et leur classification en trois catégories : inerte, non-dangereux et dangereux. En l'absence de réglementation spécifique, les acteurs de la gestion des curages /dragages comme le port autonome de Rouen et les VNF (Voies Navigables de France) ont été amenés à développer leurs propres valeurs guides ([CLOZEL 2003] cité par [KRIBI 2005]). En ce qui concerne les sédiments portuaires, les valeurs de référence sont celles établies par le groupe de travail Geode. Ces valeurs seront détaillées dans le paragraphe « Le dragage et l'immersion ».

Les filières d'élimination

Dès lors, plusieurs options sont possibles, pour certaines, le sédiment dragué n'est pas considéré comme un déchet [KRIBI 2005] :

- Extraction de matériau de carrière : les matériaux extraits sont considérés comme des matières brutes et non pas des déchets.
- Remise en suspension : les sédiments ne sont pas considérés comme des déchets. Les dispositions sur les déchets seraient d'ailleurs inadaptées (la réglementation relative à l'immersion fait l'objet du paragraphe suivant).
- L'épandage et le régalage : les sédiments sont des déchets car ils font l'objet d'un abandon.
- L'utilisation en travaux publics, remblais : les sédiments sont des déchets toutefois, cette qualification n'interdit pas leur utilisation dans des opérations de travaux publics. Il convient alors de s'assurer que les sédiments ne présentent pas un risque inacceptable pour l'environnement.
- Dépôt ou stockage, hors décharge. Ces dépôts peuvent être terrestres, côtiers ou même insulaires. Il existe une gradation dans les mesures de confinement de ces dépôts et leur isolation du milieu extérieur. Ces mesures dépendent essentiellement de la dangerosité des sédiments et de la durée de stockage prévue. Certains de ces dépôts forment de véritables îles (cf. photo 1-3). Il est clair que ce type de filière d'élimination demande de gros investissements en termes d'espace et de suivi de la contamination.



Photo 1-3: stockages confinés aux USA : Milwaukee et Bolles (Source: <http://www.lrd.usace.army.mil>)

- La mise en décharge : une décision du conseil du 19 décembre 2002, établit des critères et des procédures d'admission des déchets dans les décharges, conformément à l'article 16 et à l'annexe II de la directive 1999/31/CE [JOCE 2003/33/CE]. Ces critères se basent sur des tests de lixiviation et de percolation. Trois catégories de déchets sont alors définies : inertes, non dangereux et dangereux. Les valeurs limites définies dans ce texte sont disponible en annexe I.

Le dragage et l'immersion

La réglementation française en matière de dragage et d'immersion s'appuie essentiellement sur l'« arrêté du 14 juin 2000 relatif aux niveaux de référence à prendre en compte lors d'une analyse de sédiments marins ou estuariens présents en milieu naturel ou portuaire », publié au Journal Officiel le 10 août 2000 [GEODE 2000]. Ce texte, en accord avec les lignes directrices OSPAR, fixe des seuils de contamination à partir desquels doit être appréciée l'incidence de l'opération sur le milieu [IFREMER 2003].

La « circulaire relative aux conditions d'utilisation du référentiel de qualité des sédiments marins ou estuariens présents en milieu naturel ou portuaire défini par arrêté interministériel du 14 juin 2000 », dont l'objet est d'explicitier auprès des services de l'Etat et de ses établissements publics les conditions d'utilisation des niveaux de référence. Elle précise que :

« Ces seuils constituent des points de repère permettant de mieux apprécier l'incidence que peut avoir l'opération projetée. Ainsi, au-dessous du niveau N1, l'impact potentiel est en principe jugé d'emblée neutre ou négligeable, les teneurs étant « normales » ou comparables au bruit de fond environnemental. Toutefois, dans certains cas exceptionnels, un approfondissement de certaines données peut s'avérer utile. Entre le niveau N1 et le niveau N2, une investigation complémentaire peut s'avérer nécessaire en fonction du projet considéré et du degré de dépassement du niveau N1. Ainsi une mesure, dépassant légèrement le niveau N1 sur seulement un ou quelques échantillons analysés, ne nécessite pas de complément sauf raison particulière (par exemple toxicité de l'élément considéré : Cd, Hg...). De façon générale, l'investigation complémentaire doit être proportionnée à l'importance de l'opération envisagée... Au-delà du niveau N2, une investigation complémentaire est généralement nécessaire car des indices notables laissent présager un impact potentiel négatif de l'opération. Il faut alors mener une étude spécifique portant sur la sensibilité du milieu aux substances concernées, avec au moins un test d'écotoxicité globale du sédiment, une évaluation de l'impact prévisible sur le milieu ».

Elle donne également des indications sur la stratégie d'échantillonnage et les paramètres à prendre en considération.

Comme l'explique C. Alzieu ([ALZIEU 1999]), en France, la stratégie retenue pour l'élaboration de ces valeurs guides est basée sur une exploitation statistique des teneurs en contaminants mesurées lors de campagnes pluriannuelles. L'examen de la distribution gauss-arithmétique permet de déterminer pour chaque contaminant la valeur dite de « bruit de fond », c'est-à-dire sans apport anthropique identifiable ([ROBBE 1989]). De façon arbitraire, les niveaux N1 et N2 ont été pris égaux respectivement à 2 et 4 fois la valeur de la médiane calculée à partir des données de cinq années de campagne de mesure, exclusion faite des valeurs extrêmes. Pour les PCB dont l'origine est totalement anthropique, il n'a pas été défini de bruit de fond, et le niveau 2 correspond à une concentration dans les sédiments garantissant la consommabilité des poissons benthiques (facteur de sécurité égal à 100). Ces valeurs pourraient en première approximation paraître laxistes puisque basées sur une estimation des niveaux actuels de contamination des sédiments et ne faisant pas intervenir d'aspect toxicologique. Les Etats-Unis ont défini pour les métaux et certains polluants organiques présents dans les sédiments, deux niveaux de toxicité : « Toxic Effect Level » (TEL), concentration à partir de laquelle des effets toxiques peuvent être observés ; « Effect Range Median » (ERM) correspondant à des niveaux d'effets subaigus. La figure 1-6, qui pour quelques métaux, compare leurs valeurs ERM et TEL avec les niveaux GEODE (N1 et N2) et

les valeurs guide européennes les plus sévères pour chacun des niveaux (E1 et E2) montre que toutes les concentrations N1 et E1 sont supérieures aux valeurs de TEL correspondantes ; les valeurs N2 et E2 sont inférieures aux ERM pour le chrome, le cadmium, le cuivre et comparables pour le mercure et le plomb ; et pour le zinc, la valeur guide N2 est supérieure à E2 et excède largement celle retenue comme ERM.

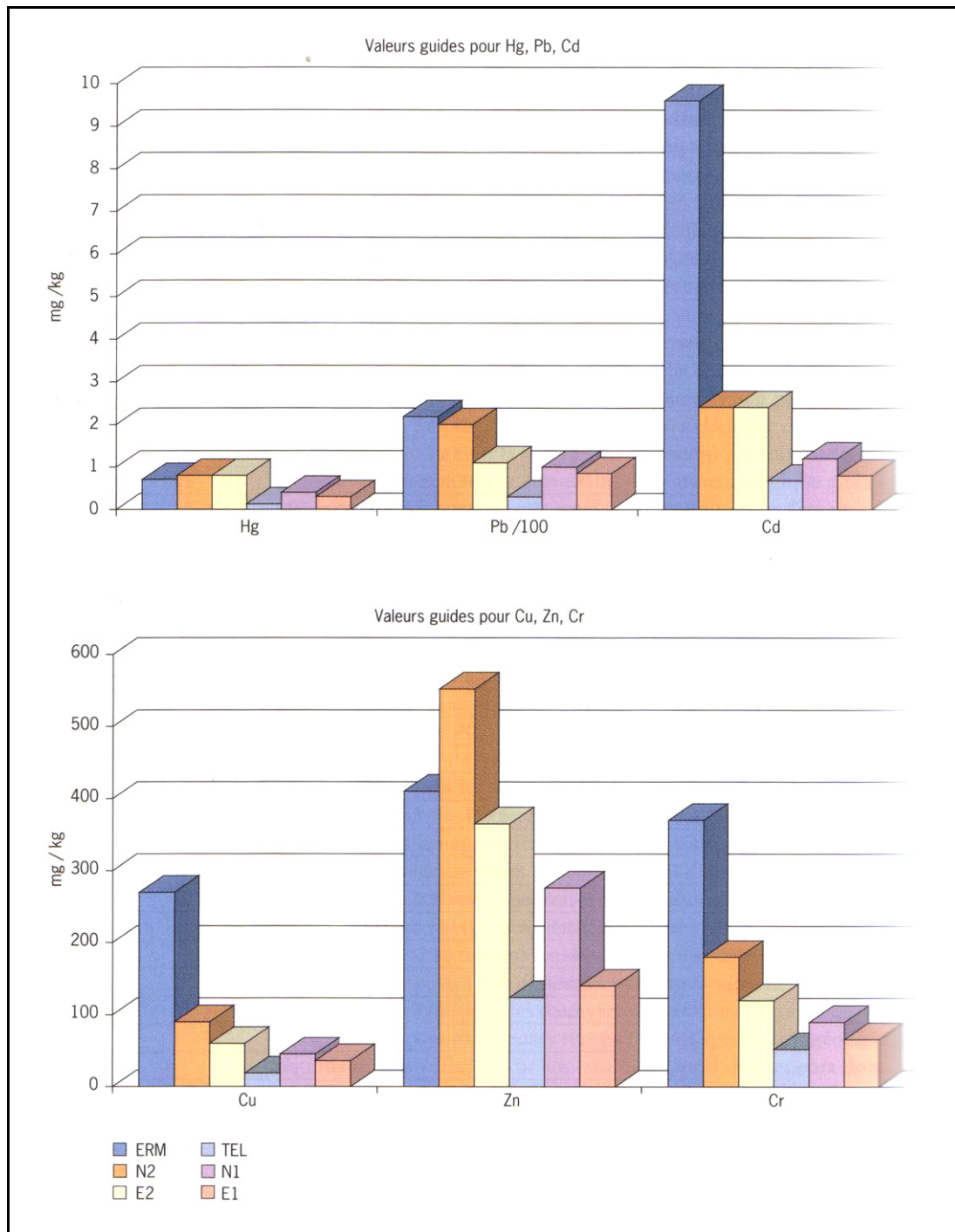


Figure 1-6: comparaison des valeurs guides Géode (N1 et N2) et européennes les plus contraignantes (E1,E2) avec les seuils d'effet toxique (TEL) et d'effet moyen (ERM). [ALZIEU 1999]

1.3.d.iv. Conclusion sur la réglementation

La réglementation tant européenne que française aborde assez peu et surtout de façon non spécifique le problème des sédiments de dragage pollués. Seuls les « niveaux Geode » donnent une définition claire de ce qu'est un sédiment pollué et un sédiment non pollué. En revanche le vide juridique est total en ce qui concerne la requalification de ces matériaux une fois traités. Le besoin d'un cadre réglementaire est évident pour permettre d'évaluer l'efficacité d'un procédé et la valorisation des matériaux traités, notamment dans le domaine du génie civil. En l'absence d'une réglementation appropriée, nous avons choisi les niveaux de référence de la directive relative à la mise en décharge des déchets [JOCE 2003/33/CE] pour évaluer le degré de contamination des sédiments avant et après traitement.

1.4. Le traitement des sédiments pollués

Les « possesseurs » de sédiments contaminés se trouvent donc face à des choix compliqués : depuis la décision de ne pas intervenir (ce qui est souvent choisi en attendant une réelle politique sur les matériaux de dragage et les techniques adéquates), jusqu'au choix de draguer, ce qui pose alors le problème du devenir des déblais et de leur éventuelle décontamination. Les solutions disponibles sont envisagées en fonction de critères :

- Réglementaires ;
- Environnementaux : la solution retenue devant être la moins pénalisante pour l'environnement et la santé humaine;
- Economiques ;
- Sociologiques : la compréhension et l'acceptation par le public de la solution retenue est de plus en plus nécessaire dans le contexte actuel de sensibilisation aux questions touchant à la protection de l'environnement.

Ainsi, lorsque les sédiments sont trop pollués pour être rejetés, immergés ou épanchés, ou que le manque d'espace ou de moyens empêche le recours aux centres de stockages confinés, les matériaux dragués peuvent faire l'objet d'un traitement (parfois précédé d'un prétraitement). Il existe de nombreuses solutions (rapidement présentées dans le paragraphe 1.4.a.) qui sont variablement usitées, et qui peuvent être listées de façon plus ou moins exhaustive ([IN VIVO 2002] [ALZIEU 1999] [HAMER 2004] [GARDNER 2004] [MULLIGAN 2001]).

Le prétraitement et le traitement des sédiments sont des technologies permettant, soit de rendre aux sédiments contaminés des teneurs en polluants acceptables pour qu'ils puissent éventuellement être réutilisés, soit simplement de réduire la quantité de matériau à mettre en décharge si aucune voie de valorisation n'a été trouvée. En général, la contamination est concentrée dans la fraction fine des sédiments et la première opération du traitement consiste à l'isoler par des techniques appropriées.

1.4.a Le prétraitement

Ces techniques ont pour objectif de conditionner le sédiment en vue de son traitement ultérieur.

Les techniques de déshydratation permettent de réduire les volumes à traiter en éliminant jusqu'à 50% de l'eau interstitielle contenue dans les sédiments qui en renferment de 50 à 90% selon la technique de dragage utilisée. Il existe différentes techniques utilisant par exemple la consolidation sous vide, les bassins de décantation, les centrifugeuses, les évaporateurs, ou encore les filtres presse et filtres bande.

Les techniques de séparation permettent de séparer les sables de fractions fines contaminées. On peut citer l'attrition, les bassins de séparation, la coagulation / floculation, le criblage, les hydrocyclones, les lits fluidisés, les séparateurs magnétiques, les vis et les méthodes électrostatique et électrodynamique.

1.4.b Les traitements biologiques

Ils consistent à utiliser la capacité de certains micro-organismes à dégrader les substances organiques et les polluants : HAP, PCB, dérivés chlorés, hydrocarbures. L'efficacité de ces méthodes dépend des conditions du milieu (température, oxygène, teneurs en nutriments) et de l'adaptation des micro-organismes à utiliser les polluants à éliminer comme substrat pour leur propre développement.

Les traitements biologiques			
In situ		Ex situ	
○ Biorémediation ○ Phytorémediation		○ Bioréacteur ○ Compostage ○ Land farming ○ Epannage sous serre	
Intérêts	Limites	Intérêts	Limites
○ Contaminants organiques ○ Solution environnementale	○ Teneur en oxygène dissous ○ Difficulté pour contrôler la réaction et les effets secondaires ○ Odeurs ○ Durée ○ Peu de connaissance sur les effets à long terme	○ Contrôle des paramètres (pH, éléments nutritifs, sels solubles) ○ Efficacité	○ Possibilités d'émissions ○ Nécessité d'instruments de contrôle et de main d'œuvre qualifiée ○ Coût

Tableau 1-3: les différents types de traitements biologiques.

Il s'agit d'intégrer des micro-organismes dans la matrice à traiter pour favoriser et accélérer les procédés biologiques de biodégradation. Ils traitent la fraction organique des polluants mais ne sont pas applicables quand la concentration en métaux lourds est forte ou si on est en présence de composés chlorés de poids moléculaires haut, pesticides, herbicides ou sels inorganiques. Par ailleurs, le problème majeur lié à cette technique est la présence d'oxygène. En effet, afin que le procédé soit efficace et compétitif en termes de durée, un apport en oxygène est souvent nécessaire. Là aussi, une étude préalable est indispensable afin de mesurer, entre autre, les effets sur l'environnement. Le tableau 1-3 résume les différents types de traitements, leurs avantages et leurs inconvénients.

1.4.c Traitement Physico-chimique

Ce type de traitement s'appuie sur des interactions physico-chimiques (adsorption/désorption, oxydation/réduction, échange ionique) pour détruire, transformer ou immobiliser les contaminants.

Le tableau 1-4 synthétise les différents types de procédés physico-chimiques.

Les procédés physico-chimiques	
Avantages	Inconvénients et limites
Extraction	
○ Traite différents types de contaminants ○ Pas de problème d'émissions de gaz dans l'atmosphère	○ Nécessité de récupérer et traiter les solutions usées de lavage ou d'extraction
Acide	
○ Extraction des métaux lourds	○ Coûteux ○ Peu recommandée si grande teneur en contaminants organiques
Extraction sous vide	
○ Procédé d'extraction naturel	○ Coûteux
Lessivage	
○ Sédiments contaminés par des organiques ○ Sédiments à grains fins ○ Contrôle des émissions atmosphériques	○ Odeur ○ Coûteux ○ Lent ○ Lourd à mettre en œuvre
Déchloration	
○ PCB et autres contaminants chlorés	○ Nécessité de contrôles ○ Limité par la présence d'argiles ○ Ne traite pas les inorganiques
Flottation	
○ Technologie tirée de l'industrie minière ○ Concentre des contaminants inorganiques (cuivre, zinc...) et des organiques (HAP, PCB...) ○ Granulométrie de 0.2 à 0.005 mm ○ Faibles besoins en énergie	○ Agent de conditionnement parfois nécessaire ○ Dépend de la granulométrie, peu efficace pour les argiles
Complexant	
○ Contaminants inorganiques	○ Destruction du milieu ○ Coût
Oxydation/réduction	
○ Procédé d'extraction naturel	○ Coûteux

Tableau 1-4: les procédés de traitement physico-chimiques

1.4.d Les techniques d'inertage

L'objectif de ces techniques de traitement est de fixer les contaminants dans la matière afin qu'ils ne soient plus mobiles. Les produits traités sont alors envoyés en décharge ou revalorisés en matériaux de construction (selon les réglementations en vigueur). Le contaminant (organique ou inorganique) n'est pas détruit, il est donc nécessaire d'effectuer des études à long terme afin d'appréhender les risques de ce type de stabilisation. Le tableau 1-5 présente ces différentes techniques.

Les techniques d'inertage			
Immobilisation		Inertage thermique	
L'immobilisation consiste à piéger les contaminants dans des matrices solides qui empêchent leur libération dans l'environnement extérieur par lessivage ou érosion. Elle peut être réalisée par : ○ Solidification et stabilisation : par ajout de liant minérale ou organique qui joue le rôle de durcisseur ○ Vitrification : elle consiste à fondre les fractions argileuses contaminées à température supérieure à 1250°C et à les refroidir rapidement : le refroidissement lent donne un solide cristallin non lessivable.		En soumettant les sédiments à des températures suffisamment élevées pendant quelques dizaines de minutes, les métaux volatiles (As, Cd, Hg) et les substances organiques peuvent être éliminées par volatilisation, combustion ou pyrolyse. Parmi les nombreuses techniques disponibles on peut citer : ○ Désorption thermique ○ Incinération ○ Pyrolyse ○ Réduction thermique ○ Oxydation humide ○ Lit fluidisé ○ Bain sur sels fondus	
Intérêts	Limites	Intérêts	Limites
○ Métaux lourds et hydrocarbures ○ Revalorisation possible : comme granulat pour la vitrification, et comme matériau de remplissage pour la solidification/stabilisation	○ Coût (surtout pour la vitrification)	○ Possibilité de revalorisation des produits contaminés	○ coûteuse en énergie

Tableau 1-5: les techniques d'inertage.

1.4.e Conclusion sur les procédés de traitement

Devant la diminution des espaces disponibles pour le stockage et la méfiance grandissante du public face à ce type d'alternatives, les acteurs de la gestion des sédiments pollués commencent à se tourner vers le traitement. Cependant, s'il existe beaucoup de techniques disponibles, peu ont pu être transposées à grande échelle ([MULLIGAN 2001]) en raison de limitations techniques et économiques : les procédés de lavage ne s'appliquent qu'aux sables et gravillons ; les traitements de stabilisation/solidification nécessitent un suivi rigoureux car le procédé de solidification est réversible et l'efficacité du procédé est réduite en présence de matières organiques ; la vitrification est efficace mais très coûteuse ; les traitements thermiques sont chers et ne s'adressent qu'aux métaux lourds très volatils (comme le mercure) ; les procédés biologiques sont potentiellement économiques mais demandent de l'espace, du temps et un suivi rigoureux. Il existe donc une demande importante pour développer des techniques efficaces et financièrement intéressantes.

C'est dans ce contexte que l'entreprise SOLVAY a développé un procédé de traitement des sédiments pollués baptisé NOVOSOL[®] qui va maintenant être présenté.

1.5. Le procédé Novosol[®]

1.5.a Principe du procédé

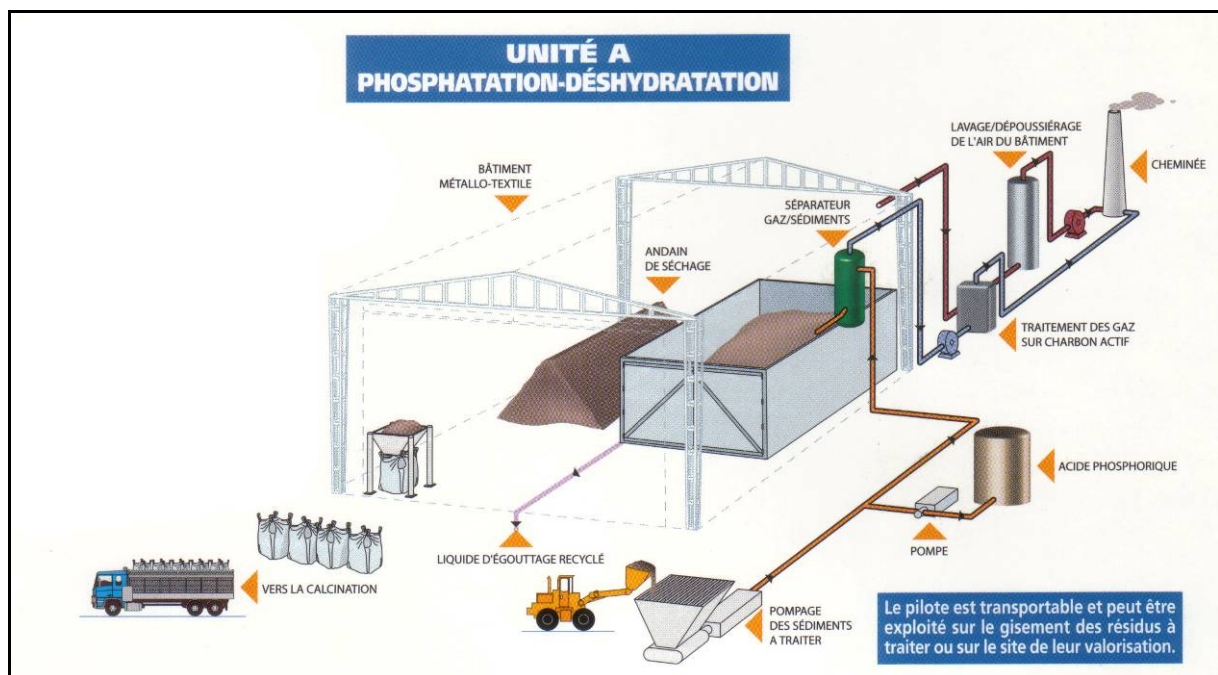
Le procédé se divise en deux unités de traitement (cf. figure 1-7) et trois étapes.

La première caractéristique du pilote de démonstration semi industriel est d'être mobile. Ce sera également le cas des unités industrielles. Le but est de pouvoir amener l'unité de traitement au plus près de la zone à traiter (canal, rivière, port, ou n'importe quel site industriel contaminé) afin de réduire les coûts de transport des matériaux bruts.

La première étape du traitement, l'étape de « phosphatation », est réalisée par l'unité A. Le sédiment brut qui vient d'être dragué et dont la teneur en eau approche les 50%, est pompé et mélangé à 2 à 3.5% d'acide phosphorique H_3PO_4 dans un réacteur tubulaire. Cette étape permet la fixation des métaux lourds. En effet, en présence du calcium (Ca) présent naturellement dans les sédiments, l'acide phosphorique permet l'apparition de phases cristallines de type phosphates apatiques qui ont la particularité de piéger les métaux lourds. Le but du procédé n'est pas d'éliminer les métaux lourds mais d'empêcher la contamination de l'environnement, notamment par lixiviation. Une étude bibliographique sur l'utilisation de l'acide phosphorique et des apatites pour le traitement de la contamination par métaux lourds est présentée dans le chapitre 1.5.b. Les résultats de tests environnementaux visant à évaluer l'efficacité du traitement feront l'objet du chapitre 1.5.d.

Après phosphatation, les sédiments sont stockés sur un géotextile drainant durant 24h, puis disposés en andains de séchage régulièrement homogénéisés. Cette étape permet la réduction de la teneur en eau des sédiments phosphatés (jusqu'à 35-40% de siccité) et la maturation de ceux-ci (croissance des apatites et piégeage des métaux lourds). Le phénomène de moussage qui se produit lors de l'ajout d'acide phosphorique accélère le processus de séchage (jusqu'à 50%). Ceci avantage le procédé Novosol[®] par rapport à ses concurrents. En effet le séchage des sédiments est généralement demandeur de beaucoup d'énergie ou de temps.

Durant ces deux premières phases, un grand soin est apporté à la collecte des gaz émis (CO_2 et H_2S essentiellement) et de l'eau d'égouttage. Cette dernière est réintroduite dans le prochain arrivage de sédiments bruts. Les gaz sont traités sur charbon actif. Le charbon actif est obtenu après plusieurs opérations (pyrolyse et oxydation ménagée) qui permettent de le rendre plus poreux. La structure poreuse permet d'augmenter notablement la surface d'échange avec l'eau. La très grande porosité du charbon actif, lui confère un grand pouvoir d'absorption. Ce processus est utilisé pour fixer les substances impossibles à éliminer par un traitement classique (matière organique ou métaux lourds). Enfin, l'air est lavé et dépoussiéré.



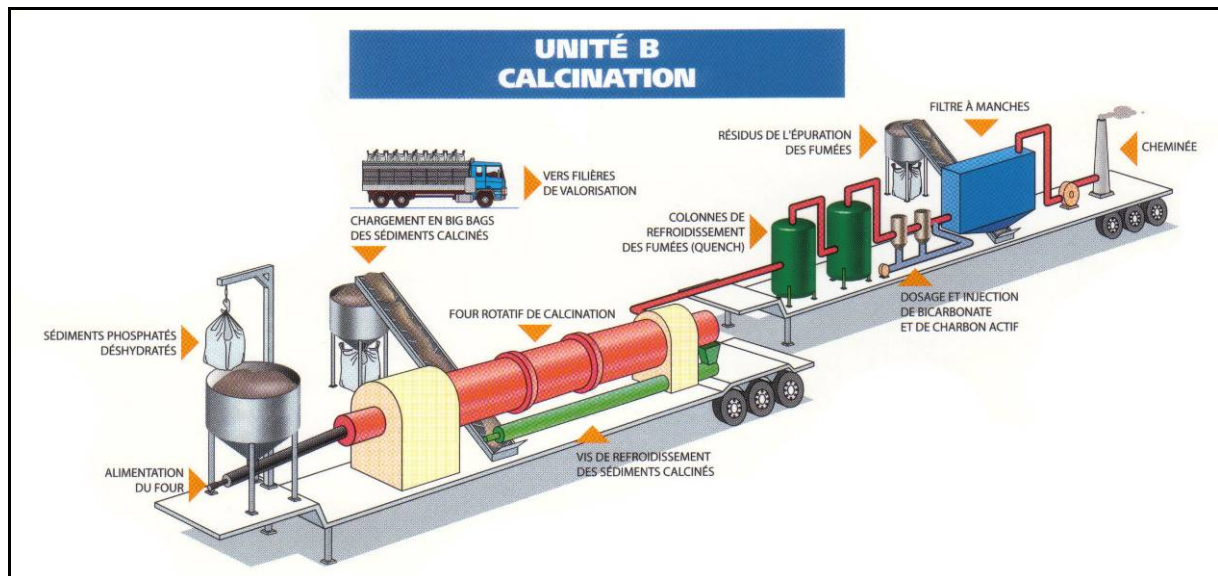


Figure 1-7: Pilote mobile Novosol[®] (Unités A et B) pour le traitement des sédiments pollués.

Pour la dernière étape, les sédiments phosphatés sont conditionnés en « big bags » et acheminés jusqu'à l'unité B. Il s'agit d'une calcination en four tournant (température $\geq 650^{\circ}\text{C}$) qui permet une élimination des composés organiques. Ici aussi les gaz produit par la combustion sont récupérés et traités grâce au procédé NEUTREC[®]. Ce procédé, également mis au point par Solvay, est un procédé d'épuration au bicarbonate de sodium BICAR[®], des fumées acides issues des incinérateurs. Les acides sont neutralisés par l'activation thermique du bicarbonate de sodium. La transformation du bicarbonate de sodium en carbonate activé confère au procédé NEUTREC[®] d'excellentes performances de neutralisation des acides (acide chlorhydrique, dioxyde de soufre, acide fluorhydrique ...) et d'adsorption des métaux lourds et des dioxines et furannes. Ce procédé permet de respecter aisément les limites d'émission les plus sévères, avec une consommation de réactif très faible. Enfin un filtre cyclonique permet la récupération des ultra-fines à la sortie du four.

Cette calcination permet également d'achever le séchage des sédiments traités en atteignant un taux de siccité supérieur à 95%. D'autre part, il en résulte une stabilisation des phosphates métalliques néoformés lors de la phosphatation et certains phénomènes (comme le frittage par exemple) vont donner au matériau traité ses caractéristiques. La figure 1-8 schématise l'ensemble du procédé.

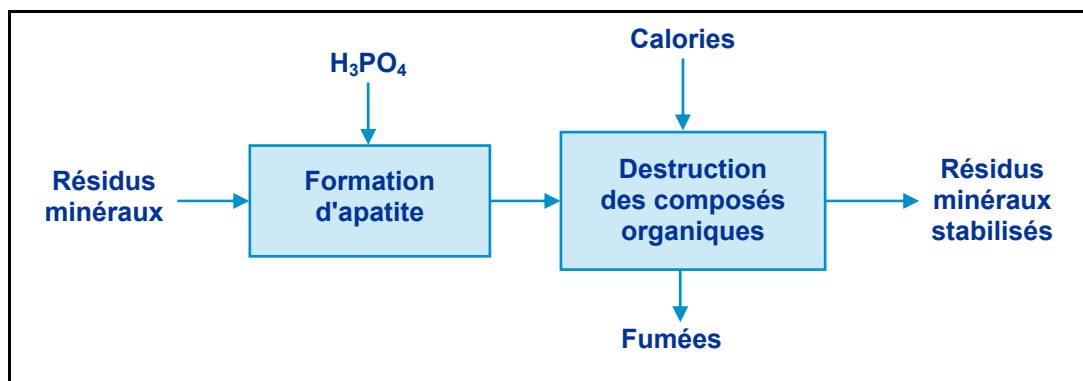


Figure 1-8: synoptique du traitement Novosol[®]

A l'issu de ce traitement, le matériau est inerté et prêt à être valorisé. L'efficacité de la fixation des métaux lourds est liée aux propriétés des apatites. Cette capacité à fixer durablement les métaux lourds a été largement étudiée par le passé.

1.5.b Bibliographie sur l'utilisation de l'apatite

Les apatites constituent une large famille de composés minéraux cristallisant généralement dans le système hexagonal ($P 6_3/m$) et de formule générale $M_{10\pm x}(XO_4)_6 Y_{2\pm y}$, où M est un cation et Y un anion, les coefficients x et y sont dépendants de l'état d'oxydation des éléments M, X et Y.

Une rapide recherche bibliographique permet d'identifier de nombreux domaines d'utilisations possibles du matériau « apatite » :

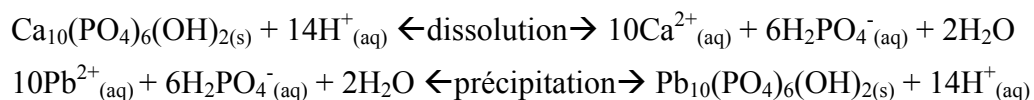
- Chimie et agronomie : engrais chimiques et chromatographie ;
- Médecine et biomatériaux : matériaux de comblement osseux ou revêtement d'implants dentaires ;
- Matériaux pour l'optique : industrie de la technologie, lampes fluorescentes, composants d'écrans de télévision en couleur et matériau laser ;
- Industrie nucléaire : matrices de confinement des éléments radioactifs et des produits de fission ;
- Gemmologie. ([EL OUENZERFI 2004]).

Les apatites naturelles les plus courantes sont les phosphates de calcium : $Ca_{10}(PO_4)_6(OH, F, Cl)_2$, la forme apatique la plus connue est la fluoroapatite de formule idéale $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$. Lorsque les ions fluor sont échangés par les ions OH^- , on obtient l'hydroxylapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. ([KRIBI 2005]).

Du fait de la faible solubilité des minéraux de phosphates de type apatique, et de leur grande stabilité géochimique, sur un large domaine de pH, la stabilisation des métaux par des phosphates est de plus en plus étudiée. Les métaux piégés dans la structure cristalline ne peuvent être libérés que par destruction du réseau cristallin ([HAGUENAUER 1995] cité par [KRIBI 2005]).

L'interaction entre les phosphates apatiques et les métaux lourds a été largement étudiée. Le plomb en particulier, a été étudié dès 1973 par Nriagu [NRIAGU 1973], en raison de son affinité particulière pour les phosphates. Les pyromorphites ($Pb_5(PO_4)_3Cl$) sont les formes les plus stables que peut prendre le plomb dans le sol, et ce, pour une très large gamme de conditions environnementales ([NRIAGU 1973, 1974, 1984] ; [LINDSAY, 1979] cités par [HETTIARACHCHI 2001]). L'utilisation d'apatites ou de diverses sources de phosphates pour traiter des sols pollués par du plomb a donc été envisagée et largement documentée ([MA 1993]; [YANG 2005]; [CHEN 2005]; [LAPERCHE 1996]; [HETTIARACHCHI 2001]).

Le mécanisme de fixation du plomb est le suivant ([LAPERCHE 1996]):



Ces deux réactions vont jusqu'à leur terme si aucun autre métal ne rentre en compétition. Des études ont montré l'influence de certains ions sur les mécanismes de fixation ([MA 1994 -a, -b]). Cette méthode de fixation des métaux lourds a été élargie à différents métaux tels que le zinc, le cadmium, le cuivre et bien sûr le plomb ([SAXENA

2005], [BOISSON 1999] ; [PRASAD 2000] ; [WANG 2001] ; [THEODORATOS 2002]). Selon les conditions expérimentales de ces études, le type de matériau à traiter et la nature de la source de phosphate, l'efficacité de la fixation des métaux lourds était variable. Ainsi l'étude de Wang et al [WANG 2001] a montré une fixation supérieure à 95% pour Pb, Cu, Cd et Zn (jusqu'à 99% pour le plomb) mais seulement 65% pour le Nickel. L'étude de Prasad et al. ([PRASAD 2000]) a montré l'influence de la concentration en métaux lourds et de la quantité de substrat sur le pourcentage d'atténuation du Plomb (de 47 à 99.9%), du Cuivre (de 48.50 à 99.9%) et du zinc (de 25 à 99.6%).

Enfin l'utilisation de cette méthode de traitement s'est étendue des sols contaminés aux cendres d'incinération d'ordures ménagères, aux cendres volantes, ([DERIE 1996]; [PIANTONE 2003] ; [BOURNONVILLE 2004]; [NZIHO 2002]; [GEYSEN 2004]; [EIGHMY 1997, 1998]; [CRANNELL 2000]) et aux sédiments contaminés [SEAMAN 2001].

1.5.c L'expérience de Revasol®.

En 1992 l'entreprise Solvay a développé le procédé REVASOL® de traitement des métaux lourds dans les cendres volantes d'incinération d'ordures ménagères. Ce procédé répondait au besoin de diminuer la quantité de déchets ultimes à stocker en centre d'enfouissement technique (CET) de classe 1, en valorisant l'essentiel. La thèse de B. Bournonville [BOURNONVILLE 2002] détaille le procédé, et l'étude de valorisation est présentée dans la thèse de J.E. Aubert [AUBERT 2002]. Ce procédé consiste en quatre étapes successives [KRIBI 2005]:

- Le lavage des cendres volantes avec une eau alcaline de façon à éliminer les sels solubles (chlorure et sulfate),
- La filtration afin de récupérer ces sels (ensuite valorisés en soudière),
- La phosphatation par ajout d'acide phosphorique afin de former les phosphates calciques, principaux acteurs de la fixation des métaux lourds. Les cendres sont ensuite séchées à une température de 300°C.
- La calcination sous atmosphère oxydante à des températures comprises entre 600 et 800°C. Cette étape permet de détruire les imbrûlés potentiels et la matière organique sans favoriser la volatilisation des métaux lourds. Elle permet également une cristallisation, voire un frittage des produits de la réaction de phosphatation.

Ce procédé a finalement abouti à la construction d'une route de démonstration à Dombasles, dans l'Est de la France (cf. photo 1-4). La couche de fondation de cette route est constituée, pour partie, de cendres traitées par le procédé Revasol®. Sous la route, un réseau de drains permet de récolter les percolats issus des eaux de pluie afin de suivre les éventuels rejets de métaux lourds.



Photo 1-4: les différentes étapes de la construction de la route de démonstration du procédé Revasol® à Dombasles.

C'est fort de cette expérience que l'entreprise Solvay a décidé d'appliquer le procédé à d'autres types de déchets comme les sols, les résidus de broyage automobiles et les sédiments de dragage. Des adaptations ont bien sûr été nécessaires pour adapter le procédé à la nature de ces nouveaux matériaux. Le procédé Novosol® présenté précédemment en est l'aboutissement.

1.5.d Résultats environnementaux du procédé Novosol®

L'efficacité du traitement a été évaluée par des tests de lixiviation et des mesures de concentration totale. Le tableau 1-6 présente les résultats de ces essais réalisés par un organisme indépendant (le « Consortium Venise Recherche »), sur des sédiments traités avec l'unité pilote industriel A construite en Belgique. Nos propres résultats seront présentés dans le chapitre suivant consacré à la caractérisation des sédiments.

Ces résultats font clairement ressortir le principe du procédé : fixer la pollution inorganique dans une matrice stable et éliminer les polluants inorganiques.

La composition totale indique la teneur en polluants lixiviables ou non. Depuis le sédiment brut, en passant par le sédiment phosphaté jusqu'au sédiment traité, on note une légère augmentation des teneurs totales en métaux lourds. Ceci est dû à la réduction de volume du matériau au cours du traitement et donc à la concentration des polluants dans un volume plus restreint. Seul le mercure, beaucoup plus volatile, est éliminé durant la phase de calcination et récolté par les dispositifs de traitement des fumées. La teneur totale en polluants organiques est très largement réduite après la phase de calcination.

		Sédiments bruts		Sédiments phosphatés et séchés		Sédiments phosphatés, séchés et calcinés	
		Composition (mg/kg)	Lixiviation 0,5 M ac. acétique 24h (mg/l)	Composition (mg/kg)	Lixiviation 0,5 M ac. acétique 24h (mg/l)	Composition (mg/kg)	Lixiviation 0,5 M ac. acétique 24h (mg/l)
Polluants inorganiques (métaux lourds)	Arsenic	315	2	372	0.09	479	0.1
	Cadmium	53	0.16	38.1	0.4	45.5	<0.004
	Mercure	11	0.005	10.8	0.01	0.5	<0.001
	Plomb	1216	1.05	1278	0.05	1586	<0.02
	Cuivre	1774	0.021	1637	0.05	1952	<0.01
	Zinc	6997	98.6	7201	58.5	8912	0.06
Polluants organiques	Total HAP	4394		1463.5		0.0641	
	Matières organiques	971	<1	940	<0.5	<10	<0.5

Tableau 1-6: résultats de test environnementaux de l'unité pilote industriel A construite en Belgique. Tests réalisés par le « Venise Consortium Research » (Source: plaquette de présentation du procédé Novosol®: "Le pilote Novosol® de traitement des résidus contaminés », Baron Communication Novembre 2003).

Le test de lixiviation correspond à la norme américaine TCLP, qui consiste à exposer durant 24h un échantillon solide de granulométrie inférieure à 2mm à une solution d'acide acétique (concentration 0.5 molaire), avec un rapport Liquide/Solide égal à 20. Ce test permet d'estimer la fraction de polluants susceptibles d'être relarguée dans l'environnement lorsque le matériau sera soumis à des eaux de ruissèlement et plus particulièrement à des pluies acides. Il ressort de ces résultats que le procédé réduit de façon significative le relargage de polluants. On notera également que l'étape de calcination est importante pour garantir l'efficacité du traitement. Par exemple, la fraction lixiviable de cadmium augmente après phosphatation, mais devient négligeable après calcination. Ceci s'explique par l'acidification du milieu dû à l'ajout d'acide phosphorique qui favorise la mobilité des polluants.

Au regard de son faible relargage en polluants, le produit est considéré comme inerté et donc prêt à être valorisé.

1.6. La valorisation des sédiments traités

Ce qui fait du procédé Novosol® un procédé efficace est sa capacité à fixer durablement les métaux lourds, à éliminer les contaminants organiques, mais également son aptitude à produire des matériaux recyclables. Certains procédés de traitement parviennent à une remédiation efficace du problème environnemental mais, une fois traité, le matériau n'a pour seul avenir qu'une mise en décharge dont le montant se rajoute à un coût de traitement déjà rédhibitoire.

L'objectif de l'étude présentée dans ce mémoire peut, dans une certaine mesure, se résumer à évaluer le caractère valorisable des sédiments traités. Pour cela il fallait commencer par se poser la question de savoir où les valoriser. Puisque cette question apparaît avant même le début de l'étude expérimentale, elle ne peut s'appuyer que sur des critères d'ordre économique et de marché.

1.6.a Où valoriser ?

Ce travail de thèse s'adresse aux sédiments marins, c'est-à-dire principalement dragués en milieu portuaire. La mobilité des unités de traitement du procédé autorise le traitement in situ (à quai) des sédiments dragués, évitant le coût de transport de matériaux constitués pour 50% d'eau. Une fois le matériau traité, et pour rester rentables, les voies de valorisation se doivent d'être géographiquement proche du lieu de traitement. De plus, la forte teneur en chlorure des sédiments traités, les disqualifie pour de nombreuses applications « terrestres ». Il nous semblait donc important de trouver des voies de valorisation à l'intérieur même des ports susceptibles de recourir à ce procédé de traitement.

1.6.b Comment valoriser ?

Il existe de nombreuses voies de valorisation imaginables. Matériau de remplissage, de remblaiement, couche d'assise de chaussées, béton, brique. Il apparaît rapidement que la voie de valorisation béton est celle qui offre le plus de variantes possibles. Ne sachant pas quelles « performances » attendre du matériau valorisé, il était important d'avoir une grande liberté d'action. Le béton offre cette liberté : choix des quantités à substituer, du type de matériau à substituer (le liant, le sable ou les granulats), de la granulométrie, du type et de la quantité de liant à utiliser, des conditions de cures, des conditions d'utilisation. En fonction des résultats des études de valorisation nous disposons d'une large palette de paramètres sur lesquels jouer pour parvenir à l'obtention d'un matériau valorisable.

1.6.c Sous quelle forme ?

Le béton choisi, il restait à déterminer le rôle qu'allaient y jouer les sédiments. En raison des importantes quantités mises en jeu (les volumes à traiter se comptent en millions de m³) il fallait opter pour des volumes substitués conséquents. La substitution des granulats ou du sable offre cette possibilité. En revanche, une utilisation comme substitut au ciment ou comme addition minérale (recherche d'un effet « filler » par exemple), ne représentent qu'un faible pourcentage de la masse de ciment et donc des quantités valorisables assez faibles.

D'autre part, cette voie de valorisation permettrait de répondre à un autre problème économique-environnemental actuel : l'appauvrissement des ressources en granulats naturels. Ce manque a permis le développement de l'emploi de granulats recyclés. Ces granulats sont généralement issus du recyclage des produits de démolition et ne représentent que 0.75% du marché français (rapport granulats recyclés / granulats naturels). Cependant de nombreuses études sur le sujet ont montré que l'emploi de grandes quantités de ce type de matériaux (jusqu'à 30% de substitution des granulats naturels) ne posait pas de problème particulier. Cette voie de valorisation est donc appelée à se développer. Il reste toutefois des limitations d'ordre technique (manque de connaissances sur le comportement à long terme notamment) et réglementaires (très stricts, ces règlements disqualifient un grand nombre de matériaux susceptibles d'être valorisables).

Plus généralement, faire de la valorisation des matériaux traités la réponse à la problématique générale des sédiments contaminés, nécessite l'implication de tous les acteurs de la question :

- Pour la société, il importe de bien quantifier ce que lui coûtent les solutions autres que le recyclage, comme la mise en décharge ;

- Les maîtres d'ouvrage doivent avoir, dans l'état actuel du marché des matériaux de construction en France, une politique volontariste si nous voulons voir l'emploi des granulats recyclés dans le béton se développer ;
- L'apport du chercheur dans ce développement se situe dans la quantification des risques pris par l'emploi de ces matériaux de substitution et dans la recherche de solutions techniques permettant de produire des bétons de caractéristiques acceptables surtout en termes de durabilité.

1.7. Conclusion

L'encombrement des ports et des chenaux d'accès par les sédiments est devenu un enjeu économique et environnemental majeur. Les quantités mises en jeu sont très importantes (3.5 millions de m³ sont dragués tous les ans dans le seul port autonome de Dunkerque et le réseau européen de recherche sur les sédiments (Sednet) estime la quantité de matériaux dragués en Europe à 200 millions de m³ par an [SEDNET 2004]). Le passif industriel de ces sites mais également leur exploitation actuelle a conduit à des teneurs en polluants tant organiques qu'inorganiques élevées. Leur rejet en mer, méthode traditionnelle d'élimination, représente aujourd'hui une réelle menace pour la flore et la faune marine mais également pour l'homme et est sévèrement réglementée aussi bien au niveau national qu'international.

Ces nouvelles contraintes ont fait naître des besoins :

- Législatifs pour répondre à des questions telles que: Quand un sédiment est-il considéré comme contaminé ? Quel peut être son devenir ? Est-ce toujours un déchet après traitement et sous quelles conditions ? Nous avons pu voir qu'il existe un grand vide juridique en la matière. Ceci pose de nombreux problèmes aux acteurs du domaine. Dans ce travail de thèse, le manque d'outils appropriés nous a conduit à nous baser sur les valeurs de références fixées par la directive européenne liée à la mise en décharge des déchets [JOCE 2003/33/CE], alors que les sédiments traités par Novosol[®] ne sont pas destinés à être mis en décharge mais à être valorisés.
- Technologiques : Existe-t-il des procédés susceptibles de remédier à moindre coût à ce problème ? Nous avons présenté les traitements les plus utilisés et les voies de stockages habituellement choisies pour contrôler à long terme l'éventuelle contamination du milieu environnant. Comme cela est précisé dans certaines études, ces centres de stockage sont coûteux et mal perçus du public et le prix des traitements disponibles est souvent prohibitif.

C'est dans ce contexte qu'a été développé le procédé de traitement Novosol[®]. Ce traitement est basé sur l'immobilisation des métaux lourds dans une matrice minérale géochimiquement stable, et sur l'élimination thermique des matières organiques. L'étude bibliographique a souligné la fiabilité, éprouvée par de nombreuses études, de ce mode de fixation des métaux lourds.

Ce procédé est économiquement intéressant mais la valorisation du produit traité permettrait de répondre à la diminution des ressources en granulats naturel et d'éviter le stockage en décharge : ceci accroîtrait l'intérêt économique et environnemental du procédé.

Nous avons choisi d'étudier la valorisation dans les bétons et plus généralement, dans les matériaux à matrice cimentaire. L'étude de valorisation doit répondre à plusieurs critères essentiels pour envisager un usage de ces nouveaux matériaux :

- La voie de valorisation choisie doit être géographiquement proche du lieu d'extraction pour que le bénéfice économique lié à l'utilisation de granulats de substitution par rapport à des granulats naturels ne soit pas annulé par le coût de transport ;
- Que ce bénéfice ne soit pas non plus annulé par l'ajout d'adjuvants pour améliorer la médiocre qualité du matériau obtenu.

S'agissant d'un matériau nouveau par bien des aspects, il était nécessaire de le caractériser avant de procéder à son introduction dans un matériau à matrice cimentaire. Cette étude de caractérisation fait l'objet du second chapitre.

Chapitre II

Caractérisation des sédiments pollués et inertés

2. Caractérisation des sédiments pollués et inertés

2.1. Origine des sédiments étudiés

Les sédiments utilisés dans cette étude ont été prélevés dans les bassins du port autonome de Dunkerque dans le Nord de la France. Le port de Dunkerque en quelques chiffres, c'est un trafic 2004 de 51 millions de tonnes, le premier port d'importation des minerais et charbon, le premier port français pour le trafic de fruits et pour les trafics hors produits pétroliers, le second port pour les échanges avec la Grande-Bretagne (7 000 navires sont entrés au port au cours de l'année 2004) et 17 kilomètres de rivage, en front de mer et sans estuaire. Ces chiffres sont tirés du site Internet du port autonome de Dunkerque, consulté en Décembre 2005 (www.portdedunkerque.fr).

Le port se compose de deux parties : le port Est et le port Ouest. (cf. photo 2-1 et 2-2). Le port Est reçoit des marchandises aussi variées que des produits pétroliers et chimiques, du gaz, des produits alimentaires en vrac. Il dessert également la sidérurgie locale (trafic 2004 : record de 13,9 millions de tonnes), et possède de nombreux quais pour vrac divers importés ou exportés (chaux, coke, ferrailles, minéraux...), et équipements céréaliers. Enfin, 16 kilomètres de quais sont dédiés aux lignes régulières conventionnelles ou semi-conteneurisées, la navigation au tramping, les terminaux spécialisés (sucre, sable, aciers, céréales, ciments...). Le port Ouest permet la réception de pétrole brut pour navires jusqu'à 300 000 tonnes à pleine charge, il est doté de terminaux pour minerais et charbons, accessible

aux navires jusqu'à 180 000 tonnes, et divers terminaux à conteneurs pour services océaniques et feeder et terminaux rouliers équipés de passerelles pour les navires transbordeurs desservant notamment la Grande Bretagne.



Photo 2-1: Le port Est de Dunkerque



Photo 2-2: Le port Ouest de Dunkerque

Les sédiments qui font l'objet de cette étude ont été dragués plus spécifiquement dans l'avant port Est au niveau des bassins de réparation, au pied du « Dock flottant Sud » (DFS). La stagnation des eaux à cet endroit, due à une situation très protégée, favorise l'accumulation de matériaux très fins, donc prédisposés à fixer plus facilement la pollution. D'autre part l'activité portuaire à cet endroit, puisqu'il s'agit d'un bassin de réparation, favorise la contamination : fuites de fioul de navires endommagés, dépôt d'écailles de peinture dus à la rénovation des coques, nettoyage des cales ayant contenus des matériaux potentiellement chargés en polluants...

2.2. Caractéristiques des sédiments bruts

Le sédiment est une matrice relativement hétérogène constitué d'eau, de matériaux inorganiques et organiques et de composés anthropiques ([BONNET 2000]). Le sédiment peut être décrit par sa composition (minéralogie) et sa structure (taille des particules).

2.2.a Tamisage

La structure se détermine par tamisage par voie humide afin de décoller les particules les plus fines des plus grosses ou par granulométrie laser. On peut ainsi séparer le sédiment en trois catégories : la fraction argileuse ($< 2\mu\text{m}$), la fraction limoneuse (ou silteuse) (de 2 à $63\mu\text{m}$) et la fraction sableuse ($> 63\mu\text{m}$). On peut alors classer le sédiment selon leur teneur en chacune de ces trois fractions, au moyen, par exemple d'un diagramme triangulaire (cf. figure 2-1).

Les résultats obtenus sur les sédiments bruts « DFS » font apparaître une fraction argileuse représentant 5% du sédiment, la fraction limoneuse en représente 59% et la fraction sableuse 36%. Ceci classe ce sédiment dans la catégorie : limon légèrement sableux. En comparant ceci avec d'autres points de prélèvement à l'intérieur du port de Dunkerque ou à des sédiments d'autres origines trouvés dans diverses études on note la grande variabilité de ces résultats. Le tableau 2-1 indique les granulométries de divers sédiments marins.

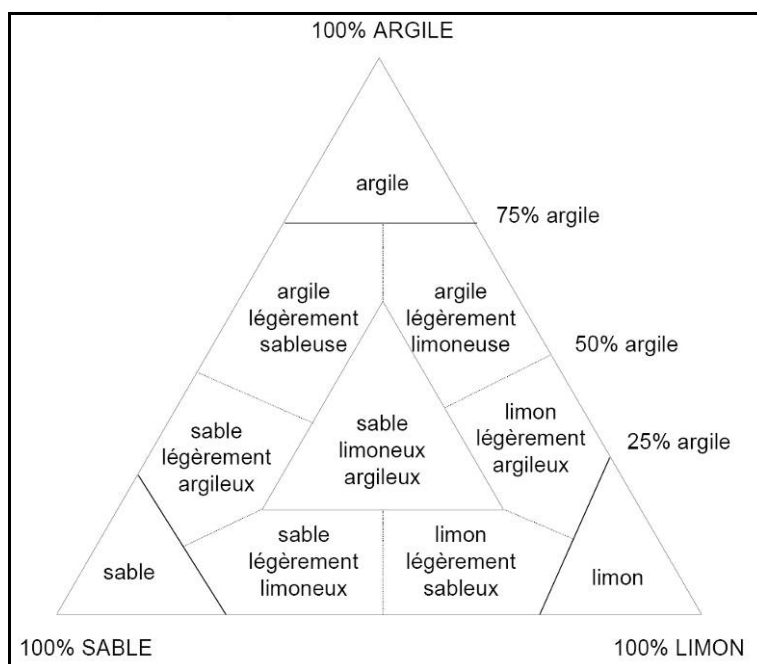


Figure 2-1: Diagramme triangulaire de classification des sédiments en fonction de leur texture ([BONNET 2000])

	Origine du sédiment	Sable ($>63\mu\text{m}$) (%)	Limon (de 2 à $63\mu\text{m}$) (%)	Argile ($<2\mu\text{m}$) (%)
	Dock flottant sud	36	59	5
[MAROT 1997]	Estuaire de la Loire et de la Seine	10	90	
[MAROT 1997]	Port de Hambourg	50	50	
[EL AMRANI 2003]	Port de Gravelines	4.58-5.1	79.65-81.59	11.98-12.88
[GOUTIERRE 1987]	Sédiments du Havre	13	61	26
[BOUTOUIL 1998]	Sédiments du Havre	4.80-7.08	83.61-84.90	9.31-10.30
Port de Dunkerque (données REPOM de 1997 à 2004).	Cercle d'évitage avant Port Est	9.8-35	65-90.2	
	Bassin maritime Quai Usinor	24.72-98.41	1.59-75.28	
	Avant Port Ouest cercle d'évitage	3.9-23.6	76.4-96.1	
	Avant Port Est chenal Trystam	12.9-85.04	14.96-87.1	

Tableau 2-1: répartition granulométrique de différents sédiments marins.

2.2.b Fluorescence X, ICP et DRX

La connaissance de la composition chimique et minéralogique des sédiments traités est importante afin de comprendre les interactions entre ceux-ci et une matrice cimentaire par exemple, dans l'hypothèse d'une valorisation sous forme de béton. D'autre part l'étude des sédiments avant et après traitement permet d'observer la nature des changements dus au traitement et peut être prévoir la faisabilité de la valorisation à partir d'une étude minéralogique sur sédiment brut.

Les différentes méthodes qui ont été utilisées sont complémentaires et permettent de déterminer la composition minéralogique des sédiments. La fluorescence X et l'ICP vont donner les répartitions totales, massiques ou atomiques des différents atomes et permettre, éventuellement, d'évaluer la composition chimique du sédiment. La DRX (diffraction aux rayons X) fait directement ressortir la nature des minéraux cristallisés, les phases amorphes n'étant pas détectées.

Le tableau 2-2 présente les compositions chimiques de divers sédiments trouvés dans de précédentes études. Le tableau 2-3 présente les résultats d'analyses de fluorescence X sur des sédiments bruts « DFS » et des sédiments prélevés au pied du quai de Panama (« QdP ») dans le port Est de Dunkerque à quelques centaines de mètres du dock flottant Sud.

	Origine du sédiment	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	MnO	TiO ₂
[MAROT 1997]	Le Havre (P1, P2)	3.65	33.3	6.95	3.8	3.75	1.20	0.04	0.315
[HAMER, 2003]	Port de Brême	63	1.8	11	8.3	0.9	1.9	-	0.58
[BOUTOUIL, 1998]	Sédiments du Havre	40-44.10	19.90-20.40	8.60-9.40	3.70-4.20	1.80-1.90	2.10	0.06-0.07	0.59-0.62

Tableau 2-2: composition chimique en éléments majeurs de différents sédiments marins.

Composition (%)	O	Si	Ca	Al	Fe	Na	Cl	P	K
DFS	46.9	14.6	14.7	4.43	4.25	3.90	5.15	0.13	1.65
QdP	46.7	20.9	9.84	6.30	7.13	2.12	1.54	0.16	1.97
	Mg	S	Ti	Zn	Ba	Mn	Cu	Pb	Zr
DFS	2.07	1.73	0.28	0.13	-	0.06	0.07	0.03	-
QdP	1.32	0.99	0.40	0.36	0.11	0.09	0.06	0.04	0.01

Tableau 2-3: résultats de fluorescence X: sédiments bruts du port de Dunkerque.

Les expériences de diffraction des rayons X ont été conduites au laboratoire des processus et bilans des domaines sédimentaires de l'Université de Lille I, au moyen d'un diffractomètre à Rayons X, (Philips, PW 1729) (cf. photo 2-3) muni d'une anticathode en Cuivre, d'un porte-échantillon tournant, et d'un passeur automatique à 42 positions. La baie de mesure (PW 1710) est pilotée par un micro ordinateur à l'aide du logiciel PC-APD.

Les réglages sont optimisés pour travailler dans les petits angles (de 3° 20 à 32° 20) où diffractent principalement les minéraux argileux. Toutefois, des analyses sur roche totale, permettant la détermination qualitative de l'ensemble des minéraux présents dans un échantillon, peuvent être réalisées. La tension d'accélération est de 40 kV, l'intensité de 25 mA. Les longueurs d'onde alpha1 et alpha 2 sont respectivement de 1.54060 et 1.54439 avec un rapport d'intensité alpha2/alpha1 de 0.5. La relation de Bragg donnant l'équidistance structurale est alors de $d_{hkl} = 0,7703/\sin(\theta)$.



Photo 2-3: diffractomètre à rayons X (Philips PW 1729) (source: http://www.univ-lille1.fr/geosciences/umr_pbd/techniques/rayons_x.html)

Pour l'analyse de la totalité de l'échantillon, au préalable très finement broyé et désorienté, le pas de mesure 2θ varie entre 3° et 70° avec un temps d'accumulation de 1 seconde par pas de 0.04° (2θ). Ces analyses montrent que les minéraux les plus représentés sont le quartz et la calcite. Le tableau 2-4 résume les résultats de deux études précédentes ainsi que les analyses de DRX réalisées sur des sédiments « DFS » bruts et sur des sédiments bruts du « QdP » (cf. figure 2-2 et 2-3).

Référence	Origine du sédiment	Echantillon total (% du total)			Fraction argileuse (% de la fraction argileuse)					
		Quartz (SiO ₂)	Calcite (CaCO ₃)	Feldspaths	Interstratifié illite-chlorite	Chlorite	Montmorillonite	Kaolinite	Smectite	Illite
[BOUTOUIL, 1998]	Sédiments du Havre	30-40	25-30	3-7	-	-	54.1	27	-	18.9
[MAROT, 1997]	Le Havre (P1, P2)	5-10	40-60	5	-	15.5	-	32	11.3	41.2**
	Dunkerque « QdP » brut	nd*	nd*	nd*	5	20	-	10	30	35
	Dunkerque « DFS » brut	nd*	nd*	nd*	5	15	-	5	40	35

Tableau 2-4: composition minéralogique de divers sédiments marins. (*: non déterminé ; **: mica/illite)

Des analyses de la fraction argileuse ont également été réalisées. Une préparation des échantillons est réalisée au préalable (broyage, décarbonatation, défloculation, extraction de la fraction $2\mu\text{m}$, centrifugation, orientation sur lame de verre). L'analyse diffractométrique complète nécessite plusieurs traitements (naturel après séchage; gonflement sous vapeur d'éthylène-glycol; chauffage à 490°C durant 2h) et passage au diffractomètre à chaque traitement.

Les trois diffractogrammes obtenus pour chaque échantillon permettent de déterminer la nature des minéraux argileux et d'effectuer une analyse semi-quantitative de ceux-ci. Pour ces analyses le pas de mesure 2θ varie entre 3° et 32° avec un temps d'accumulation de 1 seconde par pas de 0.02° (2θ). Les résultats de ces analyses sont présentés dans le tableau 2-4. Les

figures 2-4 et 2-5 présentent les courbes de diffraction aux petits angles pour les sédiments bruts « DFS » et « QdP », pour chacun des trois traitements.

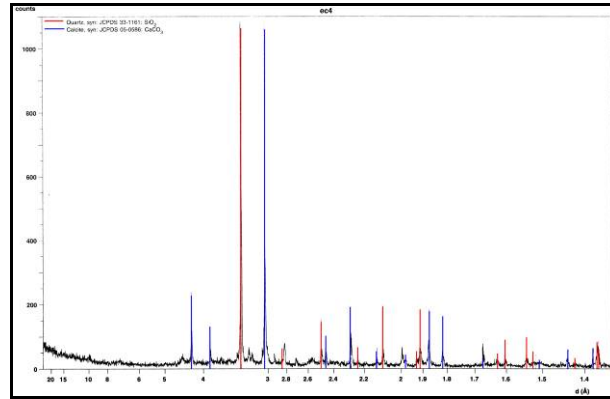


Figure 2-2: DRX sur sédiment "DFS" (analyse totale) (Rouge: Quartz; bleu: calcite)

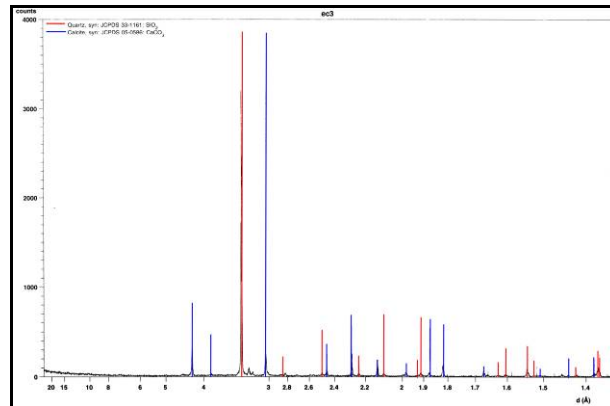


Figure 2-3: DRX sur sédiment "QdP" (analyse totale) (Rouge: Quartz; bleu: calcite)

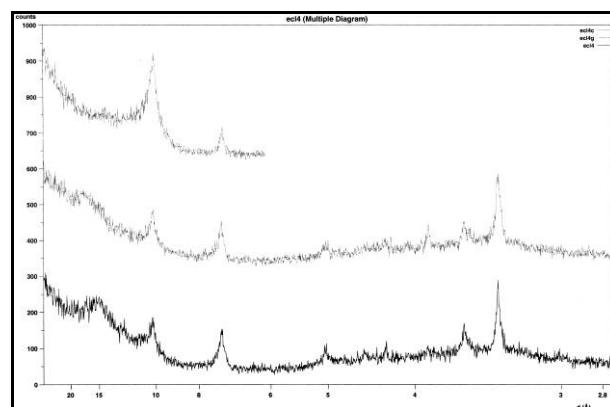


Figure 2-4: DRX sur sédiment "DFS" (fraction argileuse)

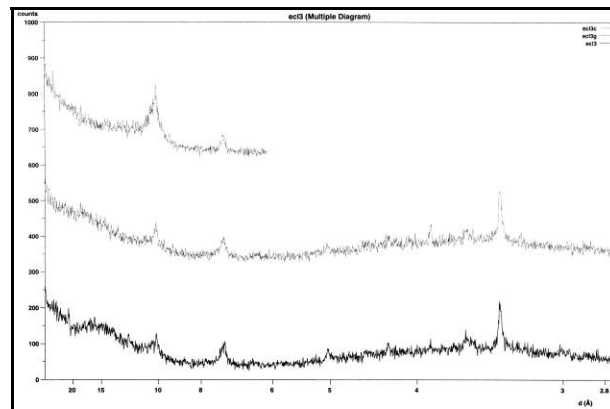


Figure 2-5 : DRX sur sédiment "DFS" (fraction argileuse)

2.2.c Conclusion sur les sédiments bruts

Il apparaît donc que les sédiments bruts du port de Dunkerque, à l'instar d'autres sédiments portuaires sont des matériaux fins, constitués en majeure partie de quartz et de calcite et d'une fraction argileuse plus ou moins importante dont la composition est assez variable. Dans l'ensemble, cette étude montre une assez grande dispersion des résultats entre les sédiments provenant de ports différents et même d'un point de prélèvement à un autre situés dans le même port.

2.3. Caractéristiques des sédiments traités

Une fois traité le sédiment ressemble à un granulat dont la granulométrie s'étale des fines aux cailloux (jusqu'à plusieurs centimètres). Ils sont bruns, légers, couverts d'une pellicule de fines, leur surface est assez tourmentée et présente une porosité ouverte, enfin ils sont relativement fragiles : une pression modérée entre les doigts suffit pour en briser la plupart. La photo 2-4 montre un échantillon de sédiments traités.



Photo 2-4: vue des sédiments de Dunkerque après traitement (les plus gros grains mesurent 2cm).

2.3.a Caractérisation chimique et minéralogique

2.3.a.i. Analyse par Fluorescence X

Le tableau 2-5 présente l'évolution avant et après traitement de la composition des sédiments « DFS » et « QdP ».

Composition (%)		O		Si		Ca		Al		Fe		Na		Cl		P		K	
DFS	Brut	46.9		14.6		14.7		4.43		4.25		3.90		5.15		0.13		1.65	
	Traité	44.8	-4.5%	15.1	+3.4%	15.6	+6.1%	4.8	+8.4%	4.55	+7.1%	3.02	-22.6%	2.93	-43.1%	3.18	+2346%	1.57	-4.9%
QdP	Brut	46.7		20.9		9.84		6.30		7.13		2.12		1.54		0.16		1.97	
	Traité	44.3	-5.1%	19.1	-8.6%	8.98	-8.7%	6.51	+3.3%	5.98	-16.1%	3.38	+59.4%	3.09	+100%	2.44	+1425%	2.05	+4.1%
		Mg		S		Ti		Zn		Ba		Mn		Cu		Pb		Zr	
DFS	Brut	2.07		1.73		0.28		0.13		-		0.056		0.074		0.034		-	
	Traité	2.05	-1.0%	1.75	+1.2%	0.3	+5.3%	0.13	+4.8%	-	-	0.059	+4.8%	0.099	+33.2%	0.038	+11.3%	0.011	-
QdP	Brut	1.32		0.99		0.40		0.36		0.11		0.092		0.057		0.040		0.013	
	Traité	1.56	+18.2%	1.55	+56.9%	0.49	+22.0%	0.24	-33.2%	0.13	+18.9%	0.079	-14.2%	0.065	+14.3%	0.031	-22.4%	0.014	+10.8%

Tableau 2-5: évolution de la composition déterminée par fluorescence X de sédiments avant et après traitement

Les résultats de ce tableau mettent en exergue les difficultés de caractérisation des sédiments bruts. En effet les imprécisions de mesure et surtout l'hétérogénéité des sédiments tant bruts que traités rendent la représentativité de ces résultats incertaine. Ainsi l'analyse du chlore montre dans un cas une augmentation suite au traitement et pour l'autre sédiment une diminution. Cette variabilité est très certainement due à un effet de « pépite » : la faible quantité de matière analysée rend l'analyse très sensible à la présence de grains de sable, de calcite, de cristaux de sels...

Ainsi les seules conclusions que l'on peut tirer de cette analyse sont que les sédiments traités restent en majeure partie constitués de Calcium et de Silice et que l'accroissement de la quantité de phosphore due à l'étape de phosphatation est bien observable.

2.3.a.ii. Analyse par DRX

Les figures 2-6 et 2-7 présentent les résultats de l'analyse totale par DRX sur les sédiments « DFS » et « QdP » après traitement par le procédé Novosol®. Ces résultats confirment la présence majoritaire de quartz et de calcite. Les figures 2-8 et 2-9 montrent les spectres de diffraction réalisés sur la fraction argileuse de ces mêmes sédiments. Le tableau 2-6 compare les compositions des fractions argileuses des deux sédiments avant et après traitement.

		Sédiment « DFS »		Sédiment « QdP »		Port de Livourne (Italie)	Port de Gênes (Italie)
		Brut	Traité	Brut	Traité	Traité	Traité
Composition (% de la fraction argileuse)	Smectite	40	0	30	0	0	0
	Illite	35	90	35	90	85	95
	Chlorite	15	5	20	0	0	5
	Inter stratifiés illite-chlorite	5	5	5	10	15	0
	Kaolinite	5	0	10	0	0	0

Tableau 2-6: composition de la fraction argileuse de différents sédiments portuaires.

L'illite est généralement une illite de type 2M1: $(K,H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$. La smectite est une montmorillonite : $Ca_{0,2}Al_2Si_4O_{10}(OH)_2.6H_2O$. La kaolinite est de type $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Les interstratifiés sont des interstratifiés réguliers de type 10-14C (illite-chlorite). Après chauffage, la kaolinite disparaît totalement, dès que la température dépasse 400°C. Sa raie basale se rétracte alors à 10Å, et prend alors une structure de mica de type illite. Par contre, la chlorite est moins sensible à la chaleur: le fait qu'elle disparaisse à 650°C (température atteinte lors du traitement) suggère que l'on soit en présence d'une chlorite ferrique (chamosite : $(Fe^{2+},Mg,Fe^{3+})_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH,O)_8$).

Il apparaît qu'une fois le sédiment traité, la fraction argileuse est essentiellement composée d'illite et qu'il y a peu de différence de composition entre des sédiments d'origines assez variées.

Ainsi, nous pouvons considérer que le traitement a tendance à gommer les différences entre les sédiments, au moins en ce qui concerne la teneur en organiques (qui est éliminée durant le traitement) et la composition de la fraction argileuse. Le tableau 2-7 présente le résultat de l'analyse quantitative de la fraction argileuse de sédiments fluviaux avant et après traitement. On notera que cette homogénéisation de la composition minéralogique des sédiments semble s'appliquer également aux sédiments fluviaux.

Si cette observation se généralisait quelle que soit la nature du sédiment, ceci apporterait un avantage très sensible au procédé en réduisant la variabilité du matériau produit, ce qui est un paramètre très important en vue d'une possible valorisation.

		Sédiment fluvial La Marke (Lille)	
		Brut	Traité
Composition (% de la fraction argileuse)	Smectite	60	0
	Illite	25	90
	Chlorite	10	0
	Inter stratifiés illite-chlorite	0	10
	Kaolinite	5	0

Tableau 2-7: composition de la fraction argileuse d'un sédiment fluvial.

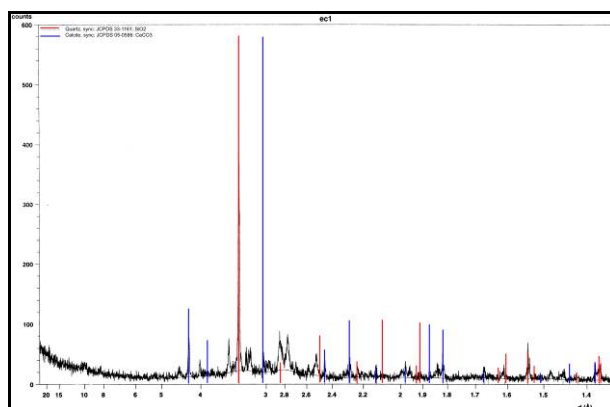


Figure 2-6: DRX sur sédiment "DFS" traité (analyse totale) (Rouge: Quartz; bleu: calcite)

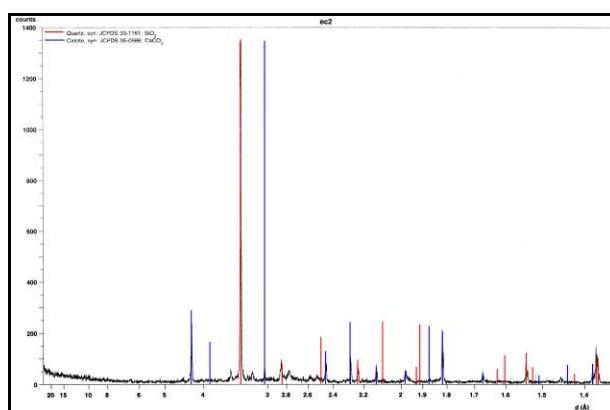


Figure 2-7: DRX sur sédiment "QdP" traité (analyse totale) (Rouge: Quartz; bleu: calcite)

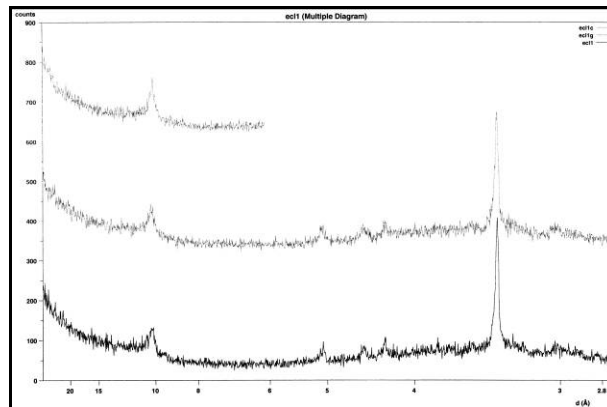


Figure 2-8:DRX sur sédiment "DFS" traité (fraction argileuse)

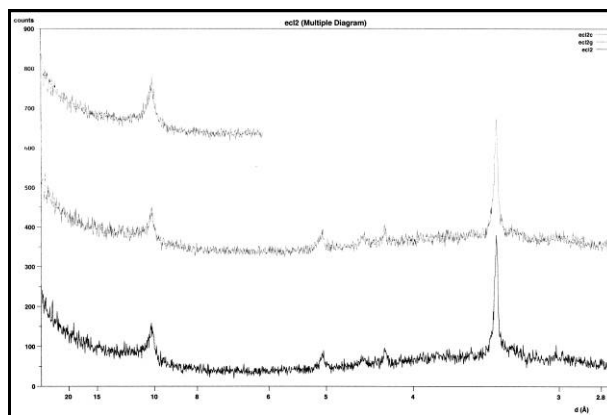


Figure 2-9:DRX sur sédiment "QdP" traité (fraction argileuse)

2.3.b Caractérisation physique

La caractérisation a pour but d'identifier les principales spécificités susceptibles d'empêcher ou de favoriser la valorisation. Il s'agit d'observer les granulats produits, à l'échelle microscopique et macroscopique, afin de caractériser leur géométrie et leur texture. Des études de granulométrie laser et de surface spécifique seront ensuite présentées pour caractériser les particules les plus fines. Enfin une étude macroscopique sera entreprise comprenant la granulométrie, la propreté, la valeur au bleu de méthylène, la porosité, la masse volumique et enfin le coefficient d'absorption d'eau qui sont des paramètres importants pour l'incorporation de ces sédiments traités dans des matériaux à matrice cimentaire.

2.3.b.i. Observation visuelle

Une observation à l'œil nu des plus gros grains fait apparaître une géométrie assez particulière liée au procédé de traitement. En effet, ces grains apparaissent à la fois anguleux et roulés. En effet, lors du passage en andains de séchage après l'étape de phosphatation, les sédiments ont été manipulés par des pelles mécaniques qui leur ont donné leurs angles lors des opérations de retournement. L'utilisation d'un four tournant lors de l'étape de calcination (séjour d'environ 30min sur une longueur de four de 10m), a adouci ces angles et a donné cette apparence de granulat semi roulé et semi anguleux.

La manipulation à la main de ces granulats laisse sur les doigts une pellicule de poussière brun-orangée qui les recouvre. La surface des grains recouverts de cette couche semble assez lisse et homogène (cf. photo 2-5). Un lavage à l'eau sur un tamis de 80μm permet d'éliminer cette épaisseur et fait apparaître une surface beaucoup plus tourmentée (cf.

photo 2-6). On observe une texture assez rugueuse, des creux qui trahissent une porosité intra granulaire élevée, et le sable composant le sédiment brut apparaît sous forme de grains noirs. D'autre part, comme cela a été dit au précédemment, ces grains se cassent assez facilement. Après broyage il semble que ces granulats macroscopiques ne soient qu'un agglomérat de grains plus petits.



Photo 2-5: vue macroscopique de granulats de sédiments "DFS" traités (graduation: 5mm)



Photo 2-6: vue macroscopique de granulats de sédiments "DFS" traités lavés sur tamis 80µm (graduation: 5mm)

2.3.b.ii. Observation MEB

Morphologie

L'observation au microscope électronique à balayage (Hitachi S 2500), révèle une morphologie microscopique assez comparable à la morphologie macroscopique. Les grains, souvent poreux, ont des formes très variables, quelques fois sphériques mais la plupart du temps irrégulières sans contours définis (cf. photos 2-7 et 2-8); ils sont vraisemblablement constitués par l'agglomération de grains de plus petite taille (cf. photo 2-9 et 2-10). On peut alors se poser la question de savoir quelle est la taille de la particule élémentaire. Doit-on considérer que c'est le plus petit grain obtenu par broyage, ou peut-on considérer qu'en deçà d'une certaine taille les agglomérats ont une cohésion suffisante pour résister à un broyage tel que celui que pourrait subir le sédiment traité lors du gâchage pour la préparation d'un mortier par exemple ? Enfin sur certaines particules on retrouve une couche de particules plus fines (cf. photo 2-11).

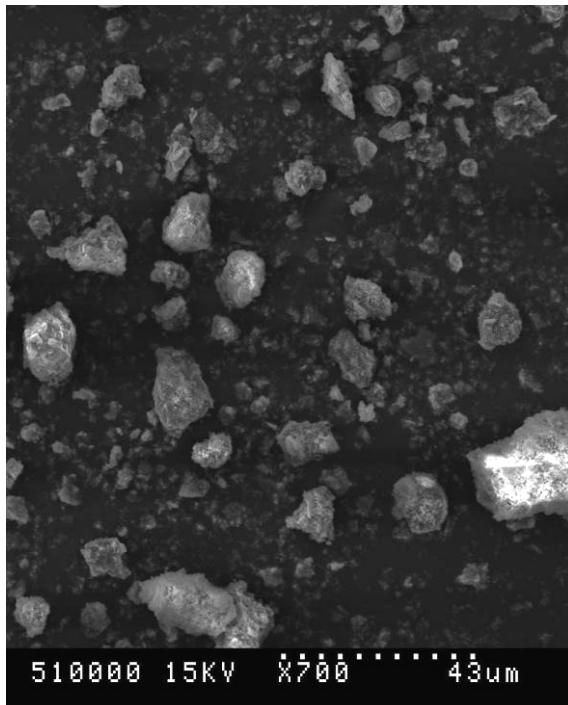


Photo 2-7: forme des grains de sédiments "DFS" traités
(photo au MEB).

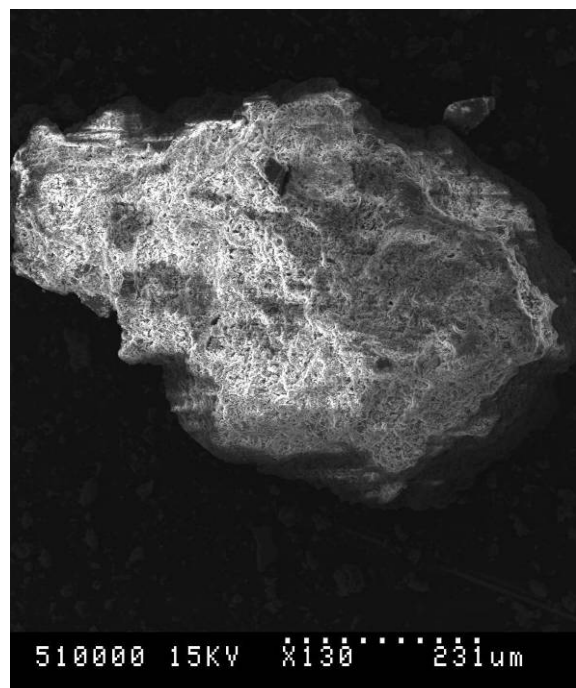


Photo 2-8: forme des grains de sédiments "DFS" traités
(photo au MEB)

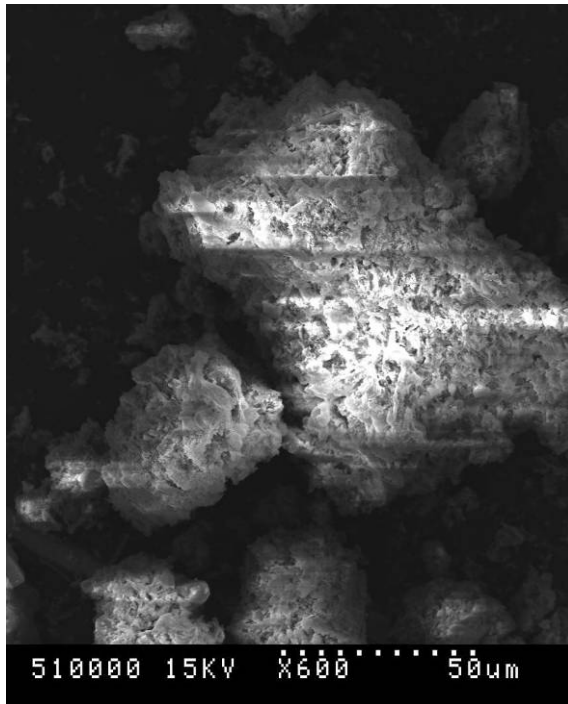


Photo 2-9: grain DFS formé par l'agglomération de particules fines.

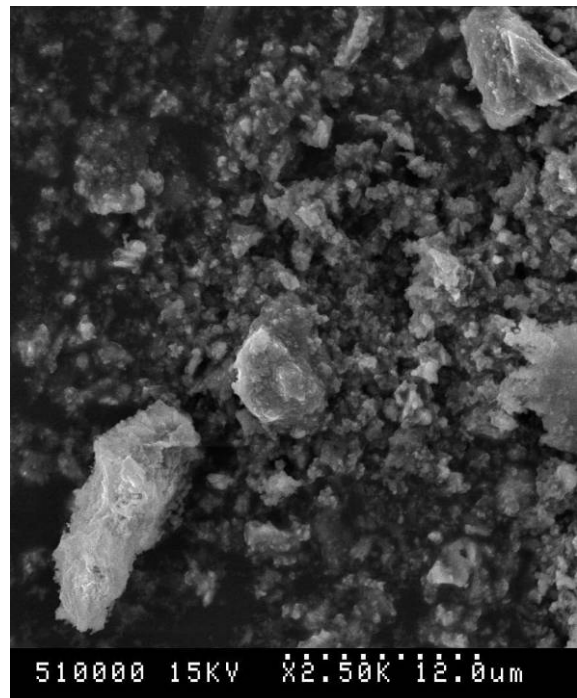


Photo 2-10: particule "élémentaire" de DFS ?

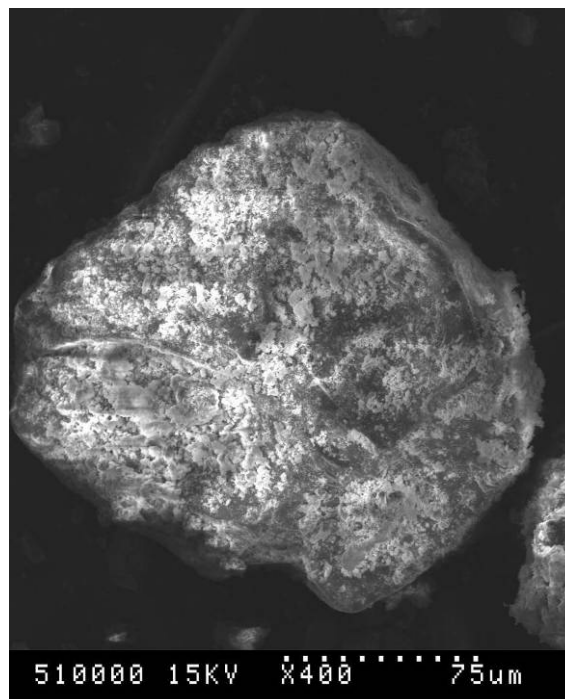


Photo 2-11: grain de DFS enrobé de particules fines.

Cartographie par microsonde

L'analyse de différents atomes (Ca, Si, S, Al, Fe, Mg, Cl et P) et leur cartographie permet de se donner une idée de leur répartition, des quantités et des minéraux représentés. Le montage suivant (cf. photo 2-12) représente une image MEB de grains de sédiments traités ainsi que la cartographie de différents éléments. On remarquera la présence en abondance de

Ca et Si, probablement sous forme de silice et de calcite, bien répartis sur toute la carte. D'autres atomes sont plus localisés comme le Fe, Cl ou Mg. Des analyses semi quantitatives par sonde EDS, pourraient permettre d'identifier ces minéraux. Le phosphore, essentiellement apporté par la phosphatation (cf. tableau 2-5) est également bien réparti sur tous les sites contenant du calcium : ceci peut être un indice du succès de la formation de phosphates de calcium.

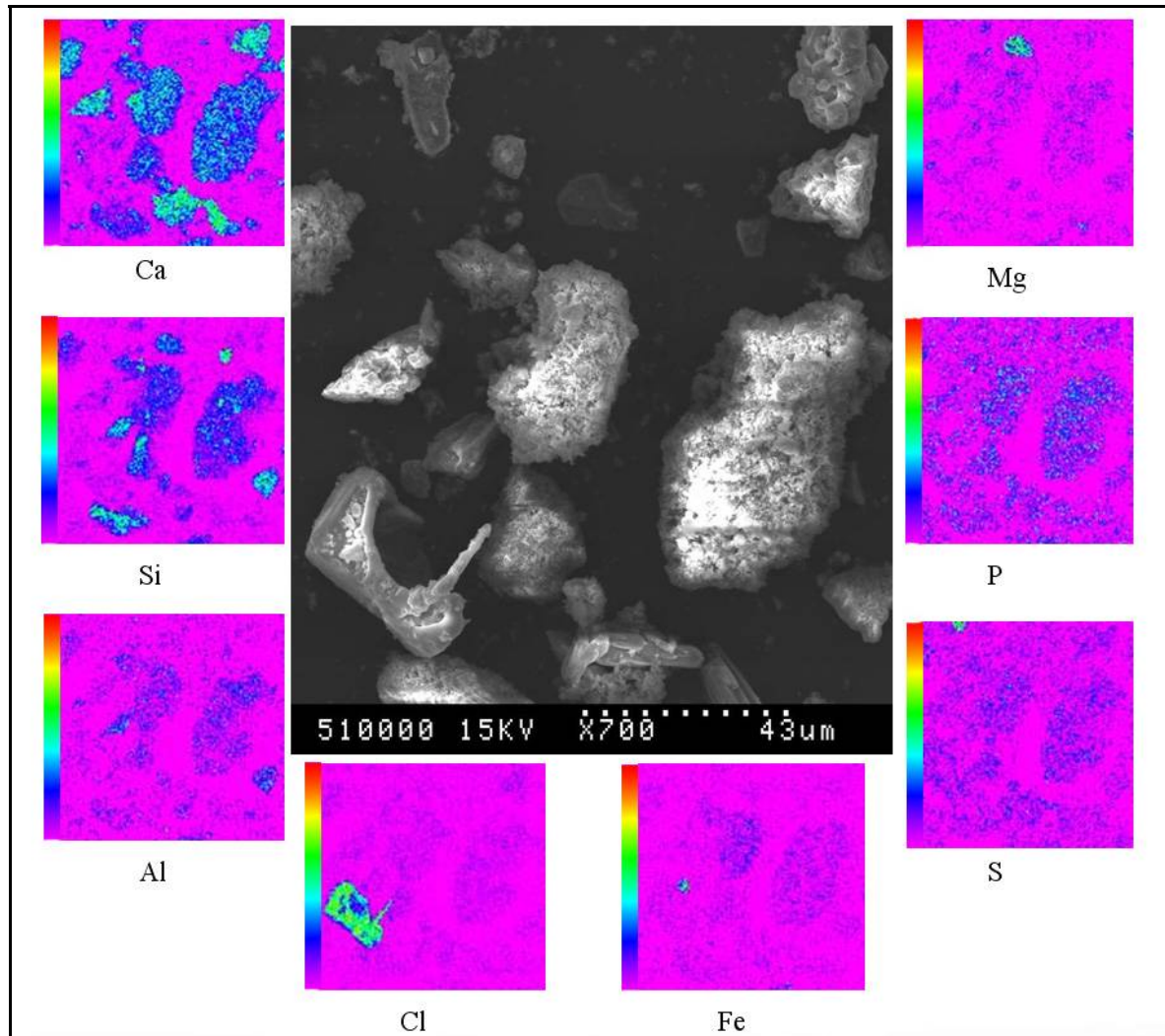


Photo 2-12: cartographie en micro sonde (Ca, Si, Al, Cl, Fe, S, P et Mg). Sédiment DFS traité. Couleurs arbitraires (rose : concentration minimum; rouge: concentration maximum).

2.3.b.iii. Granulométrie laser

L'utilisation de la granulométrie laser permet de déterminer la répartition granulaire des éléments les plus fins. La fraction inférieure à 80µm a donc été séparée par tamisage, puis mise en solution dans un mélange d'eau et d'hexamétaphosphate (5% de la masse d'eau) qui sert de défloculant. L'emploi du défloculant est nécessaire pour s'assurer de mettre en solution, et donc de pouvoir analyser, la couche de fines susceptible d'être agglomérée à la surface d'amas plus importants. Les analyses ont été réalisées sur un granulomètre laser LS 230 Counter (Small Volume Module), le modèle optique utilisé est le modèle de Fraunhofer. La figure 2-10 présente les courbes granulométriques (moyenne d'au moins trois essais) de trois types de sédiments marins traités. Il apparaît que ces trois sédiments sont assez

ressemblants avec un diamètre moyen des particules situé aux alentours de $16\mu\text{m}$, le diamètre médian est un peu supérieur à $10\mu\text{m}$. Cette valeur est comparable à celle des grains de ciment (50% des grains ont entre 3 et $30\mu\text{m}$ bien que cette valeur soit très dépendante du type de ciment), en revanche elle est bien supérieure au diamètre des grains de fumée de silice par exemple (aux alentours de $0.1\mu\text{m}$). Le tableau 2-8 énumère les valeurs moyennes et médianes des différents sédiments.

	Type de sédiment	Livourne	DFS	QdP
Diamètre moyen des particules (μm)	Valeurs extrêmes mesurées	14.77 – 21.99	14.64 – 20.69	13.48 – 17.52
	Valeur moyenne	17.56	15.94	15.5
Diamètre médian des particules (μm)	Valeurs extrêmes mesurées	9.40 – 15.81	9.08 – 13.32	9.78 – 12.31
	Valeur moyenne	11.64	10.77	11.04

Tableau 2-8: diamètres médian et moyen des particules $<80\mu\text{m}$ de trois sédiments traités obtenus par granulométrie laser (μm)

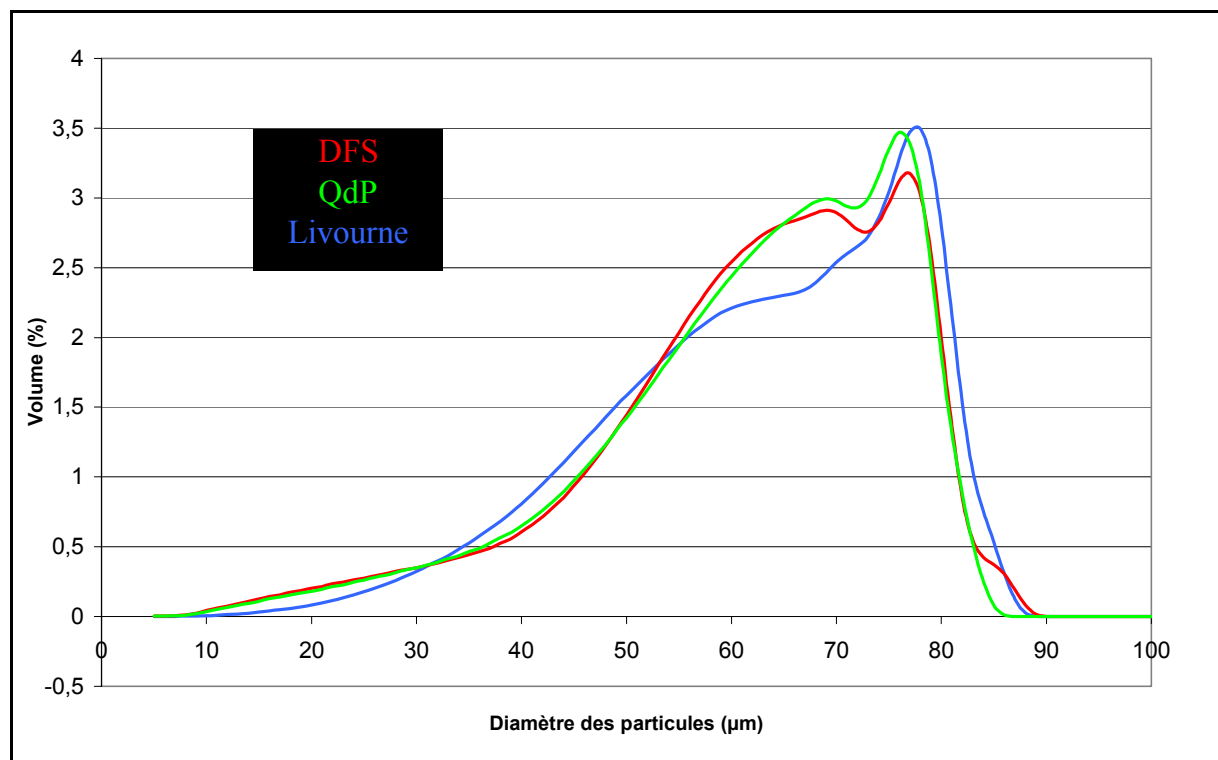


Figure 2-10: distribution des tailles de particules pour trois sédiments traités.

2.3.b.iv. Surface spécifique

La surface spécifique des fines de « DFS » a été déterminée par adsorption d'azote à l'aide d'un système ASAP 2010 (Micromeritics, U.S.A.). Cet appareil mesure une isotherme d'adsorption et de désorption, puis calcule la distribution de taille des pores selon la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller). La figure 2-11 présente un exemple d'isotherme de sorption/désorption sur un échantillon de sédiment traité. Les résultats de surface spécifique sont donnés dans le tableau 2-9. Ce tableau présente également les surfaces spécifiques déduite de la répartition granulaire obtenue par granulométrie laser : cette estimation n'est que

très approximative puisque pour ce calcul nous avons considéré les particules comme pleines et totalement sphériques, et la masse volumique absolue du sédiment traité a été prise égale à 2.6 g/cm^3 (soit la masse volumique approximative de minéraux tels que le quartz (2.62 g/cm^3) ou la calcite (2.7 g/cm^3) dont sont constitués la plupart des particules étudiées). La mesure de surface spécifique par la méthode BET a également été réalisée sur des sédiments traités mais pour lesquelles la température de calcination n'était que de 500°C (à comparer aux 650°C du procédé classique).

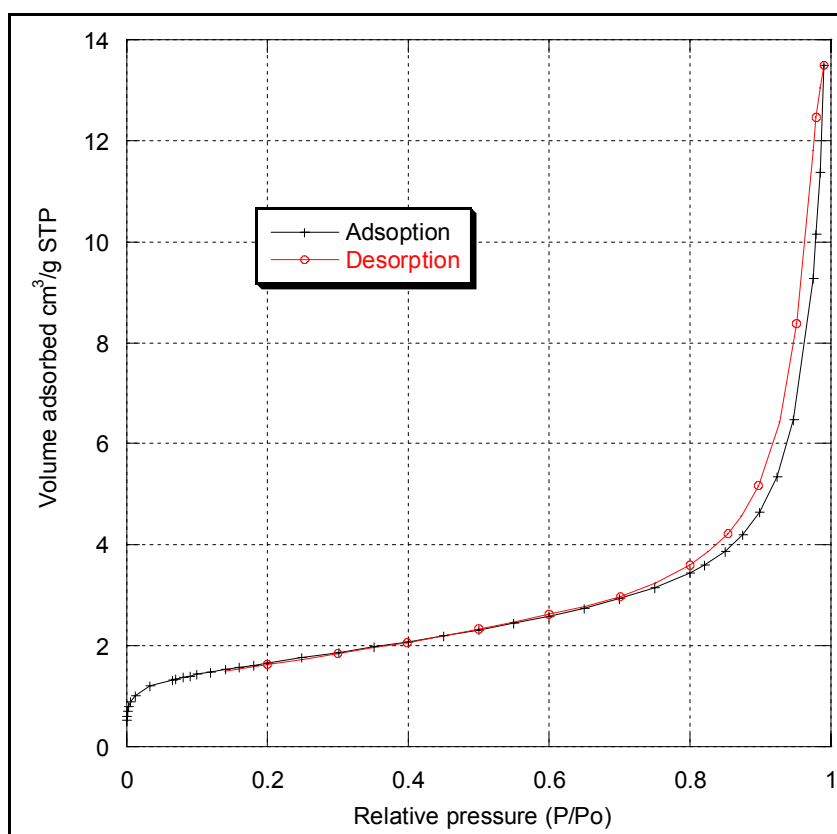


Figure 2-11: isotherme d'adsorption-désorption d'un échantillon de fines DFS.

	Fines « DFS » traitées (<80µm)	
	Calciné 650°C	Calciné 500°C
Surface spécifique (BET) m²/g	5.95 – 6.71	11.63
Surface spécifique approximée à partir de la granulométrie laser (hypothèse particules sphériques) (m²/g)	0.98 - 1.07	Non calculée

Tableau 2-9: surface spécifique BET et approximée de fines "DFS" traitées.

Même si l'hypothèse utilisée pour le calcul de la surface spécifique à partir de la courbe de granulométrie laser est excessivement simpliste et le calcul incertain, on peut néanmoins remarquer une importante différence entre ce résultat et le résultat de la méthode BET. Ceci souligne ce qui était pressenti depuis les observations au MEB, à savoir que les particules de sédiments traitées, ici les fines, possèdent une porosité intra granulaire assez importante. Ceci est également confirmé par l'analyse de l'isotherme d'adsorption-désorption présenté dans la figure 2-11. Selon la classification de l'IUPAC ([IUPAC 1985]) (cf. figures 2-12 et 2-13)

cette courbe correspond au type IV et la boucle d'hystérésis est de type H3. Ce classement permet de caractériser notre matériau ([SCI ENG 2003]) :

- Isotherme d'adsorption du type IV: cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible : on observe généralement une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption.
- La boucle d'hystérésis H3, observée dans le cas où l'adsorbant forme des agrégats, peut être attribuée à une condensation capillaire s'effectuant dans une texture non rigide et n'est pas caractéristique d'une mésoporosité définie.

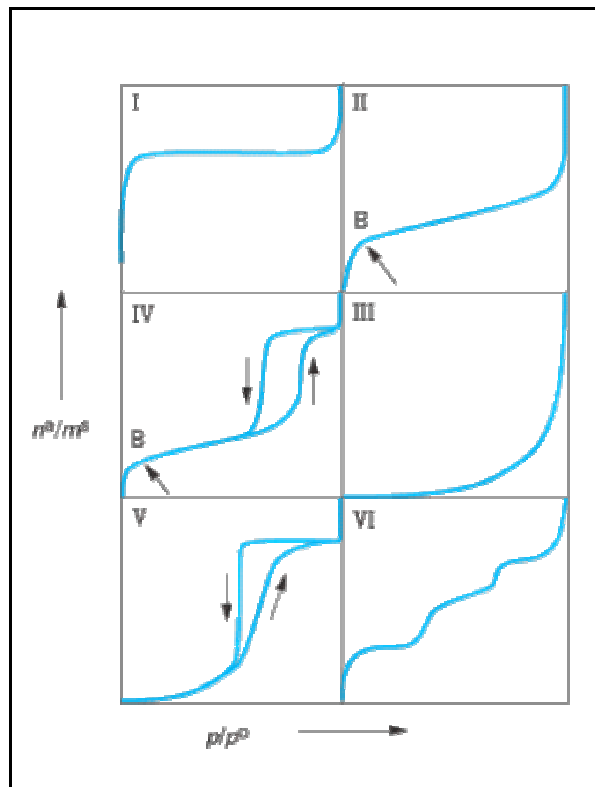


Figure 2-12: Classification des isothermes d'adsorption physique donnée par l'IUPAC [IUPAC 1985] (source image [SCI ENG 2003])

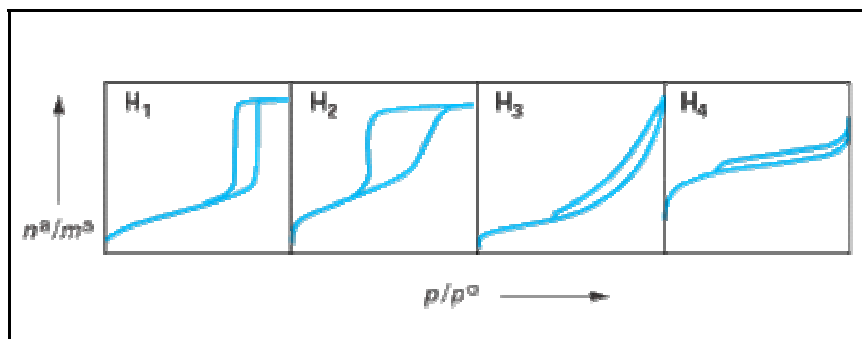


Figure 2-13: Classification par l'IUPAC [IUPAC 1985] des différentes boucles d'hystérésis observées (source image [SCI ENG 2003])

Il est très important de souligner qu'il s'agit d'une classification qui vise à distinguer des adsorbants typiques. En réalité, les isothermes d'adsorption physique obtenus sont

généralement des isothermes d'adsorption composites révélant la complexité des adsorbants étudiés ([SCI ENG 2003]).

La valeur plus élevée de la surface spécifique obtenue pour une calcination à 500°C par rapport à la calcination à 650°C, a déjà été observée et expliquée par S. Kribi [KRIBI 2005], sur des sédiments fluviaux traités. L'augmentation de la surface spécifique lors de la calcination est liée à la disparition de la matière organique qui crée une micro porosité. Lorsque la température augmente encore, le frittage thermique provoque le colmatage de cette micro porosité et conduit par la même occasion à l'augmentation de la cohésion des agglomérats que nous avons observés.

2.3.b.v. Granulométrie sur colonne

La détermination de la granulométrie n'a été effectuée qu'à titre informatif pour permettre la préparation des formulations de mortiers. En effet, cette étude n'a pas réellement lieu d'être dans ce chapitre consacré à la caractérisation car ce n'est pas une caractéristique intrinsèque du matériau. Comme nous l'avons vu précédemment, les plus gros grains ne sont qu'un assemblage de grains plus petits. La courbe granulométrique est donc totalement dépendante de la manutention appliquée au matériau durant le procédé de traitement. Les opérations de retournement à la pelle mécanique durant la maturation du sédiment phosphaté, les opérations d'émottage de celui-ci pour faciliter son séchage, les éventuels broyages et tamisages avant la calcination et enfin le conditionnement des sédiments traités déterminent totalement la granulométrie du matériau final.

Du point de vue de la valorisation, cet aspect est cependant avantageux. Le choix de la granulométrie finale nécessite peu d'énergie, au vu de la faible cohésion du matériau. La granulométrie peut donc être assez facilement adaptée aux nécessités d'une voie de valorisation.

En revanche, cet essai a permis d'évaluer le changement de granulométrie subit par un échantillon de sédiment traité couvrant une grande partie des tailles de granulats susceptibles d'être utilisés dans la confection d'un béton. Ainsi, les granulats ont été tamisés, puis placés dans une bétonnière durant 5 minutes puis tamisés à nouveau. Les courbes granulométriques résultant de cet essai (moyenne de 3 essais) sont présentées dans la figure 2-14.

Cet essai n'est bien sûr pas réellement représentatif d'un gâchage réel de béton. L'influence de la présence des autres constituants (ciment, sable, graviers) n'est pas prise en compte, ni la présence d'eau de gâchage. Ce dernier paramètre peut difficilement être évalué car une fois mélangés à l'eau et après séchage, les sédiments traités s'agglomèrent, de sorte qu'il est impossible de procéder à un tri granulométrique sans que l'expérimentateur ne bouleverse la granulométrie naturelle. De ce fait, tester l'influence d'autre paramètre probablement moins influents, ne semblait plus nécessaire.

La réalisation d'essais normalisés, tel que l'essai micro-Deval (NF EN 1097-1 [AFNOR 1996]) aurait pu permettre de comparer le sédiment traité à des sables classiques. Il est toutefois évident que le sédiment traité serait beaucoup moins résistant à l'usure qu'un sable siliceux par exemple. Le résultat serait même probablement bien au-delà des limites classiques et donc difficilement comparable. C'est pourquoi la réalisation de cet essai ne nous a pas semblé utile. A fortiori, un essai encore plus agressif, tel que l'essai Los Angeles (NF P 18 573), n'a pas été réalisé.

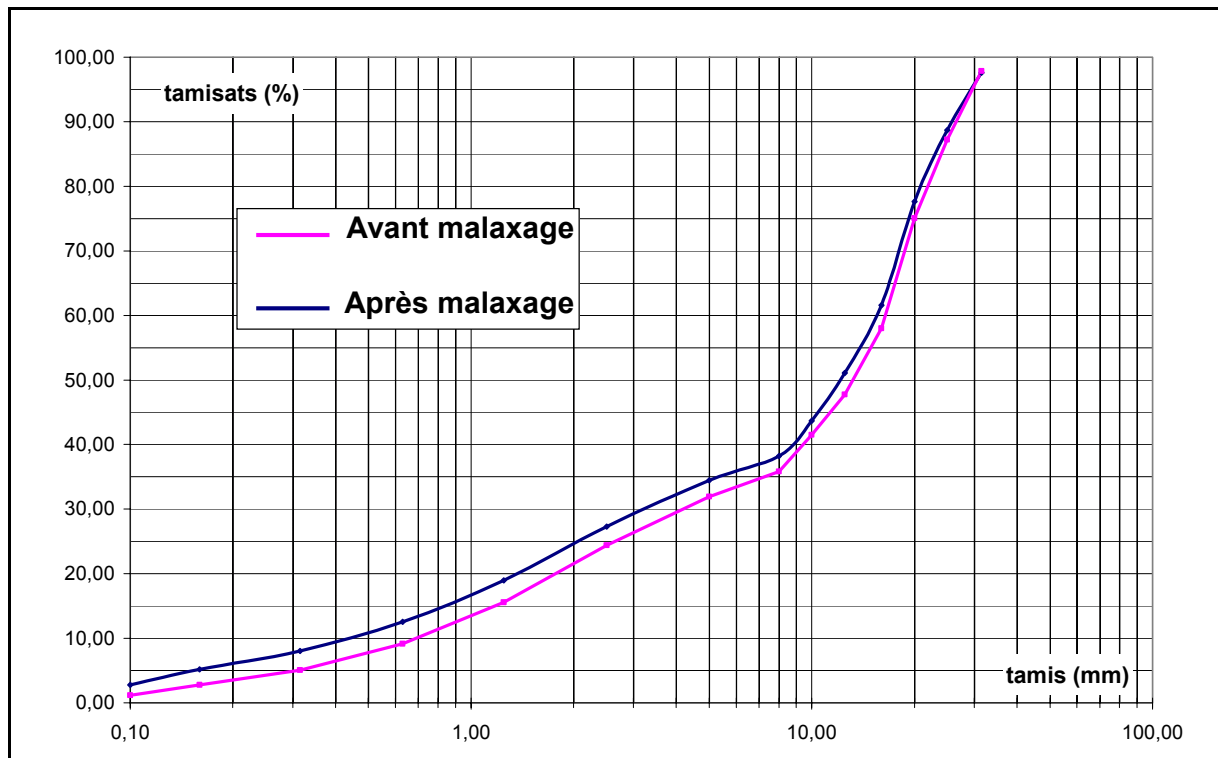


Figure 2-14: comparaison de la courbe granulométrique avant et après malaxage de 5 min en bétonnière d'un échantillon de sédiment traité.

2.3.b.vi. Equivalent de sable

L'essai d'équivalent de sable (NF EN 933-8 [AFNOR 1999]) a pour but d'évaluer la propreté des sables entrant dans la composition des bétons. L'essai consiste à séparer les particules fines contenues dans le sol des éléments sableux plus grossiers. Pour cela, on agite une certaine quantité de sable dans une solution lavante (cette solution contient 111g de chlorure de calcium anhydre, 480g de glycérine et 12g de formaldéhyde pour 40L d'eau) : cette opération est très exactement définie dans la norme et fait intervenir un appareillage très spécifique. On laisse ensuite reposer. La hauteur du dépôt de sable visible étant h_1 , celle de la hauteur totale y compris le flocculat h_2 (fines en suspension), l'équivalent de sable est : $ES = 100 * h_1/h_2$. Cet essai est réalisé sur un sable de granulométrie inférieure à 2mm, mais peut également être réalisé sur la fraction inférieure à 4mm : on notera alors l'équivalent de sable ES_4 . C'est ce dernier essai qui a été choisi. D'une part la grande quantité de fines présentes dans les sédiments rendait l'essai classique peu aisé (difficultés pour mettre les fines en suspension : peut être du à la légèreté des granulats ou à l'adhérence entre les fines et les granulats), et même l'essai sur la fraction $<4mm$ s'est révélé ardu (dispersion des résultats assez importante). D'autre part, cette granulométrie est approximativement celle qui serait utilisée pour la formulation de nos mortiers et cet essai nous donnait donc une estimation de la quantité de fines susceptibles d'être libérées dans le mélange lors du gâchage. Le tableau 2-10 présente les résultats de ces essais réalisés sur 3 mélanges différents : les sédiments traités, un sable de seine silico-calcaire classique et enfin un mélange utilisé pour la fabrication de parpaing par une entreprise de la région lilloise.

	ES ₄	
	Valeurs extrêmes	Moyenne
Sédiments DFS traités	45-66	55
Sable de Seine	93-94	94
Sable pour parpaings	43-51	47

Tableau 2-10: résultats de l'essai d'équivalent de sable sur trois mélanges granulaires.

La norme XP P 18-540 [AFNOR 1997] sur la définition, la conformité et les spécifications des sables, préconise un passant sur tamis de 80µm sur la fraction 0/4 limité à : 12, 15, 18 et non spécifié pour les catégories de sables dénommée respectivement A, B, C et D. Cet essai est peu applicable aux sédiments traités en raison de l'adhérence des fines aux granulats : le résultat de l'essai ne serait donc pas représentatif. C'est la raison pour laquelle nous lui avons préféré l'essai de l'équivalent de sable.

D'autre part, des essais avaient été réalisés en lavant la fraction 0/4 de sédiments traités sur tamis de 80µm à l'eau : le pourcentage massique de passant était compris entre 35 et 40%. Si les résultats de cet essai et l'essai d'équivalent de sable ne sont pas forcément comparables, il paraît tout de même certain que le sédiment traité ne peut que viser la catégorie D. Toutefois nous pouvons voir que le mélange utilisé pour la préfabrication de parpaing possède une teneur en fine supérieure : la teneur en fines des sédiments traités restreint donc le champ des applications possibles mais n'exclue pas toute utilisation.

Pour les gravillons il convient surtout d'éviter la présence d'une gangue argileuse ou de poussières qui risquent de compromettre l'adhérence du mortier sur les graviers et par voie de conséquence de diminuer la résistance. Un excès de fines nécessite un dosage d'eau plus élevé mais un manque de fines conduit à des bétons peu maniables, ségrégables ou de faibles compacités. Leur nocivité est grande lorsqu'elles contiennent des matières argileuses d'où la nécessité de vérifier au moyen de l'essai au bleu de méthylène si elles sont ou non nocives [DREUX 1998].

2.3.b.vii. Valeur au bleu

L'essai au bleu de méthylène, dit essai à la tâche ([AFNOR 1999-b]), permet d'apprécier globalement l'activité de la fraction argileuse d'un sol en mesurant la surface interne et externe des grains argileux.

Les minéraux argileux présents dans les sols sont principalement issus de l'altération physico-chimique des roches. La structure cristalline feuilletée des argiles leur confère un ensemble de propriétés de comportement liées à leur affinité pour l'eau (appelée activité), ce qui entraîne des phénomènes de gonflement, de plasticité et de cohésion [DUPAIN 2000].

L'essai consiste à ajouter des quantités bien déterminées de bleu de méthylène à une solution contenant une certaine quantité de la fraction 0/2mm de l'échantillon à analyser. La solution est mélangée en continu grâce à un agitateur à ailettes. On détermine la quantité de bleu de méthylène capable d'être fixée par les molécules d'argile et on en déduit la valeur au bleu du sol, ou MB. Cette valeur est exprimée en grammes de colorant par kilogramme de fraction 0/2mm et est obtenue par la formule suivante : $MB = 10 * V_1/M_1$. M_1 est la masse de la prise d'essai en grammes et V_1 le volume total de solution de colorant injectée en millilitres. Cet essai permet de classer les sols :

- MB = 0,1 sol insensible à l'eau
- MB = 0,2 apparition de la sensibilité à l'eau
- MB = 1,5 seuil distinguant les sols sablo limoneux des sols sablo argileux
- MB = 2,5 seuil distinguant les sols limoneux peu plastiques des sols limoneux de plasticité moyenne.
- MB = 6 seuil distinguant les sols limoneux des sols argileux.
- MB = 8 seuil distinguant les sols argileux des sols très argileux.

Le tableau 2-11 présente les résultats des essais réalisés sur différents échantillons.

	MB
Sédiment « DFS » calciné à 650°C	0.1-0.3
Sédiment « DFS » calciné à 500°C	1.2
Mélange pour préfabrication de parpaings.	1.7

Tableau 2-11: valeur au bleu de différents fraction d'échantillon 0/2mm.

On note que le sédiment traité à 650°C est peu ou pas sensible à l'eau. Le mélange entrant dans la composition de parpaings est, par comparaison, classé dans la catégorie sol sablo limoneux. Ceci démontre que l'essai au bleu est un bon complément de l'essai équivalent de sable. En effet il permet de distinguer deux sables de propriétés équivalentes mais de sensibilités à l'eau très différentes. Ainsi, les fines présentes dans les sédiments traités y sont en grandes quantités mais l'argile qu'elles contiennent n'est pas néfaste pour la fabrication d'un béton. On note également la différence importante d'activité entre les sédiments calcinés à 650°C et ceux calcinés à 500°C.

Ceci peut s'expliquer par les transformations que subissent les argiles en fonction de la température. En effet, le tableau 2-6 montre la transformation de la quasi-totalité de la smectite et de la kaolinite en illite lors du traitement. Les illites sont composées de feuillets possédant une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables : l'illite a une capacité d'échange cationique très faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces inter foliaires. Comme la kaolinite, l'illite est qualifiée d'argile non gonflante. Bien que l'illite ait une structure voisine de celle des smectites, ses propriétés d'échange, d'hydratation et de gonflement sont proches de celles de la kaolinite [SAADI 2003]. On peut donc estimer qu'à 500°C la transformation de la smectite en illite n'est pas ou peu achevée, ce qui expliquerait la différence de valeur au bleu observée.

Puisque l'activité des argiles contenues dans les fines de sédiments est un paramètre limitant pour l'introduction de ces matériaux dans les bétons, on peut affirmer que le traitement des sédiments par le procédé Novosol® a un effet bénéfique.

2.3.b.viii. Masse volumique

La masse volumique est un paramètre important pour la formulation d'un matériau cimentaire. D'autre part, une faible masse volumique, semble être une des principales caractéristiques des granulats de sédiment traités et sa détermination était donc essentielle. La mesure a été effectuée conformément aux normes P 18-554 pour les gravillons [AFNOR 1990] et P18-555 pour la fraction sable [AFNOR 1990-b]. La masse volumique apparente, est celle qui tient compte de la porosité intra granulaire (la masse volumique absolue ne considère que la matière pleine), mais sans tenir compte de la porosité inter granulaire (la masse volumique en vrac est celle qui donne la masse volumique d'un tas de granulat). Il faut tout d'abord peser les granulats secs puis les granulats à l'état saturé surface sèche. Le volume d'eau déplacé par les granulats saturés placés dans un pycnomètre permet alors de déterminer la masse volumique apparente des granulats.

Pour les granulats légers, l'état saturé surface sèche est difficile à déterminer, car la présence de pores ouverts en surface ne permet pas d'établir à quel moment cet état est atteint ([NEUVILLE 2000-b]). Dans le cas des sédiments traités, une difficulté supplémentaire est liée à l'enrobage de fines : celles-ci sont mises en solution lors de l'imbibition des granulats puis sont difficiles à récupérer. D'autre part, le moment où les fines atteignent l'état saturé surface sèche est très extrêmement subjectif. Enfin, la friabilité des granulats rend toute manipulation des grains susceptible d'influer sur le résultat de l'essai.

Pour remédier à ce problème nous avons décidé de laver à l'eau les granulats sur un tamis de 80µm jusqu'à obtention d'une eau de lavage claire avant d'effectuer la mesure. Cette procédure permet de s'affranchir du problème lié à la présence des fines, sans toutefois éliminer les difficultés liées à la présence des pores ouverts. D'autre part, les fines faisant partie intégrante des granulats de sédiments traités, la représentativité de cette mesure peut être critiquée.

Le tableau 2-12 présente les résultats de mesure de masse volumique apparente obtenus sur différentes fractions granulométriques de sédiments traités et pour des granulats lavés ou non avant la mesure.

	Fraction granulométrique (mm)	Masse volumique apparente (g/cm ³)
Sédiments « DFS » non lavés	2.5 < < 8	1.1
	8 < < 20	1.12
	0 < < 5	1.27 – 1.28
Sédiments « DFS » lavés	0.08 < < 1.25	1.08 – 1.1
	2.5 < < 4	1.09 – 1.12

Tableau 2-12:masse volumique apparente de différentes fractions granulométriques de sédiment traité DFS (lavé ou non).

La masse volumique est assez faible comparée à des sables classiques (environ 2.6 g/cm³). Elle est très comparable à celle de certains granulats légers comme par exemple ceux séchés au four faits d'argile expansée ou de schiste : ceux –ci ont une densité apparente de l'ordre de 1.2 à 1.5 pour les gros granulats et de 1.3 à 1.7 pour les granulas fins, leur masse volumique en vrac varie de 300 à 900 kg/m³ selon le procédé de fabrication [NEUVILLE 2000-b].

La masse volumique absolue, représente la masse volumique de la matière pleine : elle peut être obtenue en broyant très finement les grains jusqu'à éliminer la porosité ou grâce à un pycnomètre à hélium par exemple. Des mesures de ce type ont été réalisées et ont montré une masse volumique absolue d'environ 2.6 g/cm^3 . Cette valeur est proche de celle de roches classiques comme la calcite ou la silice, ce qui confirme les analyses DRX qui avaient conclu à une composition des sédiments traités constituée en majeure partie par ces deux minéraux. Ceci explique également l'accroissement de masse volumique observée lorsque la fraction inférieure à $80\mu\text{m}$ est prise en compte dans le calcul. Enfin, la légèreté du granulat malgré une densité absolue « normale » laisse penser que la porosité de ces granulats est élevée.

2.3.b.ix. Porosité

La présence de pores internes dans les granulats est en rapport direct avec la densité des granulats et effectivement les caractéristiques de ces pores sont très importantes dans l'étude de leurs propriétés. La porosité des granulats, leur imperméabilité et leur absorption influencent certaines de leur propriétés : leur liaison avec la pâte de ciment hydraté, leur stabilité chimique, leur résistance à l'abrasion ainsi que la résistance du béton au gel/dégel.

La détermination de la porosité a été réalisée conformément à la normalisation française ([AFNOR 1990], [AFNOR 1990-b]). Cette mesure suppose également de connaître la masse à l'état saturé surface sèche et a donc posé les mêmes problèmes que ceux rencontrés pour le calcul de la masse volumique. Le tableau 2-13 présente les valeurs obtenues.

	Fraction granulométrique (mm)	Porosité (%)
Sédiments « DFS » non lavés	$2.5 < < 8$	59 - 67
	$8 < < 20$	66
	$0 < < 1.25$	45
Sédiments « DFS » lavés	$0.08 < < 1.25$	56 – 64
	$2.5 < < 4$	57 - 58

Tableau 2-13: porosité de différentes fraction granulométriques de sédiments traités lavés ou non.

Ces valeurs sont très élevées comparées à certaines roches communes comme le grès (0 – 48%), la quartzite (1.9 – 15.1%), le calcaire (0 – 37.6%) ou le granite (0.4 – 3.8%) [NEUVILLE 2000-f]. Toutefois, dans les conditions normales d'utilisation (ici la saturation est obtenue sous cloche à vide), toute cette porosité n'est pas accessible à l'eau. On préfère donc la valeur d'absorption d'eau pour classer les granulats.

2.3.b.x. Absorption d'eau

L'absorption d'eau par les granulats est déterminée en mesurant l'augmentation de masse d'un échantillon séché au four après avoir été immergé dans l'eau pendant 24 heures et séchés superficiellement (mêmes problèmes pratiques que pour la mesure de la masse volumique et de la porosité) conformément aux normes ([AFNOR 1990], [AFNOR 1990-b]). Cette valeur est plus représentative de l'eau que serait susceptible d'absorber des granulats secs lors du gâchage d'un béton. On voit alors l'importance de la maîtrise du degré de saturation des granulats pour la confection de matériaux à matrice cimentaire. Généralement, il est conseillé d'utiliser les granulats à l'état saturé surface sèche afin d'éviter que ceux-ci

n'absorbent l'eau libre nécessaire à l'hydratation du ciment et à la maniabilité du mélange. Le tableau 2-14 présente les valeurs obtenues sur les sédiments traités.

	Fraction granulométrique (mm)	Coefficient d'absorption d'eau (%)
Sédiments « DFS » non lavés	2.5 < 8	56
	8 < 20	53
	0 < 4	41.5 – 42.9

Tableau 2-14: Coefficient d'absorption d'eau de différentes fraction granulométriques de sédiments traités

La norme correspondant à la conformité des granulats ([AFNOR 1997]) requiert des coefficients inférieurs à 2.5, 5 et 6% pour les catégories de granulats A, B et C, respectivement. On comprend bien alors pourquoi la porosité et l'absorption d'eau de ces granulats resteront au centre de nos préoccupations tout au long de l'étude de valorisation qui sera présentée dans le prochain chapitre.

L'absorption d'eau sur sédiments lavés n'a pas été réalisée. En effet ce paramètre a été mesuré pour estimer la quantité d'eau de pré hydratation nécessaire pour le gâchage de nos mortiers, or les fines font partie intégrante du matériau traité et absorbent une grande partie de l'eau libre, il n'était donc pas judicieux de les exclure de la mesure.

Pour déterminer la quantité d'eau de pré hydratation nécessaire à la mise en œuvre des mortiers, il a, par la suite, été décidé de prendre une valeur de 45%. En effet, la valeur de 42% (en moyenne) obtenue pour la fraction 0/4mm (celle qui sera utilisée pour les mortiers) a été considérée comme sous estimée. Cela est encore du aux difficultés d'obtention de l'état saturé surface sèche. Nous avons estimé que les fines avaient subi un séchage excessif avant que les plus gros granulats n'atteignent l'état recherché et donc que la valeur de 42% n'était pas représentative.

2.3.c Caractérisation environnementale

Une caractérisation environnementale semblait essentielle afin de vérifier expérimentalement l'efficacité du procédé, mais également pour pouvoir éventuellement comparer le potentiel polluant des sédiments traités avant et après valorisation et ainsi s'assurer que la méthode de valorisation n'était pas susceptible de nuire à la qualité de l'inertage. Ainsi, des tests de teneur totale (par analyse à l'ICP) et des tests de disponibilité des polluants par lixiviation ont été effectués.

2.3.c.i. Composition totale ICP

Les mesures de concentrations totales permettent à la fois de classer les sédiments bruts d'après les valeurs de référence GEODE [GEODE 2000], et ainsi justifier l'utilité du traitement, et de s'assurer que les métaux lourds sont toujours présents dans le sédiment après traitement.

Protocole

Les mesures ont été effectuées dans le cadre d'une étude sur la valorisation et l'impact environnemental du procédé Novosol[®], menée par M. Samara [SAMARA 2006]. La solubilisation des métaux lourds est réalisée par minéralisation des échantillons des sédiments. Schématiquement la minéralisation est la dissolution des minéraux et de la matière organique par oxydation. Cette opération peut être obtenue par différentes modes, dont la

méthode de mise en solution totale par attaque acide dans un milieu ouvert ou fermé et à chaud, qui est la méthode la plus recommandée pour l'analyse des métaux lourds (NF ISO 11466).

Lors de cette étude, l'attaque totale des sédiments a été réalisée à partir du protocole proposé par Ouddane (en 1990 cité par M. Samara [SAMARA 2006]). La procédure de minéralisation appliquée aux échantillons est la suivante : 0.5 g de sédiment sec (fraction inférieure à 63µm) sont introduits dans un godet d'attaque en Téflon à couvercle conique. Dans un premier temps, 10 ml d'acide fluorhydrique à 40% sont ajoutés démarrant ainsi le processus d'attaque du matériel sédimentaire à une température de 100°C pendant 4 heures. Ainsi les silicates, les aluminosilicates et les carbonates (les silicates forment des composants volatils avec l'acide fluorhydrique) sont minéralisés. Après évaporation quasi-totale, 6ml d'acide nitrique et 2ml d'acide chlorhydrique sont ajoutés (la réaction se fait toujours à chaud à une température de 100°C). Après disparition de la totalité du solide, l'excès d'acide est évaporé. Enfin, 5ml d'eau ultra pure permettent de solubiliser les métaux adsorbés sur les parois (2 heures à 100°C). Le résidu de l'attaque totale est ensuite dilué dans 20mL d'eau ultra pure et filtré au moyen d'une seringue équipée d'un filtre de 0.45 µm.

Les plasmas de gaz rare induits par haute fréquence (Inductively Coupled Plasma) sont largement utilisés pour l'analyse élémentaire et en particulier pour l'analyse des métaux lourds. Cette analyse peut s'effectuer en mode simultané, ce qui augmente fortement la productivité de l'appareil et permet la recherche systématique de métaux selon un programme prédéfini dans un grand nombre d'échantillons. Les limites inférieures de quantification obtenues sont meilleures que celles fournies par la spectrométrie d'absorption atomique avec flamme. Avant d'introduire les échantillons dans l'appareil, 4 standards contenant des métaux lourds avec des concentrations préalablement connues sont préparées. L'échantillon, dilué en milieu acide, est introduit directement dans l'appareil. L'appareil utilisé est de type Varian (Liberty II axial view) Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer (ICP-AES).

Résultats

Le tableau 2-15 permet de comparaison des concentrations totales en éléments traces des sédiments « DFS » bruts et traités, aux niveaux Geode N1 et N2. Les valeurs vertes sont inférieures au niveau N1, en rouge sont représentées celles supérieures au niveau N2, et en orange les valeurs intermédiaires.

Eléments traces	Concentration totale (en mg/kg de sédiment sec analysé sur la fraction inférieure à 2 mm)			
	niveau N1	niveau N 2	Brut	TT
Arsenic	25	50	9	38
Cadmium	1,2	2,4	1,9	9,4
Chrome	90	180	110	154
Cuivre	45	90	640	1223
Mercure	0,4	0,8	-	-
Nickel	37	74	38	66
Plomb	100	200	256	377
Zinc	276	552	786	1756

Tableau 2-15: comparaison des concentrations totales en éléments traces des sédiments « DFS » bruts et traités, aux niveaux Geode N1 et N2.

Les résultats des mesures de concentration totale illustrent bien la nécessité du traitement puisque toutes les valeurs, ou presque, dépassent le niveau N1 et certaines excèdent même très largement le niveau N2 (c'est le cas du cuivre, du plomb et du zinc). On observe que le traitement ne diminue pas la concentration totale en éléments traces comme cela a été expliqué précédemment. On observe même un accroissement, parfois important des concentrations, causé par la diminution du volume du sédiment durant le traitement et donc la concentration des polluants. Un effet de « pépité » et les incertitudes de mesure, participent à cette explication.

2.3.c.ii. Les tests de lixiviation

La lixiviation correspond à la mise en contact d'une phase solide (déchet, matériau, etc.) et d'une phase liquide. En conditions réelles d'exposition, l'eau est considérée, à juste titre, comme le vecteur principal de l'entraînement de composés inorganiques d'un solide vers le milieu extérieur. C'est pourquoi, de nombreux essais de lixiviation ont été développés depuis une vingtaine d'année pour reproduire, étudier ou plus simplement mettre en œuvre ce phénomène en laboratoire. Ces essais peuvent comporter une dose de réalisme en termes de structure du solide, comme c'est le cas des essais pour déchets monolithiques. Ils peuvent également se caractériser par des conditions d'altération pour le moins agressives comme un pH acide ou « extrêmes » comme des ratios massiques de mise en contact liquide/solide supérieurs ou égaux à 10. L'usage de ces essais concerne principalement la vérification de la conformité par rapport à des seuils réglementaires.

La diversité et la complexité des phénomènes ayant lieu au cours du processus de lixiviation sur le terrain ont rapidement mis en évidence les limites de l'usage des essais « simples » pour identifier, caractériser et comprendre ces phénomènes et leur influence sur le processus de lixiviation. Il en va de même pour réaliser des prédictions dans le cadre d'évaluation des impacts ou des risques environnementaux. A ce stade il est opportun de rappeler que les résultats d'un essai de lixiviation ne peuvent généralement pas être directement interprétés en termes d'impact environnemental. Pour cela, seule une évaluation des risques couplant l'étude des termes source, transfert et cible peut permettre d'y répondre.

La lixiviation XP 31 – 210

Nous avons choisi d'utiliser cet essai à seule fin de pouvoir comparer les résultats obtenus aux valeurs fixées par la directive décharge [JOCE 2003/33/CE] disponibles en annexe I. Cet essai a été réalisé conformément à la norme [AFNOR 1998], et consiste à mettre contact 100 grammes de matériau sec d'une granulométrie inférieure à 4mm et 1 litre d'eau déminéralisée (rapport Liquide/Solide = 10), durant 24h, dans un flacon de 2 litres agité de façon continue. Le lixiviat est ensuite débarrassé des particules en suspension par filtration (membrane de 0.45µm de maille). Les teneurs en éléments traces sont ensuite mesurés par ICP. Le sédiment « DFS » a ainsi été testé sous 4 formes : brut, phosphaté, phosphaté et calciné (nous l'appellerons « traité ») et simplement calciné à 650°C. La figure 2-15 présente ces résultats, comparés aux seuils définis par la directive décharge.

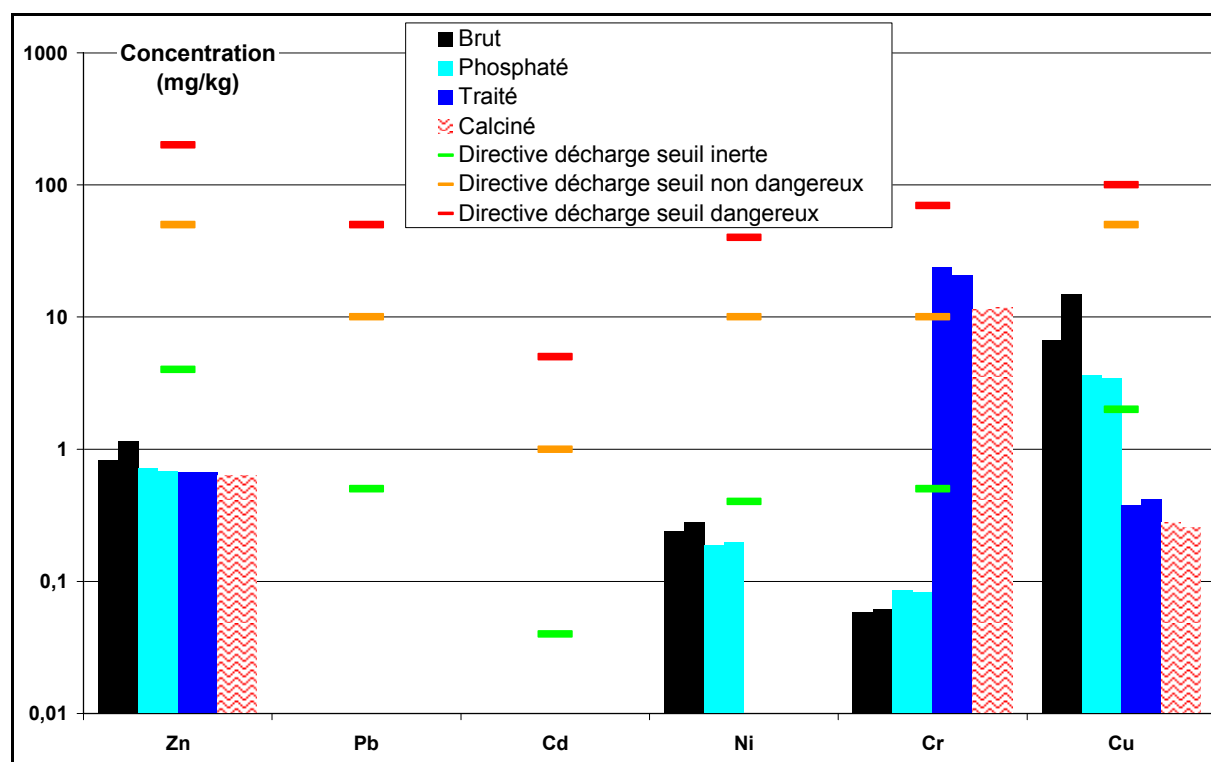


Figure 2-15: résultats de tests de lixiviation selon la norme 31-210 et comparaison aux valeurs seuils défini par la directive décharge.

Les résultats montrent une baisse relative de la fraction lixiviable, à l'exception du chrome. Le comportement du chrome est dû à l'oxydation du Cr(III) en Cr(VI) en atmosphère fortement oxydante : cette forme est beaucoup plus facilement mobilisable et également beaucoup plus toxique. Ce problème a déjà été soulevé par le passé ([DERIE 1996], [KRIBI 2005]). Des études récentes laissent toutefois penser, que dans les conditions d'une valorisation (pH basique), le chrome revient assez rapidement à sa forme la moins toxique. La quasi totalité des valeurs sont en deçà de la limite pour un mise en décharge pour déchets inertes. Cependant, ces résultats ne justifient pas le recours au procédé en comparaison d'une simple calcination. La mesure sur produits simplement calcinés a pour but de tester le potentiel polluant du sédiment en atmosphère oxydante. En effet, la présence de matière organique dans le sédiment brut le place dans un milieu fortement réducteur, qui a tendance à réduire la mobilité des polluants. Ceci met en exergue le problème de la représentativité des résultats d'essais de lixiviation, qui sont très dépendants du mode d'échantillonnage, d'essai et d'analyse.

L'étude de S. Kribi [KRIBI 2005] révèle l'utilité du procédé au moyen d'essais d'extraction séquentielle qui mettent en valeur l'efficacité de l'immobilisation des polluants même dans des conditions de pH très agressives. L'innocuité des sédiments traités vis-à-vis de son environnement est donc assurée dans la plupart des scénarii de valorisations envisageables. En outre, cette étude souligne encore un peu plus, le recul avec lequel doivent être pris les résultats d'un essai de lixiviation.

Enfin, le tableau 2-16 synthétise les résultats des autres analyses réalisées sur les lixiviats. La mesure de la concentration en chlorures a été réalisée au moyen d'un spectrophotomètre de type PhotoLab Spektral, de marque WTW.

	Brut	Phosphaté	Traité	Calciné
Chlorures lixiviés (mg/L)	1925	1850	1648	1545
pH du lixiviat	7.52	7.04	11.00	11.37
Conductivité du lixiviat (mS/cm)	6.57	7.08	7.45	7.35

Tableau 2-16: mesure du pH, de la conductivité et des chlorures libres dans les lixiviats.

2.4. Conclusion

Cette étude de caractérisation a permis de mettre en avant quelques traits distinctifs des sédiments et de l'effet du traitement.

Le sédiment brut comme le sédiment traité sont des matériaux fins, essentiellement constitués de quartz et de calcite. Le traitement n'a pas d'effet sur la représentation de ces deux minéraux. Son effet est plus sensible sur la nature de la fraction argileuse et à tendance à réduire l'activité de cette fraction granulométrique. Si les fines sont peu actives, elles sont en revanche largement présentes dans le sédiment traité, représentant jusqu'à 35% de sa masse. Les analyses au granulomètre laser, l'évaluation de la surface spécifique et des observations au MEB, ont mis en avant une structure constituée par l'agglomération de particules fines (diamètre moyen : 15µm) conférant aux granulats de sédiments traités une géométrie tourmentée ainsi qu'une forte porosité intra granulaire.

La caractérisation macroscopique a effectivement révélé une masse volumique à peu près égale à 1.3 g/cm³, une porosité atteignant 65% (assez dépendante de la granulométrie) et un coefficient d'absorption d'eau à 24 heures arrondi à 45%.

Enfin, une caractérisation environnementale des sédiments bruts et traités, a souligné le fort taux de polluant présent dans les sédiments étudiés et ainsi justifié le recours à un procédé de traitement. Les tests de lixiviation ont surtout marqué les difficultés d'interprétation de leurs résultats. La nature même des sédiments introduit un biais dans le dépouillement. Il est bien connu que le sédiment laissé en place dans le milieu naturel (environnement très fortement réducteur) n'est pas générateur de pollution. Le problème se pose au moment de son déplacement. Les protocoles de lixiviation ne prennent pas réellement en compte ce paramètre. L'essai à l'eau déminéralisée, en particulier, défini par la norme française XP 31-210, ne rend pas suffisamment compte de cette modification de l'environnement (cette norme n'est d'ailleurs plus, aujourd'hui, d'actualité remplacé par la norme EN 12457-2). Un test plus agressif comme la TCLP américaine (utilisation d'une solution d'acide acétique) permet de mieux mettre en évidence le réel potentiel polluant des sédiments et met plus en valeur la qualité de la fixation des polluants par le procédé Novosol[®]. Il n'en reste pas moins que la question de la représentativité des essais de lixiviation est plus que jamais d'actualité, et souligne encore la nécessité de la mise en place d'une réglementation adaptée pour aider à résoudre le problème des sédiments contaminés.

Chapitre III

Comportement des sédiments traités dans les matériaux à matrice cimentaire

3. Comportement des sédiments traités dans les matériaux à matrice cimentaire

3.1. Introduction

3.1.a Les matériaux de recyclage dans les bétons : étude bibliographique

La gestion des déchets est devenue l'un des principaux challenges de la société moderne. Leur volume toujours croissant, la diminution des espaces libres pour accueillir les décharges, les normes environnementales de plus en plus restrictives, les coûts de stockage ou de traitement prohibitifs, en ont fait un véritable casse tête pour nombre de politiques. C'est pourquoi les réglementations encouragent de plus en plus les gestionnaires à se tourner vers la valorisation de leurs déchets. Cette solution n'est évidemment acceptable pour le « propriétaire » des déchets que si le coût de la valorisation est moindre que celui de la mise en décharge. Ceci n'est malheureusement pas toujours le cas. Bien souvent la valorisation du déchet nécessite un traitement préalable, à la charge du propriétaire, dont le coût est prohibitif. De même, le déchet doit remplir certaines conditions pour être accepté par une filière de valorisation : son utilisation ne doit pas présenter un surcoût (aussi bien pour le prix de la matière première que pour une éventuelle adaptation des moyens de production) et le matériau produit se doit d'être au moins aussi performant que le matériau remplacé.

Cependant, on peut trouver de nombreux exemples de valorisation de déchets ou de sous-produits industriels, en particulier lorsque ceux-ci sont incorporés dans les matériaux à matrice cimentaire en remplacement des granulats naturels. L'utilisation de ces nouveaux matériaux, principalement dans la route ou les bétons, répond à plusieurs problèmes. Les granulats sont des matériaux dont le prix d'achat double tous les 50 kilomètres à cause des frais de transport, en particulier quand ils sont acheminés par camions, ce qui est une obligation pour l'approvisionnement de nombreux chantiers [UNPG 1997]. Il est alors financièrement intéressant de trouver des sources de granulats géographiquement proches du chantier : par exemple, un chantier de démolition peut se révéler être une source de granulats de béton de démolition. Par ailleurs, l'appauvrissement des ressources en granulats naturels fait de la recherche de granulats de substitution un enjeu environnemental. Enfin, les coûts de

stockage ou de traitement des déchets font de la recherche de voies de valorisation un enjeu économique majeur pour les producteurs de déchets.

Ces considérations sont mêmes devenus des arguments commerciaux et l'utilisation de granulats de substitution est mise en avant dans la présentation des ouvrages au public. A titre d'exemple, à l'occasion d'un chantier d'aménagement autoroutier, Cochery Ile-de-France et SPL (filiales d'Eurovia) ont utilisé comme remblais des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères, produits à proximité. Ainsi, le descriptif de cet ouvrage sur le site internet de l'UNPG (www.unpg.fr le 10/01/06), souligne que le recours à cette « solution innovante a notamment permis la préservation de la ressource naturelle de granulats, la limitation des nuisances liées au transport, la réduction des coûts et des délais de livraison, ainsi que le perfectionnement de certaines techniques de traitement. »

Cependant les sources de granulats de recyclage sont encore trop peu utilisées [FNTP 2001]:

- Bétons concassés : sur les 25 millions de tonnes de bétons concassés issus d'ouvrages de génie civil, triés et traités, 7 millions de tonnes sont réemployées comme granulats nobles et 13 millions sont réutilisées sous forme de remblais pour la construction des routes.
- Laitiers de haut fourneau et d'aciéries : coproduits de la fabrication de la fonte, ils sont utilisés comme granulats routiers et liants hydrauliques. Leur production est d'environ 5 millions de tonnes par an et leur valorisation atteint près de 3,5 millions de tonnes.
- Cendres volantes de centrales thermiques : elles sont utilisées comme matériau de fondation et entrent aussi dans la composition des liants hydrauliques. Du fait de techniques d'emploi bien maîtrisées, la route en consomme 500 000 tonnes sur les 2 millions produites chaque année.
- Plastiques : chaque année 500 000 tonnes de déchets de matière plastique sont rejetées. Plusieurs valorisations sont possibles dans les ouvrages routiers : amélioration des qualités des liants bitumineux, remblais allégés en zone compressible, équipements urbains : murs antibruit, mobiliers.
- Pneumatiques : sur les 400 000 tonnes de vieux pneumatiques rejetées annuellement, 80 000 tonnes sont actuellement valorisées pour renforcer les sols et comme matériaux de murs de soutènement ; 11 000 tonnes sont transformées en poudrettes de pneumatiques servant de base aux constituants de sols sportifs ou aux différents liants routiers.
- Schistes houillers : provenant de l'exploitation charbonnière, ces matières mises en terrils représentent près de 2 millions de tonnes par an. Pratiquement insensibles à l'eau, les schistes houillers sont entièrement utilisés de multiples façons : travaux de génie civil et routiers, parkings, décoration de parcs et jardins, matière première en briqueterie...
- Sables de fonderie : 800 000 tonnes de sables de fonderie sont rejetées chaque année, mais seulement 50 000 tonnes sont valorisées. Ces produits peuvent être utilisés dans des travaux de terrassements et d'assises routières.
- Mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM) : ces mâchefers sont utilisés pour les structures routières ou de parkings et pour le remblai compacté. Leur utilisation est parfaitement maîtrisée et réglementée. Ainsi, la moitié des 4 millions de tonnes produites chaque année sont d'ores et déjà valorisées par les Travaux Publics.

La littérature scientifique est abondante sur l'utilisation de ces nouveaux produits dans les matériaux de construction.

Certaines études se consacrent à montrer l'effet bénéfique sur l'environnement (réduction de la production de CO₂ par diminution du transport) et sur la conservation des ressources naturelles, de la réutilisation de divers déchets et sous-produits industriels [NAKAMURA 1999], [THORMARK 2001], [TAHA 2004], [ANSARI 2000], [INYANG 2003], [KATZ 2004], [COLOMBO 2003].

Un des matériaux les plus étudiés est le granulat issu de la démolition d'ouvrages en béton, et ce dès 1977 par Nixon (cité par [HUSSAIN 2003]), puis [TOPCU 1997], [HANSEN 1986], [HADJIEVA-ZAHARIEVA 1998], [LIN 2004], [MIRANDA 2005], [MIRANDA 2005-b], [POON 2002], [SAGOE 2001], [CORINALDESI 2004]. La plupart de ces études s'accordent sur la faisabilité de cette valorisation. Toutefois il en ressort qu'utilisés à de forts taux de substitution, les effets sur les principaux paramètres tels que la résistance à la compression et à la flexion, le module d'Young, le retrait de dessiccation sont néfastes. En revanche, pour des taux de remplacement réduits, et en choisissant bien la granulométrie de substitution, les performances sont au moins conservées.

D'autres types de déchets ont également été étudiés. Les pneus usagés en font partie. Des études sur ce sujet ([OLIVARES 2004], [PIERCE 2003], [SIDDIQUE 2004], [BONNET 2003], [DE SOUZA 2004]), il ressort qu'utilisés avec modération, on obtient un matériau, certes moins résistant à la compression, mais plus facilement déformable, résistant à l'abrasion et isolant. On trouve également des études sur la valorisation des résidus de démolition de briques [PADMINI 2001], [ZAKARIA 1996], des cendres volantes traitées ou non [REMOND 2002], [KILIC 2003], [PAN 2003], [ZAKARIA 1996], [AUBERT 2003], [SEDRAN 2004], [SIDDIQUE 2003], des fumées de silice [MAZLOOM 2004], [KILIC 2003], des boues de STEP [VALLS 2004], de peinture [NEHDI 2003], de catalyseurs usagés [SU 2001], de verre [PARK 2004], de résidus d'exploitation de carrières [GALETAKIS 2004], [HASNI 1999], et de sédiments [HAMER 2002], [HAMER 2003], [TAY 2002], [BOUCARD 2004], [BOUCARD 2006], [LAFHAJ 2006].

On retiendra en conclusion que la plupart des études montrent la faisabilité de la substitution de matériaux naturels par des déchets ou sous-produits industriels et la relative bonne qualité des matériaux obtenus : certaines conditions demandent toutefois à être respectées telles que le taux de substitution, sa granulométrie et les conditions d'utilisation. Finalement, certaines études soulignent que ce sont plus les réglementations en vigueur qui freinent la généralisation de ces voies de valorisation [HENDRIKS 2004], [KRIBI 2005], plus que les problèmes techniques.

3.1.b Apport de la bibliographie dans ce travail de thèse

Toutes les études présentées ci-avant ont en commun l'utilisation de matériaux plus ou moins nouveaux et pour lesquels les bases de connaissance vis-à-vis de leur performances et comportement sont restreintes. Nous nous sommes donc largement inspirés de ces travaux dans notre démarche expérimentale. Ils nous ont permis d'anticiper les problèmes liés par exemple à la mise en œuvre, les problèmes de durabilité, les choix pertinents ou non en termes de taux de substitution et de granulométrie, les types de tests à mettre en œuvre et l'interprétation de ceux-ci.

Enfin, ce sont les études sur les granulats et bétons légers qui ont également grandement participé à la mise en place et au bon déroulement de cette étude. En effet, sous certains aspects, les granulats de sédiments présentent de fortes similitudes avec les granulats légers.

Nous avons vu précédemment que la masse volumique apparente des sédiments traités est proche de celle de certains granulats légers (cf. 2.3.b.viii). Ils ont également en commun une fragilité qui les rend impropres à l'utilisation de tests de caractérisation classiques tels que le Los Angeles ou le micro-deval ([GAUDON 1986]). A titre d'exemple, d'autres études ont permis de faciliter la mise en œuvre de nos matériaux en conseillant la présaturation des granulats avant leur mise en œuvre pour éviter l'absorption de l'eau de gâchage ([BOUCARD 2006], [BARRA 1996], [KATZ 2003], [POON 2004], [VIRLOGEUX 1986]). Nous verrons par la suite que tous ces travaux seront précieux pour interpréter et comprendre le comportement de nos matériaux.

3.2. Description des campagnes expérimentales

3.2.a Introduction

Le choix d'étudier les effets de l'introduction des sédiments dans les bétons est lié à plusieurs facteurs : le grand choix de voies de valorisation et d'usages possibles, les possibilités d'influer sur les différents paramètres de la formulation et les connaissances du laboratoire dans le domaine. Le choix de mener cette étude sur les mortiers est uniquement un choix pratique. La taille réduite des gâchées et des éprouvettes que l'on fabrique permet de multiplier les essais. D'autre part, au début de l'étude, le procédé n'en était qu'au stade « pilote » : les moyens de traitement des sédiments ne permettaient pas de produire de grandes quantités. De plus, la variabilité du traitement et de la nature même des sédiments ne permettaient pas d'obtenir une qualité de matériau constante. Nous avons donc choisi de travailler avec le même lot de sédiments pour faciliter l'interprétation des résultats, nous obligeant du même coup à réduire la taille des gâchées et des éprouvettes. De plus l'étude des mortiers constitue une première approche du comportement des bétons.

L'étude s'est déroulée en deux phases. La première phase permettait de découvrir le comportement des sédiments dans les mortiers, d'en évaluer les performances et donc les possibilités de valorisation et finalement d'identifier un certain nombre de paramètres intéressants à approfondir. La deuxième phase tirait donc les enseignements de la première phase pour : améliorer la compréhension des phénomènes déjà observés, tenter d'améliorer certaines caractéristiques et finalement estimer la durabilité du matériau produit.

Le lecteur pourra se référer au memento disponible sur la dernière page de ce mémoire. Il résume les objectifs des deux phases de la campagne expérimentale, les formulations de mortiers utilisées et les principales caractéristiques des matériaux obtenus.

3.2.b Formulation des mortiers

3.2.b.i. 1^{ère} phase

Matériaux utilisés

L'objectif de cette phase était de caractériser le comportement global de mortiers en fonction des conditions de cure et du taux de substitution du sable par des sédiments traités. Pour cela, quatre mortiers ont été formulés : un mortier de référence et trois mortiers dans lesquels le sable a été substitué en volume par 33, 66 et 100% de sédiments traités et nommés respectivement MN*, MS33*, MS66* et MS100* (les mortiers de 1^{ère} phase seront distingués de ceux de la 2^{ème} phase par un astérisque : *). Le ciment utilisé est un Calcia TechnoCem de type CEM II/B-M (LL-S) 32,5 R. Ce ciment est de type ciment Portland composé : il contient de 65 à 79% de clinker, de 21 à 35% de laitier de haut fourneau et de calcaire (teneur totale en carbone organique < 0.20% en masse) et de 0 à 5% de constituants secondaires. Le sable est un sable de Seine 0/4mm, silico-calcaire extrait de la carrière d'Anneville. La masse

volumique du sable est de $2,6 \text{ g/cm}^3$ et son coefficient d'absorption d'eau à 24h, de 0,7%. Pour tous les calculs de formulation, la masse volumique du sédiment traité a été prise égale à 1.3 kg/m^3 .

Granulométrie de la substitution

La courbe granulométrique du sédiment traité n'étant pas une de ses caractéristiques intrinsèques, le respect de la granulométrie sortant du procédé ne présentait aucun intérêt. C'est pourquoi nous avons choisi de recomposer sa courbe pour correspondre à celle du sable substitué et ainsi ne pas modifier la compacité du mélange granulaire. Ceci aurait ajouté une différence superflue entre les mortiers de références et substitués et compliqué d'autant l'interprétation des résultats. La figure 3-1 présente les courbes granulométriques du sable de Seine, du sédiment traité et enfin du sédiment traité recomposé. Pour recomposer la courbe, les sédiments traités ont été tamisés et séparés en deux classes granulaires : l'une constituée des grains passant au tamis de 1.25mm (nommée dans la figure 3-1 « sédiment traité 0/1.25mm ») et l'autre constituée des refus au tamis de 1.25mm (« sédiment traité 1.25/4mm »). Un mélange constitué de 75% (en masse) de la classe 0/1.25 et de 25% de 1.25/4 permet d'obtenir une courbe approchant de manière satisfaisante la courbe granulométrique du sable de Seine utilisé (nommée sédiment traité 0/4 « recomposé »).

On note une teneur en éléments fins (passant au tamis de 0.08mm) assez nettement supérieure au sable de Seine : 1% pour le Seine et 7.5% pour le sédiment recomposé. Cependant, ces analyses granulométriques ayant été effectuées par voie sèche et les fines adhérant assez fortement sur les granulats de sédiments traités, la teneur en fines qui sera disponible en présence d'eau dans le mélange lors du gâchage sera beaucoup plus importante. Un lavage sur tamis de $80\mu\text{m}$ de la fraction 0/4 de sédiments traités recomposés libère environ 35% de fines en masse. Si l'on considère qu'une quantité équivalente de fine est relarguée par toutes les tailles de grain, on pourra estimer que la courbe granulométrique du sédiment traité durant le gâchage restera inchangée. En revanche on pourrait estimer que les taux de substitution sont inférieurs à ceux prévus et que les fines mises en solution peuvent être considérées comme des additions minérales : la conséquence de ceci serait un accroissement du rapport liant (kg)/ granulat (m^3). Ce rapport influe de façon importante sur le comportement d'un mortier, mais dans le cas présent il est difficile à estimer.

Les dosages choisis sont de 1350kg de sable, pour 450kg de ciment, le rapport eau/ciment a été pris égal à 0.5. La quantité de mortier visée était de 26 litres. Le tableau 3-1 présente les dosages volumiques utilisés pour les différentes formulations. Le rapport Ciment/Sable en kg/m^3 est en théorie égal à 867 pour toutes les formulations. Si on estime la masse volumique des fines de sédiments à 1.3 kg/m^3 , ce rapport passe à 982, 1130 et 1333 respectivement pour les formulations substituées à 33, 66 et 100%. Si la masse volumique des fines est évaluée à 2.6 kg/m^3 , ces rapports passent à 921, 981 et 1050 respectivement. Ces calculs ne sont que des approximations basées sur certaines hypothèses difficilement vérifiables, cependant, il est important de garder en mémoire ces incertitudes afin de pondérer les conclusions de certains résultats d'essais.

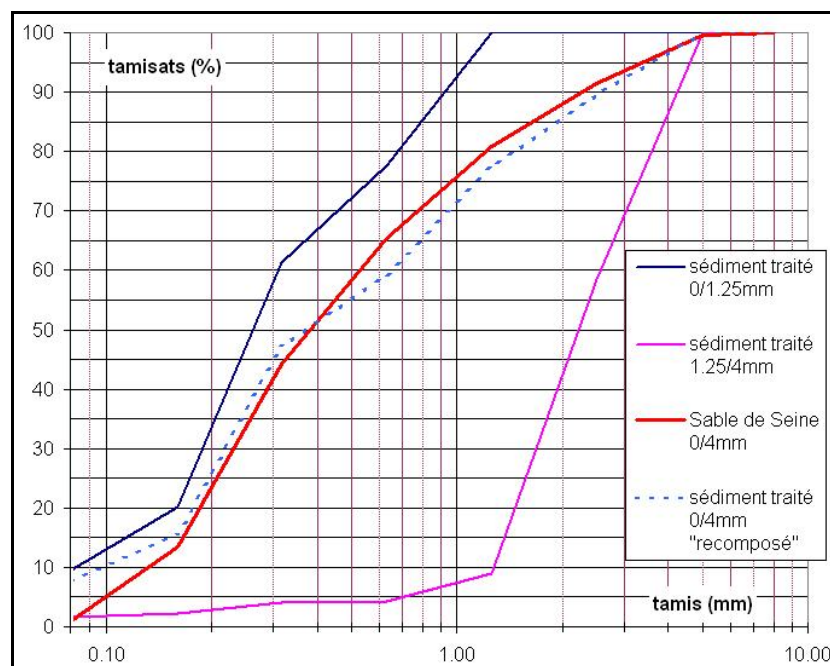


Figure 3-1: courbes granulométriques du sable de Seine utilisé comme référence et du sédiment traité recomposé à partir de deux fractions granulométriques.

	Ciment CEM II 32,5R (kg)	Sable de Seine classique (kg)	Sable de sédiments (kg)	Eau (kg)
MN*	11.7	35.1	-	5.85
MS33*	11.7	23.37	5.85	5.85
MS66*	11.7	11.7	11.7	5.85
MS100*	11.7	-	17.55	5.85

Tableau 3-1; composition des mortiers 1ère phase

NB :(les teneurs en eau sont celles prévues pour un E/C de 0.5 : les quantités d'eau réellement utilisées seront données dans le chapitre consacré à la mise en œuvre des mortiers)

3.2.b.ii. 2^{ème} phase

Matériaux utilisés

Le sable substitué est le même qu'en première phase (sable 0/4 de Seine silico-calcaire). Le ciment est un ciment Calcia UltraCem de type CEM I 52.5 N CP2 : les ciments de ce type sont constitués de 95 à 100% de clinker et de 0 à 5% de constituants secondaires. Ce ciment a été choisi car quasi exclusivement constitué de clinker. Ainsi l'interprétation des résultats devait être facilitée. Les sédiments ne peuvent agir qu'avec le clinker et le sable de Seine et pas avec les composants secondaires, souvent mal identifiés, de certains ciments assez fortement substitués comme celui utilisé lors de la première phase.

Granulométrie de la substitution

Comme nous le verrons plus tard (cf. chapitre 3.4.c) un taux de substitution de 33% semble être un optimum du point de vue des performances. Ce ratio a donc servi de base pour la conception des mortiers de la deuxième phase.

L'objectif était donc de confirmer cet optimum en resserrant la fourchette de substitution : 25, 33 et 50%, les mortiers sont nommés respectivement MS25, MS33 et MS50. Nous verrons également que pour tous ces mélanges, les granulats de sédiments ont été utilisés saturés afin d'éviter les problèmes de mise en œuvre.

Un mortier a été formulé pour tester l'effet de cette pré saturation : sa composition est en tous points identique au mortier MS33 mais les sédiments ont été mis en œuvre secs, il se nomme MS33NPS (« Non Pré Saturé »).

D'autre part, l'étude bibliographique faisait ressortir l'importance de la granulométrie de la substitution : deux mortiers dont le sable de Seine a été substitué à hauteur de 33% ont donc été réalisés. Pour l'un des deux, la granulométrie de substitution était comprise entre 0 et 0.315mm, pour l'autre entre 0.315 et 4mm. Il faut préciser que la courbe granulométrique du sable de Seine a été modifiée afin que la courbe granulaire globale du mélange reste inchangée. Ces deux mortiers s'appellent MS33-0/0.315 (substitution de la partie fines) et MS33-0.315/4 (substitution de la fraction plus grossière).

Enfin, des sédiments traités dont la courbe granulaire avait déjà été recomposée, ont été lavés sur tamis de 80µm afin d'en éliminer les éléments fins. Un mortier substitué à 33% en volume a ensuite été réalisé : il se nomme MS33SF (« Sans Fines »).

Nous avons choisi de formuler 3 mortiers de référence : leur composition est la même que le mortier de référence de 1^{ère} phase à l'exception de la nature du ciment et du rapport Eau/Ciment qui varie entre 0.45 et 0.55 en passant par 0.5 : ils se nomment MN045, MN05 et MN055. Ce choix a été fait en raison des difficultés pour estimer la quantité d'eau libre réellement présente lors du gâchage des sédiments, il était donc nécessaire de pouvoir comparer nos matériaux avec des mortiers de référence de E/C équivalents. Le tableau 3-2 présente les compositions de chacun des mortiers de la deuxième phase. Le volume visé pour chacune des formulations était de 10 litres.

	Ciment (CEM I 52.5 N) (kg)	Eau (kg)	Sable de Seine (0/0.315 mm) (kg)	Sable de Seine (0.315/4 mm) (kg)	Sédiments traités (0/0.315 mm) (kg)	Sédiments traités (0.315/4 mm) (kg)
MN045	4.5	2.025	13.5		0	
MN05	4.5	2.25	13.5		0	
MN055	4.5	2.475	13.5		0	
MS25	4.5	2.25	10.125		1.688	
MS33	4.5	2.25	8.9		2.25	
MS50	4.5	2.25	6.75		3.375	
MS33NPS	4.5	2.25	8.9		2.25	
MS33 0/0.315	4.5	2.25	4.175	4.725	2.25	0
MS33 0.315/4	4.5	2.25	8.775	0.125	0	2.25
MS33SF	4.5	2.25	8.9		2.25	

Tableau 3-2: composition des mortiers de 2^{ème} phase.

NB :(les teneurs en eau sont celles prévues pour un E/C de 0.5 : les quantités d'eau réellement utilisées seront données dans le chapitre consacré à la mise en œuvre des mortiers)

3.2.c Conditions de cure

Les conditions de cure des différents mortiers ont été choisies afin de tester le comportement de nos matériaux dans diverses situations plus ou moins néfastes pour les matériaux cimentaires. En effet, une bonne résistance mécanique dans des conditions de conservation idéales ne suffit pas, il faut également garantir la bonne tenue du matériau même s'il est exposé à un séchage précoce, des conditions climatiques rigoureuses ou encore des eaux agressives.

3.2.c.i. 1ère phase

Gâchage

Les mortiers ont été malaxés dans une bétonnière de chantier de 80 litres. Une partie de chaque gâchée a été coulée dans des moules en inox cylindriques de diamètre intérieur 36 mm et de hauteur 10cm, puis vibrés sur table vibrante: 48 éprouvettes de chaque formulations ont ainsi été obtenues.

8 éprouvettes parallélépipédiques 4cm x 4cm x 16cm munies, à leurs extrémités, de plots de déformation en laiton, ont été coulées pour chaque mortier et vibrées sur table vibrante.

L'excédent de mortier a servi à la confection d'une poutre réalisée dans un moule métallique parallélépipédique de 15cm de largeur, sur une hauteur de 15cm environ, mise en place à l'aiguille vibrante.

Démoulage

Après coulage, les éprouvettes ont été protégées de la dessiccation par un film plastique. Les éprouvettes 4x4x16 ont été démoulées après 24h, les autres échantillons au bout de 48h. L'extrémité des échantillons cylindriques a été éliminée afin d'éviter les effets de bord et pour obtenir des échantillons de 72mm de haut ayant donc un élancement de 2.

Cure

Les échantillons de chaque formulation ont été séparés en 2 lots (les poutres ont été tronçonnées en deux parties égales): ils ont été soumis à deux ambiances différentes :

- Une partie était conservée dans l'eau à une température moyenne de $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.
- L'autre partie dans l'air, en atmosphère contrôlée ($20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, humidité relative H.R $60\% \pm 5\%$).

Les photos 3-1 et 3-2 montrent le bac de conservation des échantillons en cure à l'eau et les échantillons en atmosphère contrôlée.



Photo 3-1: échantillons de 1ère phase en cure à l'air (atmosphère contrôlée: T 20°C et 60% H.R.)



Photo 3-2: échantillons 1ère phase en cure à l'eau (Température 20°C).

3.2.c.ii. 2ème phase

Cette phase a pour objectif la caractérisation à 28 jours du comportement mécanique des matériaux produits et l'étude de la durabilité de ceux-ci.

Gâchage

Le gâchage a été réalisé dans un malaxeur (Dito Sama BMX 40) de 40 litres (photo 3-3). Les mortiers ont été coulés dans un moule métallique pour former des poutres de 15cm de large sur une douzaine de centimètres de hauteur : une aiguille vibrante a permis la mise en place. De 2 à 8 éprouvettes 4x4x16 équipées de plots de déformation en laiton ont été confectionnées pour chaque formulation et mises en place sur table vibrante.

Démoulage

Après 48h protégées de la dessiccation par un film plastique, les poutres sont démoulées et conservées dans un bac d'eau thermostaté à $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Après deux semaines de maturation, des échantillons cylindriques de 37mm de diamètre y sont carottés et tronçonnés pour obtenir un élanement de 2 : 24 éprouvettes de chaque formulation sont ainsi réalisées.

Cure

Après 28 jours de cure, une partie des échantillons est utilisée pour les mesures de résistance à la compression, de module d'Young, de porosité et de masse volumique. Le reste des échantillons est séparé en 4 lots :

- Conservation dans le bac d'eau thermostaté à $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, ce lot servira de témoin.
- Exposition à des cycles de gel/dégel : la procédure est très librement adaptée des normes sur ces essais. Elle consiste en une immersion des échantillons durant 45min dans une eau à $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, suivie d'une exposition à l'air à une

température de -22°C durant 8 à 14h. La période de gel est réalisée dans un congélateur et le passage du gel au dégel se fait manuellement : la durée des cycles dépend donc de contraintes pratiques. 8 cycles par semaine sont ainsi réalisés et les éprouvettes sont conservées dans l'eau durant les week-end et jours fériés.

- Exposition à l'eau de mer : une eau de mer synthétique a été obtenue par dissolution de sel synthétique utilisé dans l'aquariophilie. La concentration de l'eau de mer a été multipliée par 10 afin d'accélérer les phénomènes de dégradation. Le sel utilisé est un produit de la marque « Aquarium System » nommé Instant Ocean. Un tableau comparant la composition de l'eau de mer naturelle à celle obtenue en utilisant ce sel synthétique est disponible en annexe II. Une partie des échantillons est maintenue immergée dans cette eau synthétique.
- Exposition à des cycles de marnage : Immersion dans l'eau de mer synthétique décrite ci-dessus durant 6h puis exposition à l'air ($20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, HR $70\% \pm 10\%$), durant 6h. Les cycles sont réalisés au moyen de deux bacs communiquant au moyen de 2 pompes programmables qui assurent la continuité du test.

Les photos 3-4, 3-5 et 3-6 montrent les échantillons exposés aux différentes ambiances choisies pour évaluer leur durabilité.



Photo 3-3: malaxeur à vitesse variable pour la confection des mortiers de 2^{ème} phase.



Photo 3-4: échantillons 2^{ème} phase en cure à l'eau ($20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$)



Photo 3-5 : 2^{ème} phase gel/dégel (air -22°C; eau 20°C ± 2°C)



Photo 3-6: 2^{ème} phase immersion eau de mer (20°C ± 2°C) et marnage (cycles de 6h).

3.3. Mise en œuvre des mortiers

3.3.a Etude bibliographique

Les études traitant de l'utilisation de granulats légers ou issus du recyclage de bétons de démolition, soulignent les problèmes de mise en œuvre dus au pouvoir absorbant de ces granulats ([LO 1999]). Ce problème est bien connu et est déjà reporté par M. Virlogeux [VIRLOGEUX 1986-b], qui observe un raidissement du mélange due à l'absorption de l'eau libre par les granulats, d'autant plus important que les granulats sont absorbants et secs. Certaines études se sont donc penchées sur l'état de saturation des granulats qui serait le plus performant, tant du point de vue de la mise en œuvre que des performances du matériau durci. C.S. Poon [POON 2004] et M. Barra de Oliveira [BARRA 1996] concluent que l'utilisation de granulats dans un état de saturation intermédiaire est le plus propice : les granulats secs conduisent à un raidissement excessif du mélange, les granulats saturés, en relargant de l'eau pendant le malaxage, provoquent un lavage de l'interface pâte/granat et affaiblissent ainsi le matériau produit. Les granulats pré-mouillés ou séchés à l'air permettent une bonne maniabilité et conduisent aux résistances à la compression les plus élevées.

Dans le cadre de notre étude, l'état semi saturé est difficile à atteindre car les granulats de sédiments traités absorbent quasi instantanément toute l'eau qu'ils sont capables d'emmagasiner. Les granulats légers utilisés dans certaines études montrent également des vitesses d'absorption assez élevées (70% de l'eau susceptible d'être absorbée en 24 heures, l'est durant les 30 premières secondes d'absorption pour un granulat d'argile expansée nommé « Litcon » utilisé par Y. Lo [LO 1999]). Les granulats de sédiments absorbent leur eau encore plus rapidement, car ils ne possèdent pas de couche vitrifiée due au mode de fabrication, à la différence de la majeure partie des granulats légers artificiels utilisés habituellement. A.M. Neuville [NEUVILLE 2000-b] souligne le rôle de cet enrobage. Selon lui, la quantité d'eau absorbée est évaluée à 50% de l'eau absorbable à 24h, en 30 minutes, mais augmente si la porosité n'est pas fermée par un glaçage ou vitrification. L'expérience du laboratoire dans ce domaine ([BOUCARD 2006]) nous a conduit à choisir de saturer les granulats 24h avant la mise en œuvre en ajoutant aux granulats de sédiments traités 45% de

leur masse en eau (selon les essais de caractérisation faits au préalable). Les essais de C.S. Poon [POON 2004] utilisant des granulats saturés et qui aboutissent à une diminution de la résistance par « lavage » de l'interface pâte/granat doivent être nuancés par le fait qu'il utilisait un rapport Eau/Ciment constant de 0.57. Le contrôle du rapport E/C est très délicat ([POON 2002], [NEUVILLE 2000-b]), c'est pourquoi certaines études lui préfèrent le contrôle de l'affaissement au cône d'Abrams [SAGOE 2001]. Ce choix permet, en réduisant la quantité d'eau libre ajoutée au mélange, de contrebalancer les incertitudes sur la quantité d'eau relarguée par le granulat pendant le malaxage et sur le coefficient d'absorption d'eau réel des granulats en fonction de leur granulométrie et des conditions du gâchage.

3.3.b Réalisation des gâchées

Les granulats de sédiments traités ont été mélangés à de l'eau (45% de leur masse) 24h avant leur mise en œuvre. Comme précisé auparavant (cf. chapitre 2.3.b.v), une fois mouillés, les granulats ont tendance à s'agglomérer. Avant leur introduction dans le malaxeur, les sédiments sont émiettés à la main, afin de faciliter l'homogénéisation du mélange. C'est pourquoi l'ordre d'introduction des constituants qui a été choisi est le suivant : sédiment, sable de seine, ciment, eau. Ceci permet une répartition homogène de la pâte de ciment. En revanche le temps de malaxage nécessaire pour homogénéiser le mélange sable + sédiment était très variable (puisque totalement dépendant de la quantité de sédiment introduite) et a donc pu induire des variations non désirées de la granulométrie des sédiments par usure excessive.

Nous avons choisi de travailler à affaissement constant au cône d'Abrams, l'eau libre était donc ajoutée après tous les constituants jusqu'à obtenir la maniabilité voulue, par appréciation visuelle tout d'abord de la fluidité du mélange, puis en réalisant l'essai au cône d'Abrams. Il est apparu que le contrôle de la maniabilité était difficile : le passage d'un mélange relativement sec à un mélange fluide, correspondait à une faible quantité d'eau ajoutée. Ceci s'explique peut être par le fait que les fines enrobant les granulats passent dans la pâte au-delà d'un certain taux de saturation, et contribuent ensuite à la maniabilité du mélange, alors que jusque là, elles se contentaient d'adsorber de l'eau libre.

Les quantités d'eau de présaturation, d'eau ajoutée au mélange et d'affaissement au cône d'Abrams sont reportées dans le tableau 3-3.

		Ciment (kg)	Sable de Seine classique (kg)	Sable de sédiments (kg)	Eau pré saturation (kg)	eau ajoutée "libre" (kg)	Eau totale (kg)	E "libre"/C	Affaissement au cône (cm)
1 ^{ère} phase	MN*	450	1350	0	0	247.00	247.00	0.55	8
	MS33*	450	899	225	101.15	178.75	279.90	0.40	9
	MS66*	450	450	450	202.69	177.50	380.19	0.39	8.5
	MS100*	450	0	675	303.85	204.00	507.85	0.45	9
2 ^{ème} phase	MN045	450	1350	0	0	202.50	202.50	0.45	2.1
	MN05	450	1350	0	0	225.00	225.00	0.50	8.1
	MN055	450	1350	0	0	247.50	247.50	0.55	15.5
	MS25	450	1012.5	168.8	75.96	173.30	249.26	0.39	7.8
	MS33	450	890	225	101.25	156.10	257.35	0.35	10.6
	MS50	450	675	337.5	151.88	122.20	274.08	0.27	7.8
	MS33NPS	450	890	225	0.00	263.10	263.10	0.58	11.5
	MS33 0/0.315	450	890	225	101.25	132.20	233.45	0.29	10.1
	MS33 0.315/4	450	890	225	101.25	202.50	303.75	0.45	10.2
	MS33SF	450	890	225	101.25	149.90	251.15	0.33	8.9

Tableau 3-3: eau de pré saturation et eau ajoutée au mélange pour viser un affaissement constant de $9\text{cm} \pm 1.5\text{cm}$ (les quantités ont été rapportées à une masse de 450kg de ciment pour faciliter la comparaison).

Ce tableau souligne les difficultés rencontrées pour contrôler tant le rapport E/C que l'affaissement. Les formulations MS33* et MS33 qui sont pourtant identiques en termes de composition, de granulométrie, et de teneur en eau de pré-saturation ont des comportements assez différents. Le malaxeur employé et la qualité du ciment employé diffèrent toutefois entre la 1^{ère} et la 2^{ème} phase. Néanmoins, la figure 3-2 fait ressortir une bonne corrélation entre la quantité de sédiment introduite et la quantité d'eau totale (y compris l'eau de pré saturation) nécessaire pour l'obtention d'un affaissement de $9\text{cm} \pm 1.5\text{cm}$.

La variabilité des résultats d'affaissement pour une quantité de sédiment de 225kg (ce qui correspond au ratio de 33%) est dû aux variations de la nature de la substitution (substitution fine ou grossière, avec ou sans fines), et donc aux difficultés d'anticipation de la teneur en eau adéquate, ce qui provoque des dépassements de l'affaissement visé.

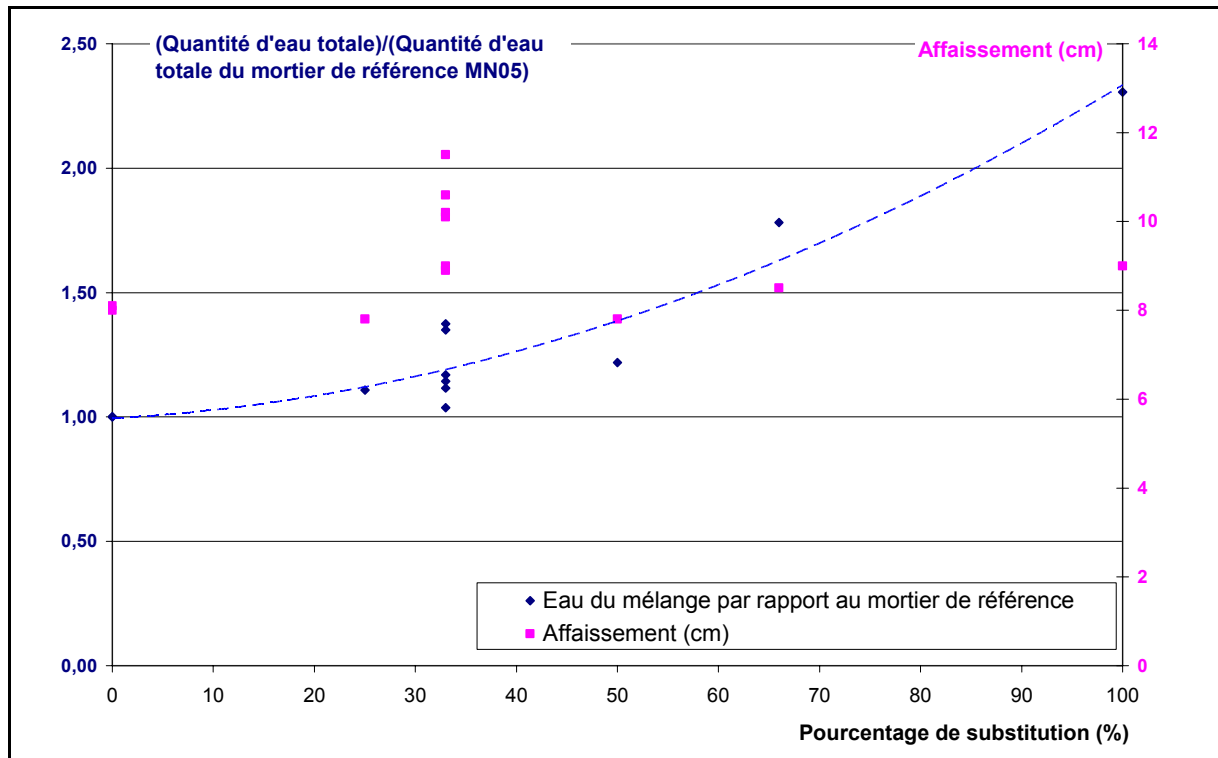


Figure 3-2: relation entre eau totale nécessaire pour obtenir un affaissement donné en fonction de la teneur en sédiments du mélange.

On notera les quantités d'eau totale et l'affaissement, très proches pour les formulations MS33 et MS33NPS, ce qui démontre l'absorption quasi immédiate de toute l'eau susceptible d'être absorbée au bout de 24h. On remarquera également que les quantités d'eau totale nécessaires pour la mise en œuvre des mortiers MS33 et MS33SF sont assez proches : 257 et 251 kg respectivement, ce qui tend à montrer que l'eau absorbée par les fines participe en grande partie à la maniabilité du mélange. En revanche la granulométrie de la substitution influe beaucoup sur les quantités d'eau mises en jeu : 233 kg pour le MS33 0/0.315 contre 304 kg pour le MS33 0.315/4. Ainsi, l'eau contenue dans les plus gros grains reste inaccessible pour la maniabilité de la pâte et donc reste dans la porosité intra granulaire. En revanche, la quantité d'eau totale nécessaire et d'affaissement du mortier MS33 0/0.315 sont très comparables au mortier de référence MN05 : ceci peut avoir plusieurs interprétations possibles :

- Soit les grains fins ne résistent pas au malaxage : la porosité intra granulaire tend à disparaître et l'eau de pré-saturation est libérée dans le mélange ;
- Soit les grains ne sont pas détruits : on peut alors en conclure que la forte teneur en fine et la morphologie des granulats de sédiments traités n'est pas un handicap pour la maniabilité d'un mortier substitué, tant que la granulométrie de substitution est faible.

3.4. Résultats et analyse

3.4.a Masse volumique

La masse volumique des échantillons a été déterminée sur des échantillons cylindriques de 36 à 37mm de diamètre et de hauteurs variables. Séchés dans une étuve à 105°C jusqu'à obtention d'un poids constant, la masse sèche de l'échantillon a été mesurée. Les éprouvettes

ont ensuite été saturées d'eau au moyen d'une cloche à vide jusqu'à obtention d'un poids constant ; séchées superficiellement, leur masse à l'état saturé surface sèche a été mesurée. Le volume des échantillons saturés a été mesuré au moyen d'un pycnomètre, permettant ainsi de déterminer la masse volumique des échantillons. Pour les échantillons de 1^{ère} phase, la masse volumique a été mesurée sur des échantillons ayant mûris durant 28, 60 et 90 jours en cure humide et en atmosphère contrôlée. La masse volumique des échantillons de 2^{ème} phase a été déterminée après 28 jours de conservation dans un bac d'eau.

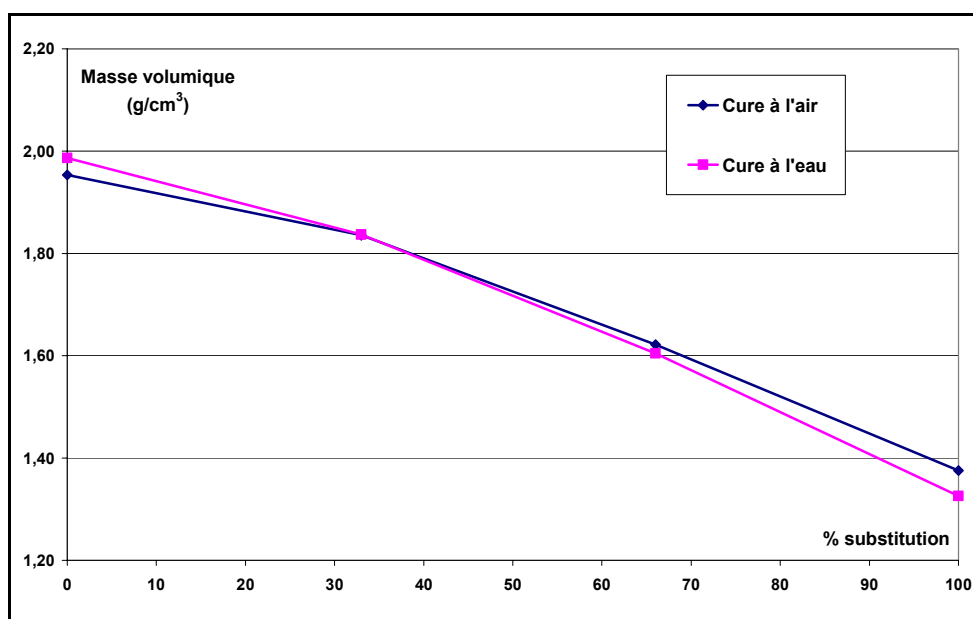


Figure 3-3: masse volumique des échantillons de 1^{ère} phase en cure à l'air et à l'eau après 28 jours.

La figure 3-3 présente l'évolution de la masse volumique des échantillons de mortier de 1^{ère} phase après 28 jours de cure, en fonction de leur taux de substitution et des conditions de conservation. On note une décroissance régulière de la masse volumique avec le taux de substitution : le mortier de référence MN* a une masse volumique comprise entre 1.95 et 1.99 g/cm³ selon les conditions de cure, et le mortier MS100* varie entre 1.33 et 1.38 g/cm³. La diminution de la masse volumique du mélange granulaire, lié à l'introduction de granulats deux fois moins denses, suffit à expliquer l'allure de la courbe. On note également une différenciation entre la masse volumique en cure à l'air et en cure à l'eau : celle-ci devient plus nette avec l'augmentation de la durée de cure. Le tableau 3-4 résume l'évolution de masse volumique des différents mortiers soumis aux deux conditions de cure après 28, 60 et 90 jours.

		Masse volumique g/cm ³		
		28 j	60 j	90 j
MN*	Eau	1.99	2.02	2.03
	Air	1.95	2.02	2.05
MS33*	Eau	1.84	1.87	1.86
	Air	1.84	1.89	1.90
MS66*	Eau	1.60	1.62	1.62
	Air	1.62	1.67	1.69
MS100*	Eau	1.33	1.35	1.34
	Air	1.38	1.43	1.44

Tableau 3-4: évolution de la masse volumique des mortiers de 1^{ère} phase en fonction de la durée et des conditions de cure.

Au bout de 90 jours la masse volumique des échantillons conservés à l'air est plus importante que celle de ceux conservés dans l'eau, et cette différence croît avec le taux de substitution. On pourrait s'attendre à ce que la masse volumique en cure à l'eau soit plus importante du fait de la poursuite de l'hydratation du ciment et donc de la formation d'hydrates remplissant la porosité et augmentant la compacité et la masse volumique du mortier. Les mortiers soumis à une cure à l'air précoce (48h après coulage) perdent rapidement par évaporation leur humidité ce qui freine la réaction d'hydratation et devrait mener à une masse volumique plus faible. Or c'est l'inverse que l'on observe.

Ceci peut s'expliquer par une contraction du mortier liée au séchage : que ce soit pendant la cure à l'air ou pendant le séchage à l'étuve à 105°C. Comme précisé précédemment, l'exposition à l'air intervient très tôt après le coulage, donc sur un matériau jeune et relativement déformable. Le retrait de dessiccation provoque donc une contraction et par la même une densification, d'autant plus importante que le mortier est déformable. En revanche, pour les échantillons conservés à l'eau, le séchage intervient sur un matériau mature et donc moins déformable. La différence entre la masse volumique en cure à l'air et en cure à l'eau est de 0.02, 0.04, 0.07 et 0.1 pour les mortiers MN*, MS33*, MS66* et MS100* respectivement. L'accroissement de cette différence entre les mortiers MN* et MS100* dénote une augmentation de la déformabilité et donc une baisse du module d'élasticité des matériaux avec le taux de substitution.

La figure 3-4 présente l'évolution de la masse volumique des échantillons de mortiers de 2^{ème} phase en fonction de leur formulation. Les valeurs ont été mesurées après 28 jours de cure à l'eau selon le même protocole que les échantillons de 1^{ère} phase. Concernant les mortiers de référence MN045, MN05 et MN055, on notera la faible masse volumique du mortier MN045 alors que celui-ci aurait dû être le plus dense des trois : ceci est simplement dû au moyen de serrage, à l'aiguille vibrante, mal adapté à un mélange aussi sec (affaissement au cône d'Abrams : 2.1cm). La valeur de masse volumique tient donc compte d'une porosité macroscopique, visible à l'œil nu, sous forme de bulles atteignant parfois 2 millimètres de diamètre. Les autres valeurs observées semblent plus conformes à nos prévisions. Toutefois, on note une augmentation non négligeable des masses volumiques entre les mortiers MN* et MN05, et entre les mortiers MS33* et MS33. Ceci peut être attribué aux différences entre les moyens de mise en œuvre utilisés dans les 2 phases. En 1^{ère} phase, une bétonnière avait été utilisée : le malaxage est sensiblement moins énergique que le malaxeur utilisé par la suite. Ceci peut avoir eu pour conséquence, en 2^{ème} phase, de fluidifier le mélange, nécessitant ainsi moins d'eau pour atteindre l'affaissement visé (cf. tableau 3-3), réduisant par là-même la porosité et augmentant la masse volumique du matériau durci. Un malaxage trop énergique peut également avoir eu pour conséquence de briser certains grains de sédiments, réduisant la porosité intra granulaire et accroissant la compacité du mélange.

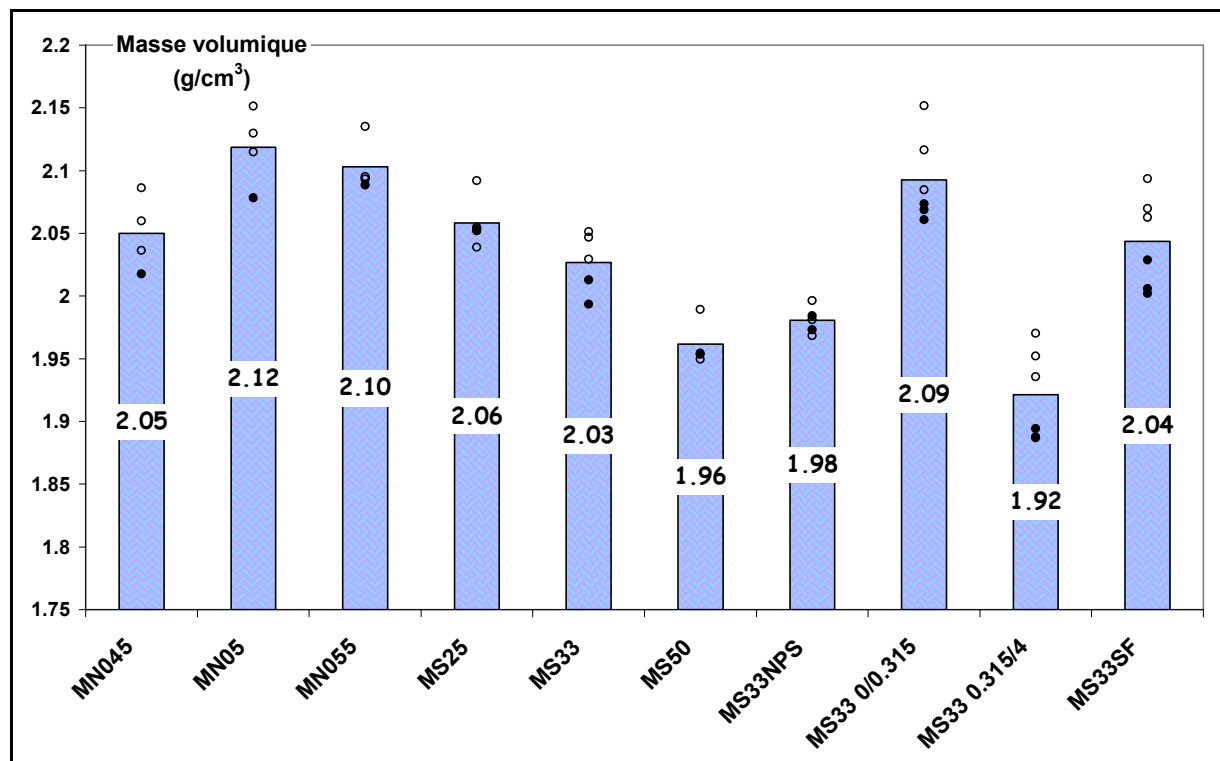


Figure 3-4: masse volumique des échantillons de 2^{ème} phase.

Une décroissance régulière de la masse volumique est observée avec l'augmentation du taux de substitution et peut être attribuée à la porosité intra granulaire, comme expliqué pour les échantillons de 1^{ère} phase. La baisse de masse volumique du mortier MS33NPS (utilisant des granulats non pré-saturés) est probablement due à la plus grande fragilité des granulats de sédiments lorsque ceux-ci sont pré-mouillés : la baisse de masse volumique, à mettre en parallèle avec l'augmentation de la porosité (cf. chapitre 3.4.b), peut donc être attribuée à une meilleure conservation de la porosité intra granulaire. Les masses volumiques des formulations MS33 et MS33SF sont équivalentes. En revanche la granulométrie de la substitution a un impact majeur sur la masse volumique des matériaux réalisés. L'utilisation de la fraction inférieure à 0.315mm permet d'atteindre une valeur de 2.09 g/cm³ lorsque la fraction supérieure à 0.315mm produit un matériau ayant une masse volumique de 1.92 g/cm³ et le mortier substitué à 50% n'atteint que 1.96 g/cm³. Dès lors, on peut s'interroger sur la conservation de la porosité intra granulaire des granulats inférieurs à 0.0315mm. En effet, le mortier MS33 0/0.315 est équivalent sur ce point aux mortiers de référence dont les granulats ont une porosité inférieure à 1%. Toutefois, une amélioration de la compacité du squelette granulaire liée à la forte teneur en fines des granulats de sédiments traités, peut, en partie, expliquer la compensation de la porosité des grains.

3.4.b Porosité

La figure 3-5 et le tableau 3-5 présentent l'évolution de la porosité accessible à l'eau mesurée sur les échantillons ayant servi au calcul de la densité. L'évolution est inverse à celle de la masse volumique et la figure 3-6 souligne la bonne corrélation entre les mesures de masse volumique et de porosité. Ces mesures confirment l'accroissement de la densité en cure à l'air par rapport à la cure à l'eau, et l'augmentation de la différence entre les deux conditions de cure avec la durée de la cure.

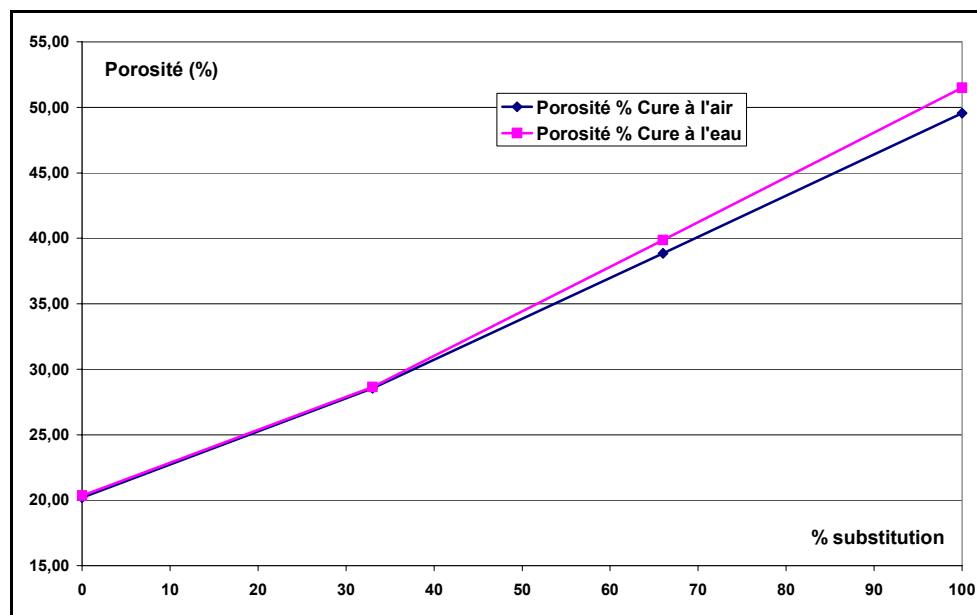


Figure 3-5 : porosité des échantillons de 1ère phase en cure à l'air et à l'eau après 28 jours.

		Porosité (%)		
		28 j	60 j	90 j
MN*	Eau	20,34	19,77	19,65
	Air	20,20	20,74	20,25
MS33*	Eau	28,64	29,13	28,90
	Air	28,55	28,77	27,95
MS66*	Eau	39,87	39,62	39,97
	Air	38,86	37,41	36,71
MS100*	Eau	51,49	51,14	51,61
	Air	49,55	47,30	46,89

Tableau 3-5: évolution de la porosité des mortiers de 1ère phase en fonction de la durée et des conditions de cure.

La figure 3-7 présente les résultats des mesures de porosité sur les échantillons de 2^{ème} phase après 28 jours de cure. Comme en 1^{ère} phase, la porosité évolue de façon inverse à la masse volumique. L'interprétation des résultats est donc identique à celle faite pour la masse volumique. En ce qui concerne le mortier MN045, les vides dus au serrage ne sont pas accessibles à l'eau dans les conditions de mesure utilisées (saturation sous cloche à vide) en raison de la compacité de la pâte et du temps de saturation insuffisant. La porosité de cette formulation est donc assez largement sous-estimée comme le souligne la figure 3-8, et la mesure de la masse volumique a également pu être perturbée par ces difficultés pratiques. Cette valeur de porosité est donc à prendre avec beaucoup de recul lors de l'interprétation de certains résultats, notamment ceux de résistance en compression. En revanche, pour d'autres essais tels que la résistance au gel/dégel, seule la porosité accessible à l'eau a une réelle influence sur le comportement. Dans ce cas, la valeur de porosité présentée ici est utilisable pour interpréter les résultats d'essais.

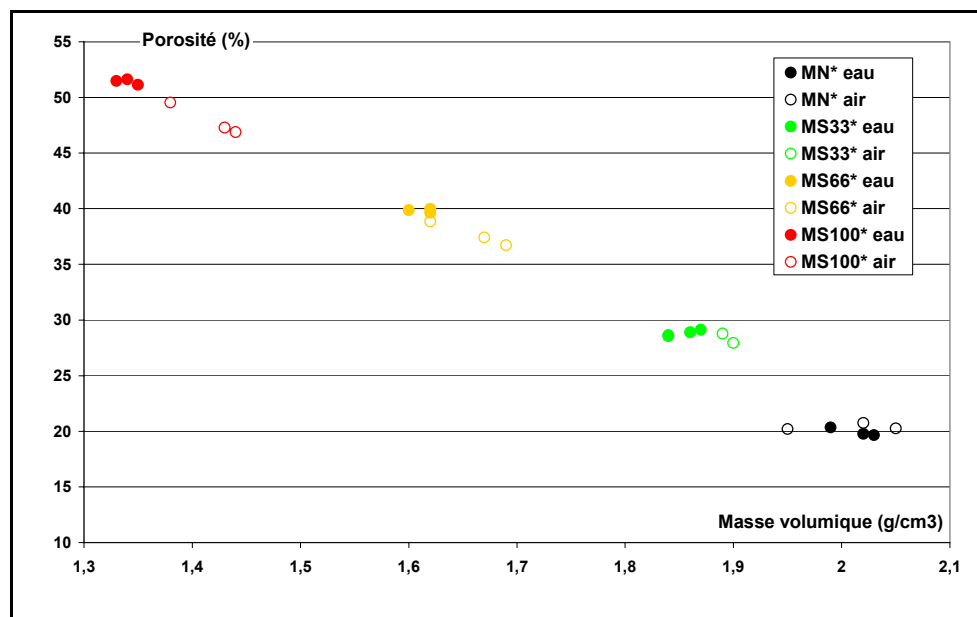


Figure 3-6: relation entre masse volumique et porosité pour les différentes formulations et conditions de cure (1^{ère} phase).

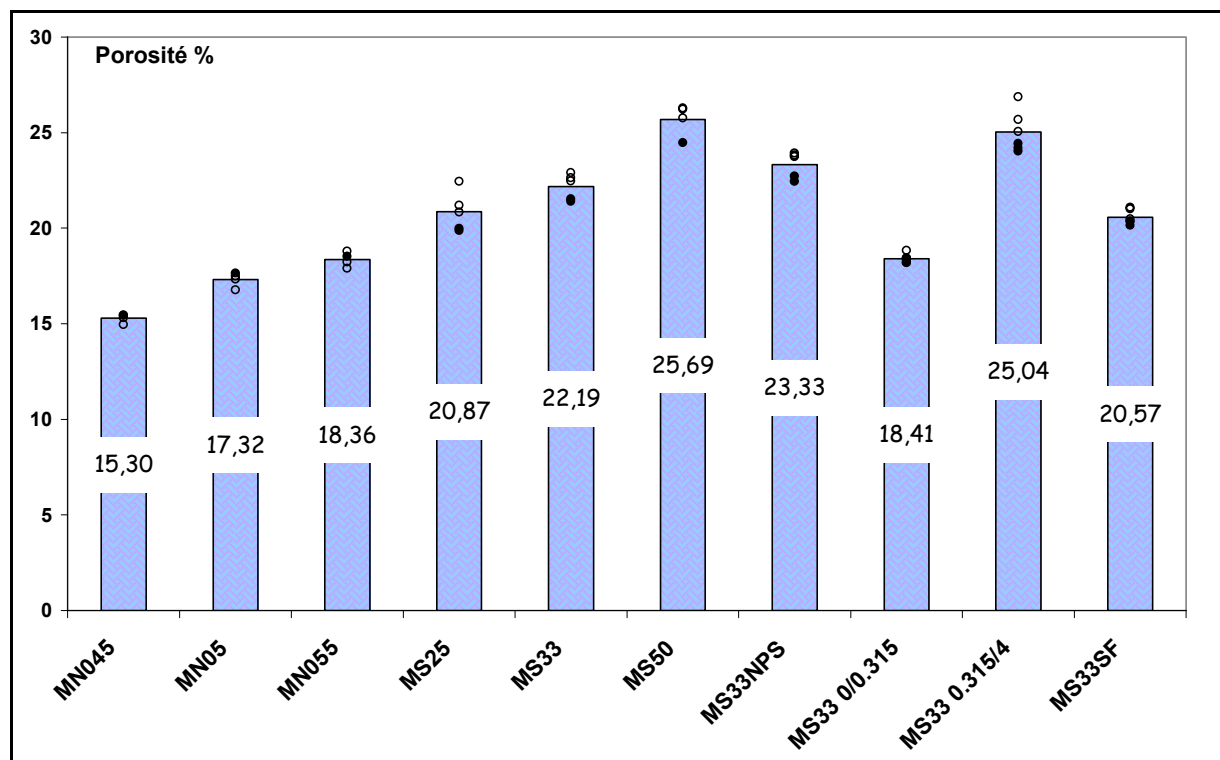


Figure 3-7: porosité des échantillons de 2^{ème} phase.

La figure 3-8 présente la relation entre masse volumique et porosité pour la 2^{ème} phase.

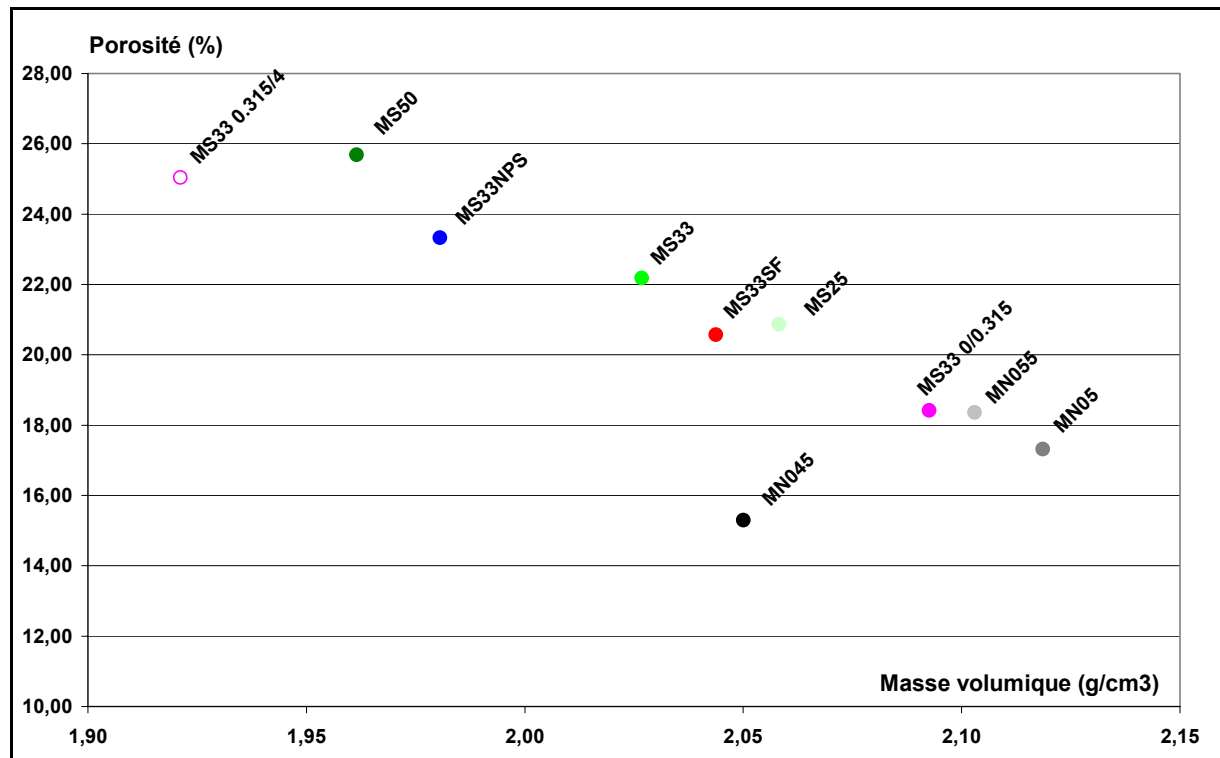


Figure 3-8: relation entre masse volumique et porosité pour les différentes formulations et conditions de cure (2^{ème} phase).

On retiendra de cette étude les importantes variations de porosité et de masse volumique entre les diverses formulations. Le taux de substitution et la granulométrie utilisés permettent une bonne maîtrise de ce paramètre, ce qui peut s'avérer décisif pour la valorisation. En effet, une faible masse volumique peut être intéressante et procurer un avantage au matériau substitué par rapport à un matériau classique de performance mécanique équivalente. Par ailleurs, la porosité est un paramètre de 1^{er} ordre pour la résistance et la durabilité des matériaux à matrice cimentaire.

3.4.c Résistance à la compression

Les essais de résistance en compression sont essentiels pour caractériser la réussite de la valorisation, tant ce paramètre est important pour définir les utilisations possibles du matériau et sa qualité générale.

3.4.c.i. 1^{ère} phase

Protocole et matériel

Les essais de 1^{ère} phase ont été réalisés sur des éprouvettes cylindriques d'élancement 2 et de diamètre 36mm. Au vu du nombre d'échantillons à tester (minimum de 3 échantillons pour chaque formulation et chaque période de cure, soit 72 éprouvettes), nous avons choisi de ne rectifier les faces des échantillons que sommairement. Un soin particulier a toutefois été apporté au tronçonnage des extrémités des échantillons afin de garantir un défaut de parallélisme entre les faces le plus faible possible. De plus une rotule spécialement conçue pour ces essais, de même diamètre que l'éprouvette a été placée entre l'échantillon et le plateau supérieur de la presse (cf. photo 3-7). Ce dispositif a montré son efficacité pour réduire les effets de flexion parasite dus aux défauts de parallélisme des échantillons [YURTDAS 2003]. Cependant la correction apportée par cette rotule ne peut compenser que des défauts « raisonnables ». Or des défauts de parallélisme atteignant parfois 0.4mm ont été

mesurés sur certaines éprouvettes, nous conduisant à écarter certaines valeurs de résistance jugées non représentatives. Le nombre d'essais réalisés est néanmoins suffisant pour que les tendances observées soient jugées significatives. Les essais ont été réalisés sur une presse mécanique de type Instron[®] d'une capacité de 300kN. L'acquisition des données (capteur de force et déplacement de la traverse de la presse) est assurée par l'unité de pilotage de la presse. L'essai est piloté en déplacement, à raison de 2 μ m/s.

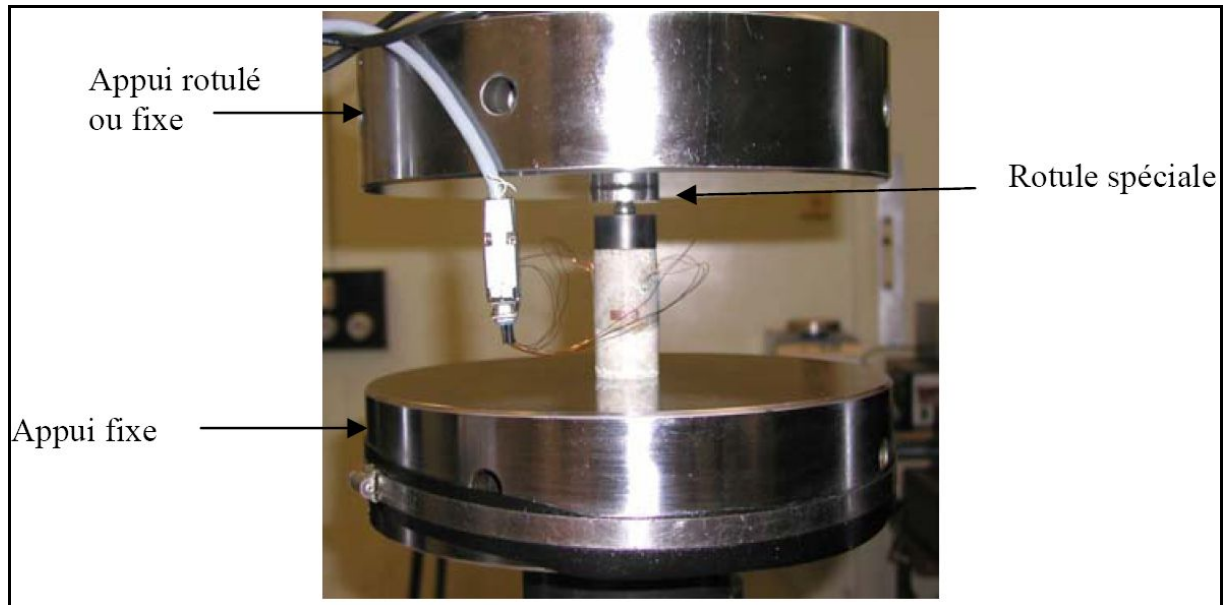


Photo 3-7: échantillon équipé de la rotule spéciale, soumis à un essai de compression uni axial sur une presse hydraulique Instron[®] de 500kN. (Source photo : essai de I. Yurtdas [YURTDAS 2003])

Résultats

Les résultats des essais de résistance en compression uni axiale à 28 jours pour les deux conditions de cure sont présentés sur la figure 3-9. Comme cela a été précisé précédemment, les problèmes de parallélisme nous ont conduits à éliminer certaines valeurs, jugées non représentatives. Les points de mesure apparaissent toutefois dans la figure 3-9 mais la courbe de moyenne ne tient pas compte de ces points.

Le tableau 3-6 compare l'ensemble des données de la figure 3-9. On observe un gain de résistance à la compression par rapport au mortier de référence pour tous les taux de substitution et quelles que soient les conditions de cure. Le gain est plus sensible en cure à l'air et atteint 42% pour le mortier substitué à 33%. Ce taux de substitution semble être un optimum car en cure à l'eau, le gain est également maximal pour cette formulation mais n'atteint que 17%. Le rapport entre les résistances en cure à l'air et en cure à l'eau indique que les différences de résistance entre les deux conditions de cure sont réduites lors de l'emploi de sédiments traités. Les effets des conditions de cure seraient donc amoindris lors de l'utilisation de granulats de sédiments traités. Ceci s'explique par un phénomène de cure interne due à la présence dans le mortier de granulats poreux saturés d'eau. Ils compensent le départ de l'eau lors du séchage, permettant ainsi une meilleure hydratation de la pâte se rapprochant ainsi des conditions de la cure humide (cf. paragraphe 3.5.a).

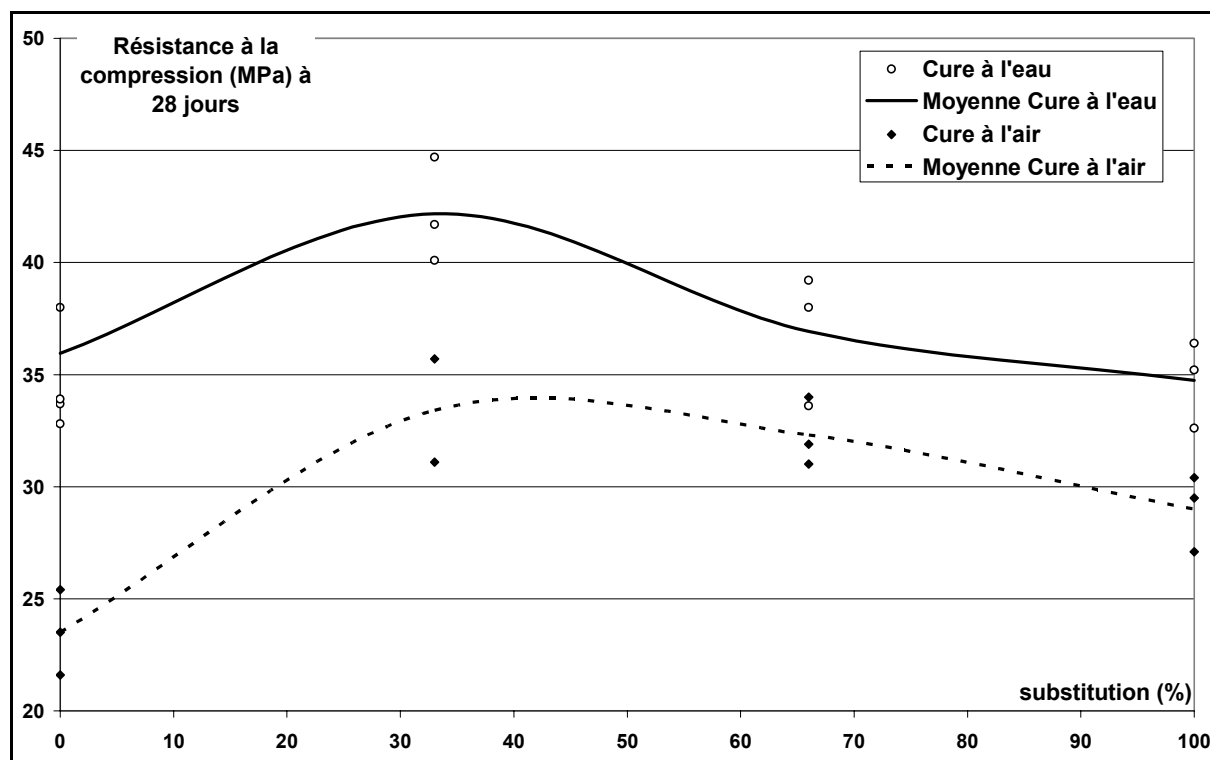


Figure 3-9: résistance à la compression (R_c) uni-axiale des mortiers de 1^{ère} phase en fonction du taux de substitution et des conditions de cure.

		MN*	MS33*	MS66*	MS100*
$R_{c_{air}}/R_{c_{eau}}$		0.654	0.792	0.875	0.835
Pourcentage par rapport à la valeur du mortier de référence à 28 jours	Cure air	100	142	137	123
	Cure eau	100	117	103	97

Tableau 3-6 : comparaison des données de résistance à la compression uni axiale des mortiers de 1^{ère} phase. ($R_{c_{air}}/R_{c_{eau}}$ est le rapport entre les résistances à la rupture en compression des échantillons conservés dans l'air par rapport à ceux conservés dans l'eau).

Les figures 3-10 et 3-11 présentent l'évolution de la résistance à la rupture en compression des mortiers de 1^{ère} phase selon la durée de la cure et fonction de la nature de celle-ci.

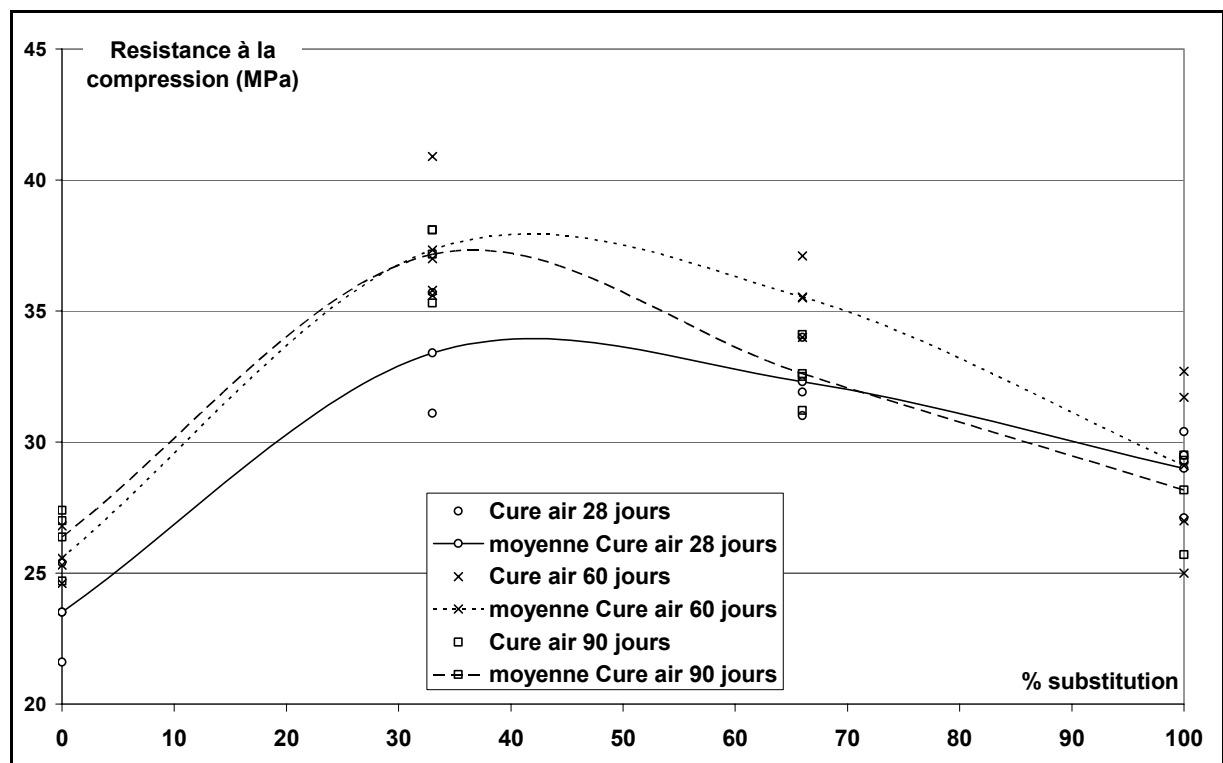


Figure 3-10: évolution de la résistance à la compression uni axiale en fonction du taux de substitution et de la durée de cure à l'air.

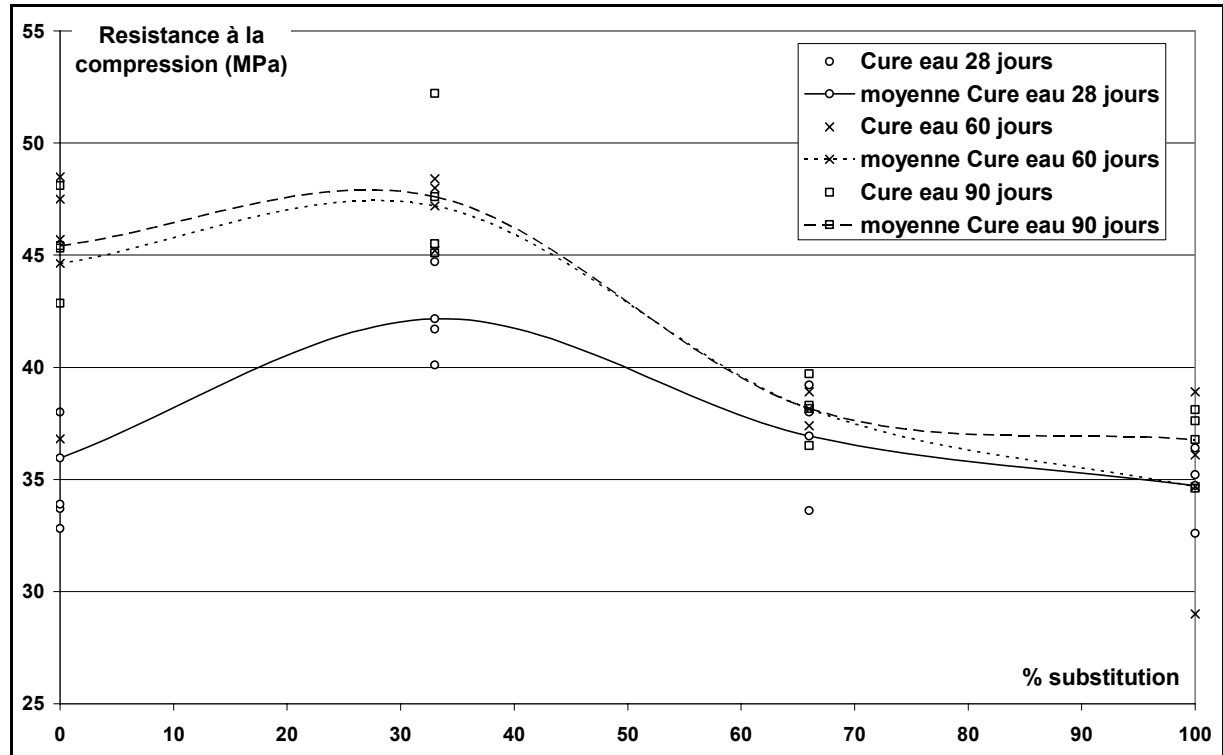


Figure 3-11: évolution de la résistance à la compression uni axiale en fonction du taux de substitution et de la durée de cure à l'eau.

3.4.c.ii. 2ème phase

Protocole et matériel

Les mesures de résistance sur les mortiers de 2^{ème} phase ont été réalisées sur des éprouvettes cylindriques de 37mm de diamètre et d'élancement de 2 après 28 jours de cure à l'eau. Comme en 1^{ère} phase, un soin particulier a été apporté au tronçonnage des extrémités des échantillons afin de garantir un faible défaut de parallélisme entre les faces, de plus la rotule spéciale a été utilisée pour compenser les défauts. Ces défauts ont atteint au maximum 0.2mm sur ces éprouvettes. Les essais ont été réalisés sur une presse hydraulique de type Instron® d'une capacité de 500kN. L'essai a été piloté en déplacement, à raison de 2µm/s, et seule la valeur à la rupture a été retenue.

Résultats

La figure 3-12 illustre les résultats de ces essais. Les mortiers de référence MN045, MN05 et MN055 ont des résistances à la rupture respectives de 46, 59 et 55 MPa. La résistance du mortier de E/C=0.45 devrait être la plus importante. Le comportement observé est dû à une mauvaise mise en œuvre qui a provoqué une augmentation des vides et donc une baisse de la résistance. La corrélation entre porosité et résistance est souvent vérifiée (même si certaines études montrent qu'une augmentation de porosité n'est pas forcément indicatrice d'une baisse de résistance [ZAKARIA 1996]), mais dépend dans une certaine mesure de paramètres tels que la distribution de taille des pores ou la masse volumique absolue. Ces différences expliquent certainement la répartition observée sur la figure 3-13.

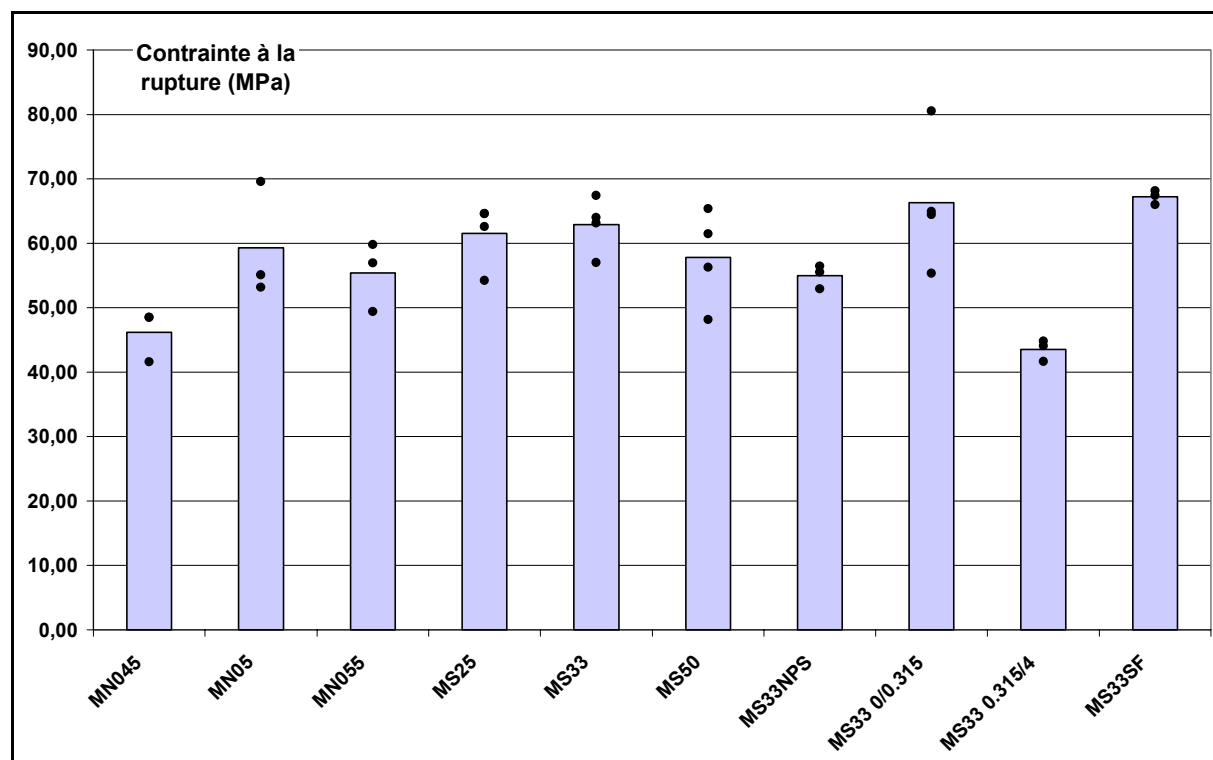


Figure 3-12: contrainte à la rupture des mortiers de 2^{ème} phase après 28 jours de cure à l'eau.

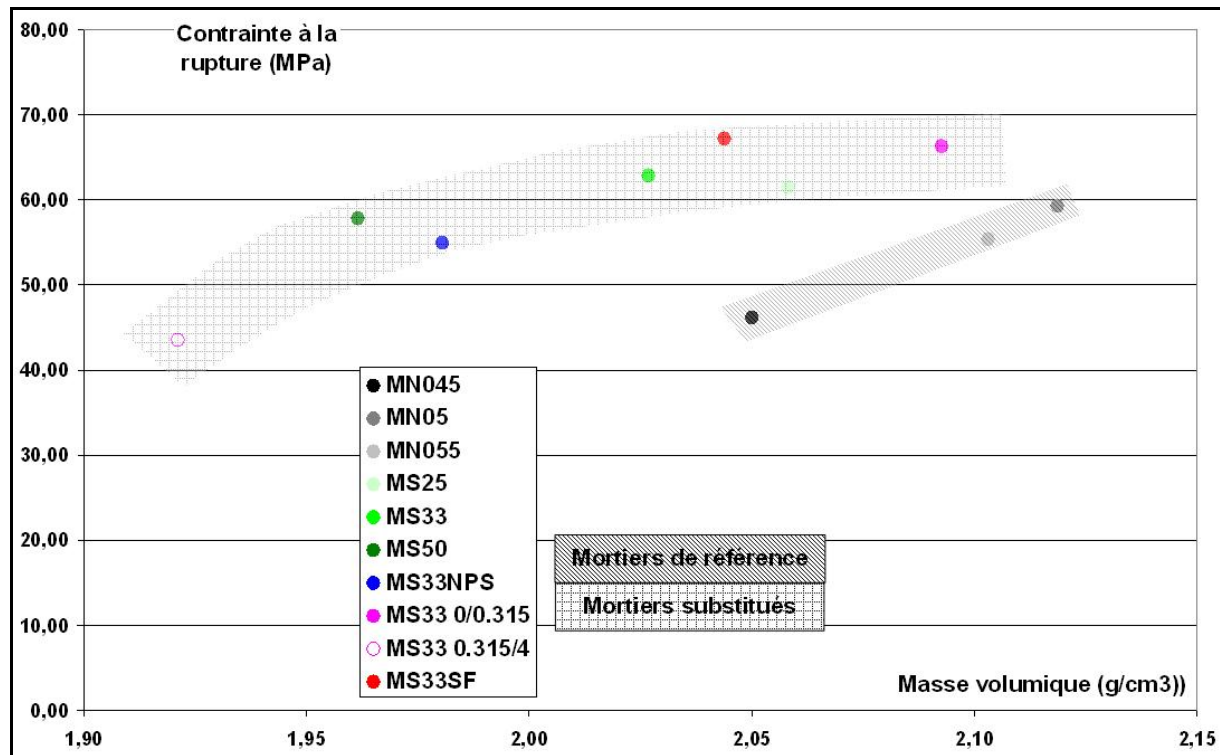


Figure 3-13: relation entre masse volumique apparente et contrainte à la rupture pour les mortiers de 2ème phase après 28 jours de cure à l'eau.

Les mortiers MS25, MS33 et MS50 permettent d'apprécier l'effet du ratio de substitution du sable naturel par un sable de sédiment traité de même granulométrie sur les performances du matériau. On observe une légère augmentation de la résistance pour les mortiers MS25 et MS33, +4% et +6% respectivement puis une baisse de 3% pour le mortier substitué à 50%. Au vu de la dispersion des résultats, (de -16% à +21% pour le mortier MS330/0.315), ces variations ne peuvent pas être considérées comme représentatives, mais laissent tout de même supposer que l'optimum de substitution se situe bien aux alentours de 33%. Cet ordre de grandeur se retrouve assez fréquemment dans les études de valorisation de matériaux recyclés ou de déchets (20% pour S. M. Levy [LEVY 2004], de 20 à 30% pour J.M. Khatib [KHATIB 2005], 30% pour Nik. D. Oikonomou [OIKONOMOU 2004] et jusqu'à 50% pour I.B. Topçu [TOPCU 1997]). En revanche il apparaît clairement que le paramètre le plus influent est la granulométrie de la substitution : le mortier MS33 0/0.315 est 52% plus résistant que le mortier MS33 0.315/4 et 12% plus résistant que le mortier de référence MN05. En revanche on explique mal la résistance du mortier formulé sans fines. Sa porosité et la taille de la substitution sont relativement élevées, et pourtant sa résistance est supérieure à toutes les formulations excepté le mortier MS33 0/0.315.

3.4.d Mesure du module d'Young

3.4.d.i. 1^{ère} phase

Comme cela a été expliqué précédemment, le module d'Young des échantillons de 1^{ère} phase n'a pu qu'être estimé à partir du déplacement de la traverse supérieure de la presse. La lecture de déplacement prend donc en compte la déformation de la traverse, du capteur de force, la rotule supplémentaire. Un étalonnage prenant en compte ces paramètres a été effectué mais la mesure du module d'Young ne peut être que comparative, c'est pourquoi les résultats présentés sont en pourcentage de la valeur de module d'Young du mortier de référence après 28 jours de cure. La figure 3-14 présente l'évolution du module d'Young des

échantillons de 1^{ère} phase en cure à l'eau au cours du temps et en fonction du ratio de substitution, et la figure 3-15 présente cette même évolution pour les échantillons en cure à l'air.

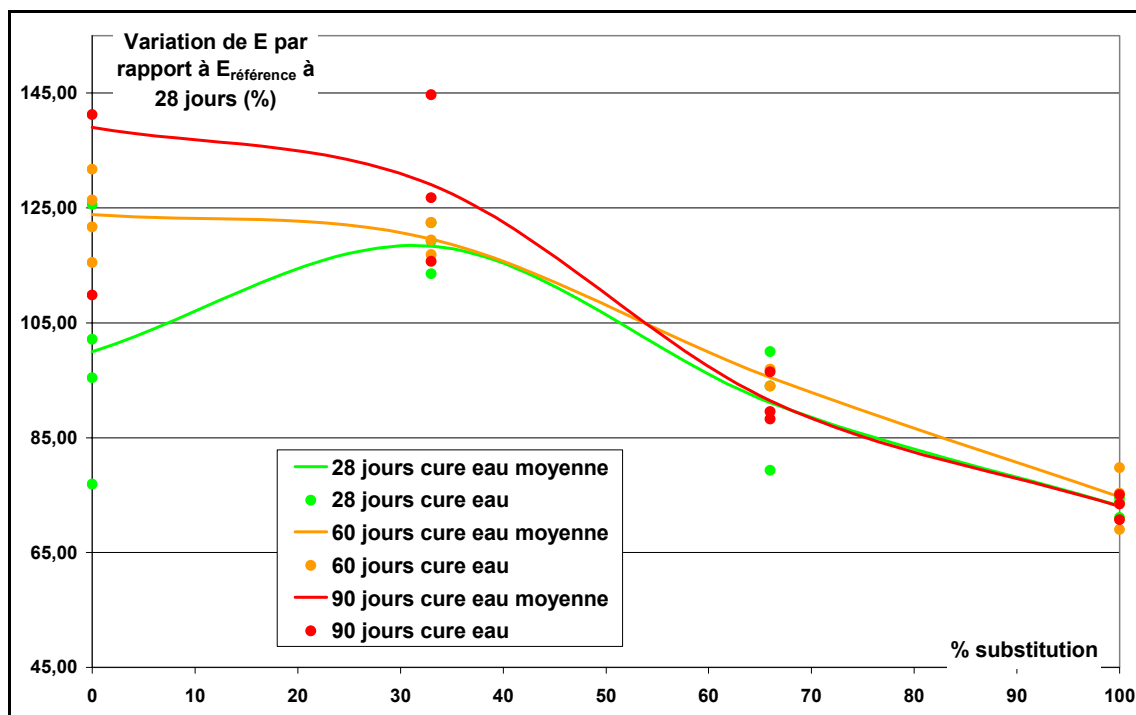


Figure 3-14: évolution du module d'Young en fonction du taux de substitution et de la durée de cure à l'eau (exprimée en pourcentage du module d'Young du mortier de référence à 28 jours)

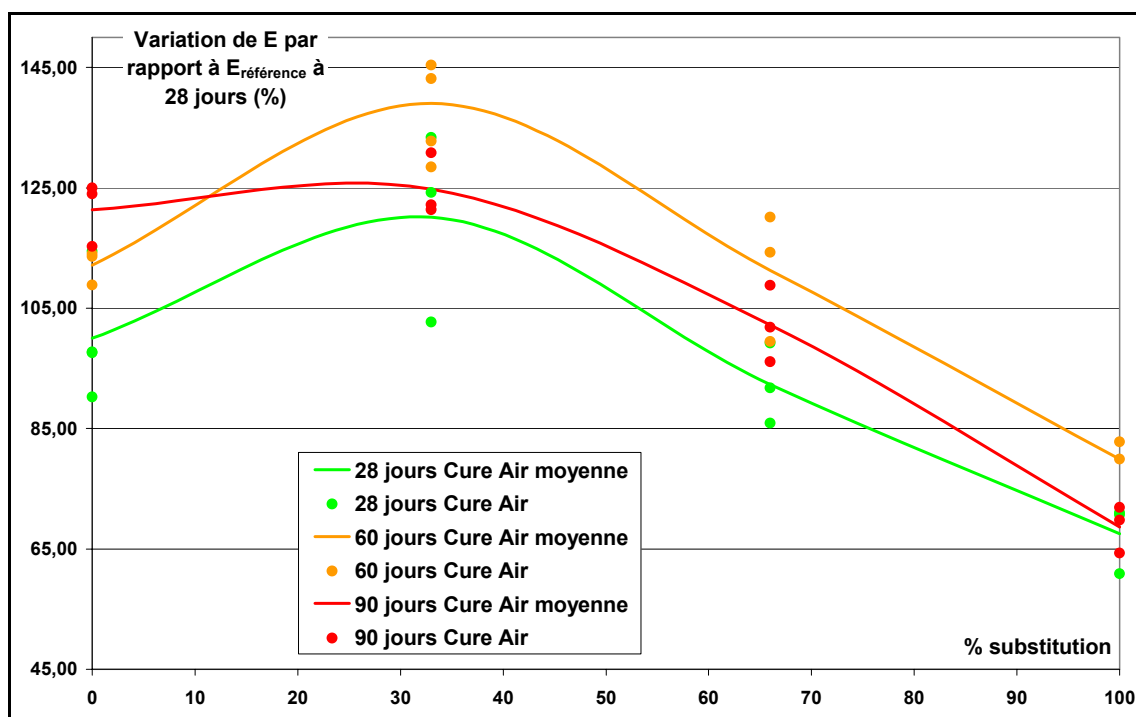


Figure 3-15 : évolution du module d'Young en fonction du taux de substitution et de la durée de cure à l'air (exprimée en pourcentage du module d'Young du mortier de référence à 28 jours)

Malgré le mode de mesure du module d'Young et la dispersion des résultats, on peut considérer comme significatives certaines observations :

- Pour le mortier de référence, le module d'Young croît avec la durée de la cure, ce qui va dans le sens d'une densification de la pâte liée à la poursuite de l'hydratation.
- En cure à l'eau, le mortier de référence connaît une croissance régulière de son module d'Young alors que les mortiers substitués semblent avoir atteint leur maximum dès 28 jours : ceci renforce l'hypothèse d'un accroissement de la vitesse de prise en présence de sédiments, peut être due à la présence de chlorures. Une autre explication est fournie par la littérature sur ce sujet et exposée plus loin (cf. paragraphe 3-5-c.)
- Le module d'Young à 90 jours inférieur à celui du module d'Young à 60 jours n'est pour l'instant pas expliqué.
- Les mortiers MN* et MS33* ont des modules assez équivalents. En cure à l'air, un léger accroissement du module peut être noté en début de cure (après 28 jours), ce qui confirmerait l'optimum de 33%. Cet optimum se retrouve en cure à l'eau après 28 jours de cure : ceci va dans le sens d'une augmentation de la vitesse de prise des mortiers substitués par rapport au mortier de référence. En fin de prise en revanche, la présence des granulats de sédiments plus déformables pénalise le mortier substitué.
- En revanche la forte décroissance du module pour les pourcentages de substitution de 66 et 100%, quelles que soient les conditions de cure, est très nette. Elle peut être attribuée à l'augmentation du volume de granulats de sédiments dans le mortier. Le module d'Young de ces grains peut donc être considéré comme assez largement inférieur à celui des grains de sable de Seine.

3.4.d.ii. 2^{ème} phase

Un dispositif de mesure a été spécialement mis en place pour évaluer le module d'Young des échantillons de 2^{ème} phase. En effet, la plupart de ces échantillons étaient destinés à subir des cycles de dégradation, et la mesure du module d'Young est le critère que nous avons choisi pour évaluer les dommages subis par le matériau : nous devions donc disposer d'un dispositif de mesure simple à mettre en œuvre (en raison du grand nombre d'échantillons à tester), non destructif (le suivi de l'évolution du module se fait sur les mêmes éprouvettes pour garantir une meilleure représentativité des résultats), peu dépendant du degré de saturation (sécher les échantillons avant mesure, puis les réhydrater, n'est pas représentatif du comportement normal du matériau : les mesures de module dynamique par ultrasons étaient donc peu adaptées), n'étant pas susceptible d'être dégradés par les conditions d'essais (ce qui exclut l'utilisation de jauges de déformation).

Nous avons donc conçu deux colliers en aluminium se fixant sur une éprouvette de 37mm de diamètre au moyen de huit vis (2 vis mobiles par collier). Le collier haut est équipé de 4 capteurs de déplacements (Miniature Spring Return (Gauging) LVDT Displacement Transducer. Référence D6/01000A, marque RDP) disposant d'une course efficace de 1mm. L'extrémité de chaque capteur repose sur le collier inférieur permettant ainsi de mesurer la déformation longitudinale de l'éprouvette. Les colliers sont fixés de façon à mesurer la déformation d'une section de 3cm de haut située au milieu de l'éprouvette. Un capteur de force rotulé (marque REP type C2S), d'une capacité de 5 tonnes permet de mesurer la contrainte appliquée à l'échantillon. Le capteur de force et les 4 LVDT sont reliés à un conditionneur de signal (marque : National Instruments. Châssis 4 slots SCXI-1000. Module

de conditionnement 8 voies programmables jauges de contraintes SCXI-1520. Module de conditionnement 8 entrées pour capteurs de déplacement LVDT et résolveurs RVDT SCXI-1540), qui envoie les informations à un ordinateur via une carte d'acquisition (National Instruments. PCI 6221 : 16 voies d'acquisition, 16 bits). Le traitement et l'enregistrement des données acquises se fait au moyen du logiciel Labview. Le programme Labview a été spécialement conçu pour cet essai. La contrainte axiale a été appliquée au moyen d'une presse de mécanique des sols (Seditech) d'une capacité de 5 tonnes. La figure 3-16 présente le schéma de principe du dispositif de mesure. Les colliers de fixation, les LVDT ainsi que le capteur de force sont visible sur la photo 3- 8.

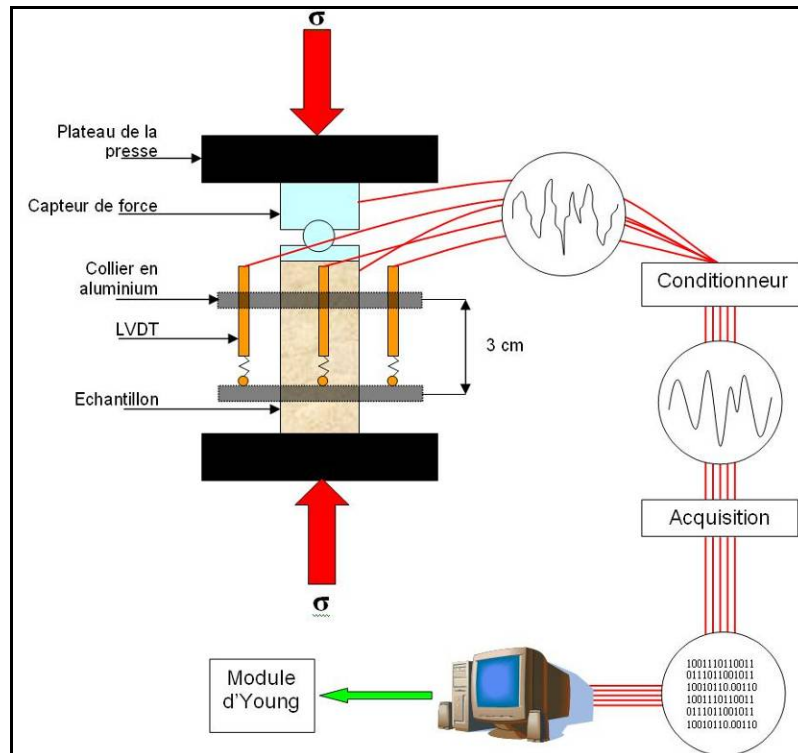


Figure 3-16: schéma de principe du dispositif de mesure du module d'Young.



Photo 3-8: colliers, LVDT, capteur de force et échantillon de mortier: mesure du module d'Young.

L'essai est piloté en déplacement ($2\mu\text{m/s}$). La mesure se fait après un cycle de chargement/déchargement (montée jusqu'à 11MPa, puis décharge jusqu'à 4MPa). La mesure du module d'Young se fait sur la pente de recharge de la courbe contrainte/déformation. La

déformation du matériau est obtenue en moyennant les déplacements des 4 LVDT et en divisant ce déplacement moyen par la hauteur de mesure, soit 3cm. La détermination du module d'Young est réalisée grâce au tableur Excel, en utilisant une régression linéaire sur la portion de courbe correspondant à la recharge. Un exemple de calcul par régression linéaire du module d'Young est présenté sur la figure 3-17. On peut également tracer la courbe contrainte/déformation pour chacun des LVDT. La plus ou moins bonne superposition des 4 courbes permet d'évaluer la qualité de la préparation de l'éprouvette et donc la fiabilité de la mesure du module d'Young obtenue. La figure 3-18 présente les 4 courbes obtenues pour l'essai présenté dans la figure 3-17. Il n'y a pas superposition des courbes, mais plusieurs essais préalables à la campagne de mesure permettent d'affirmer que la mesure de module d'Young obtenu en moyennant ces 4 déplacements est très proche d'une valeur obtenue au moyen de jauges de déformation.

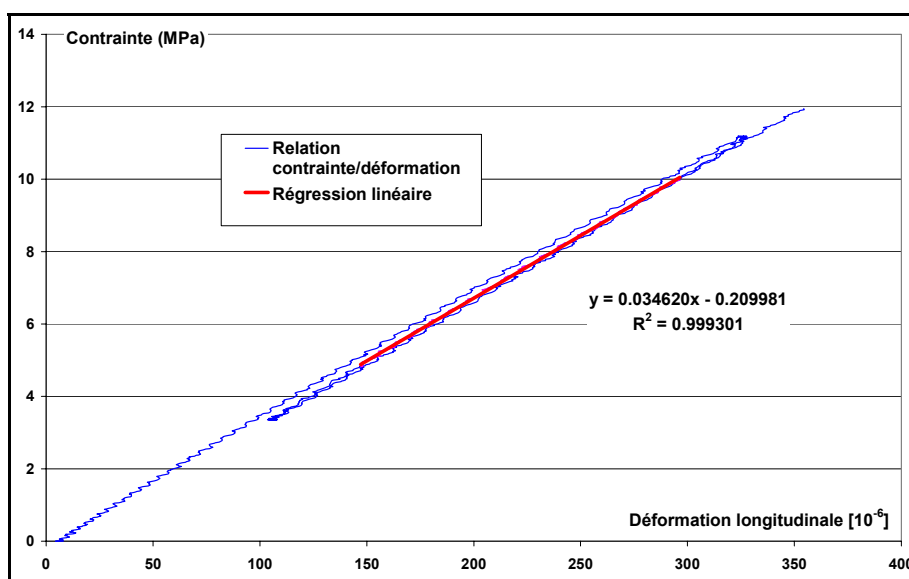


Figure 3-17: calcul du module d'Young sur un mortier MN05 à 28 jours (la pente de la courbe de recharge indique un module d'Young de 34620 MPa)

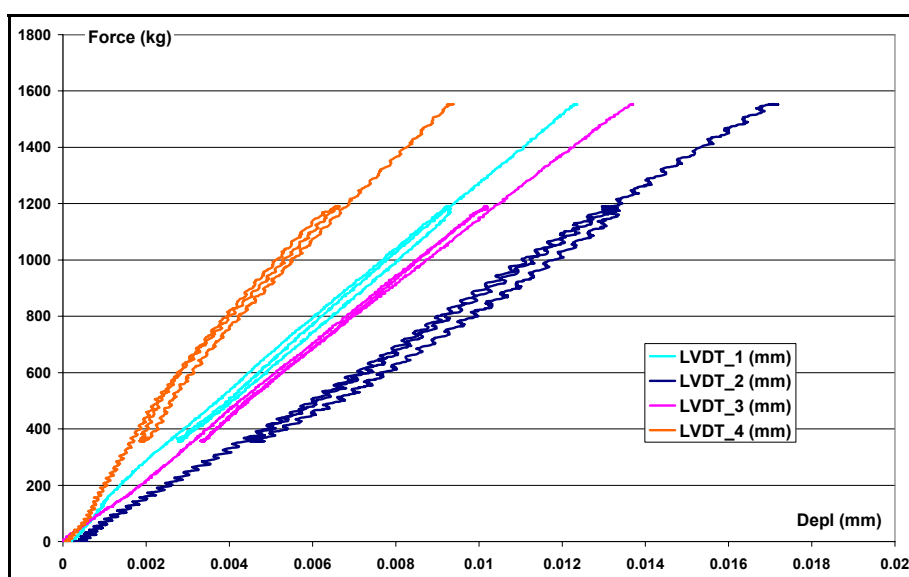


Figure 3-18: écarts de mesure entre les LVDT dus aux défauts de parallélisme et de surfacage de l'échantillon (mesure sur mortier MN05 à 28 jours).

Les modules d'Young des différentes formulations de mortier de 2^{ème} phase sont présentés par la figure 3-19. Le module d'Young est déterminé par une moyenne sur 5 éprouvettes. La figure 3-20 permet de comparer les modules des éprouvettes à l'état saturé (à la sortie du bac de conservation à 28 jours), et à l'état sec mesuré sur deux à trois échantillons (séchage en étuve à 60°C jusqu'à poids constant). Comme le souligne la figure 3-21, l'écart entre le module d'Young mesuré à l'état saturé et le module d'Young mesuré sur éprouvettes sèches, est lié à la porosité du matériau est donc à la quantité d'eau contenue dans le matériau. Seul le mortier MS33SF s'écarte de cette tendance. Les incertitudes de mesure sont peut être seules responsables de cette différence.

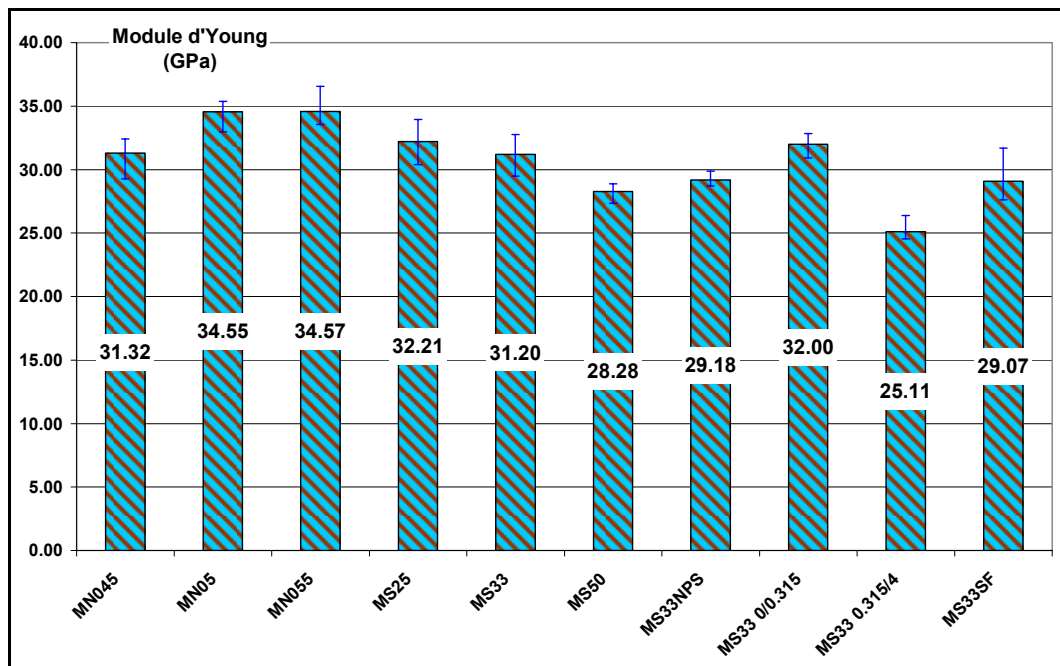


Figure 3-19: module d'Young (GPa) des mortiers de 2^{ème} phase après 28 jours de maturation.

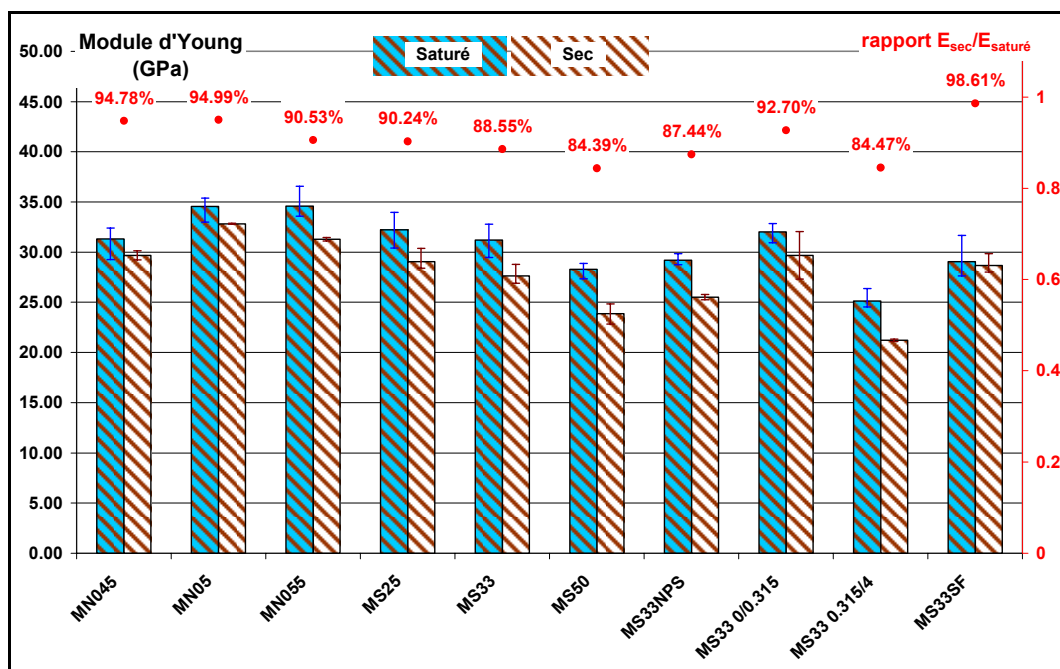


Figure 3-20 : comparaison module d'Young état sec et saturé des mortiers de 2^{ème} phase après 28 jours de maturation.

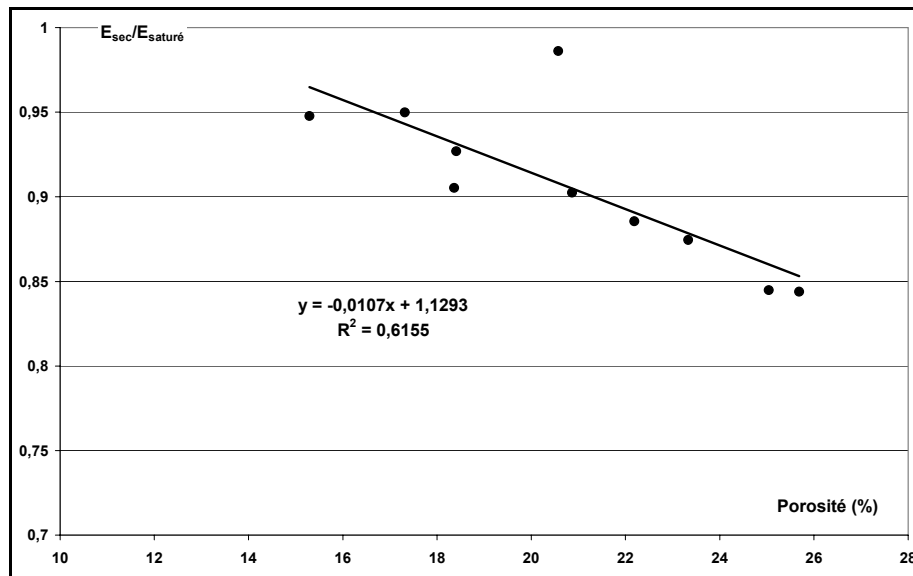


Figure 3-21: relation entre le rapport du module d'Young mesuré à l'état saturé sur celui à l'état sec, et la porosité du matériau.

Le mortier de référence MN045 a un module d'Young relativement faible, principalement dû à la présence de vides causés par le mauvais serrage du mélange. Les mortiers MN05 et MN055 ont des modules équivalents. On note une décroissance du module avec l'augmentation du ratio de substitution (mortiers MS25, MS33 et MS50). La légère augmentation du module observée en cure à l'eau pour le mortier de 1^{ère} phase substitué à 33%, n'est pas observée ici (cf. chapitre 3.4.d.i). L'emploi d'un ciment de plus grande résistance caractéristique en est peut être la cause : on se trouve alors après 28 jours de cure dans la même configuration qu'en 1^{ère} phase après 60, et à plus forte raison, 90, jours de cure à l'eau.

Le module d'Young des autres formulations suit la même évolution que la porosité et la résistance en compression. L'usage de la fraction fine de sédiments (MS33 0/0.315) ne permet toutefois pas d'obtenir un module élastique équivalent à celui des mortiers de référence.

Le maintien des performances mécaniques et, dans certains cas, leur amélioration, lors de l'usage de granulats légers ou issus du recyclage, se retrouve dans de nombreuses études. La plupart des études traitent des bétons légers, mais l'analogie entre béton et mortier (que l'on peut considérer comme un micro-béton) permet d'utiliser la bibliographie sur ces matériaux pour tenter de comprendre les mécanismes mis en jeu. Différents paramètres peuvent les expliquer.

3.5. Les performances des granulats légers dans les matériaux à matrice cimentaire

3.5.a Le phénomène de cure interne

L'étude de M. Virlogeux [VIRLOGEUX 1986] sur le caractère des bétons légers synthétise les travaux de divers chercheurs (G. Coquillat [COQUILLAT 1986], M. Mommens, MM. Dreux et Gorisse). Il en ressort que le béton léger est moins sensible que le béton traditionnel à l'influence des conditions de conservation. L'eau absorbée par les granulats légers joue un rôle de réserve et permet de compenser l'effet de la dessiccation rapide du mortier en atmosphère sèche, en redonnant au ciment l'eau nécessaire à son

hydratation. Pour un béton traditionnel, la perte de résistance lorsque le matériau est conservé en atmosphère sèche par rapport à une conservation en eau, varie de 10 à 40% selon les paramètres expérimentaux (notamment l'humidité relative utilisée pour l'atmosphère sèche). Pour les bétons légers la perte atteint au maximum 25% avec dans certains cas, un gain de 5%. La migration de l'eau entre granulats poreux pré-saturés et pâte de ciment a fait l'objet de plusieurs études. Les pores des granulats sont généralement beaucoup plus gros que les pores capillaires de la pâte de ciment. Lorsque le degré de saturation de la pâte diminue en raison de la réaction d'hydratation ou du séchage dû aux conditions de cure, un gradient d'humidité apparaît. Le granulat léger joue alors le rôle de réservoir d'eau, et l'eau migre par succion capillaire vers la pâte, permettant alors la poursuite d'une hydratation efficace ([BENTHUR 2001], [WEBER 1997]).

Ce mécanisme explique très certainement les gains de résistance observés en cure à l'air sur les mortiers de 1^{ère} phase (cf. paragraphe 3.4.c.i) par rapport aux mortiers de référence. Certaines études proposent l'utilisation de granulats légers pré-saturés pour servir de cure interne dans la fabrication de béton haute performance. En effet ce type de béton utilise des quantités d'eau libre assez faibles et sont fréquemment sujets à des problèmes d'auto-dessiccation, de chaleur d'hydratation excessive et plus généralement d'une hydratation incomplète du ciment. Les cures humides ou l'exposition à un brouillard artificiel, n'améliorant pas notablement les performances, l'utilisation de granulats légers serait une solution intéressante ([WEBER 1997]).

3.5.b L'interface pâte/granat

« Les propriétés mécaniques des bétons et leur résistance aux agents agressifs dépendent de celles de la matrice de ciment hydraté, de la nature et de la granulométrie des éléments enrobés et des proportions de chacun d'eux. Mais elles sont également fonction de la liaison qui s'établit entre ces deux phases. Dans le cas de matériaux non-poreux, des études physicochimiques ont permis de mettre en évidence l'existence d'une auréole de transition, entourant les granulats, de composition différente de celle de la masse des hydrates et comportant, le plus souvent, une zone de cohésion plus faible. C'est cette dernière qui s'altère la première sous des actions mécaniques, physiques ou chimiques extérieures » [MASO 1982].

La micro structure de la pâte de ciment hydratée entourant les plus gros granulats est différente de celle de la matrice de la pâte de ciment. Comme le dit A.M. Neuville [NEUVILLE 2000-c], la principale raison pouvant expliquer la présence des auréoles de transition est que, pendant le malaxage, les grains de ciment secs ne peuvent se coller étroitement sur les éléments relativement gros des granulats. Cette situation, à une échelle plus petite, est similaire à l'effet de paroi existant entre la surface du béton et le coffrage. Il y a donc moins de ciment pouvant s'hydrater et remplir les vides originaux. Il en résulte que la zone interfaciale est plus poreuse que la pâte de ciment hydratée située à une certaine distance des gros granulats. Cette explication est reprise [OLLIVIER 1995] et complétée en suggérant que lors du serrage il pouvait apparaître une pellicule d'eau autour des granulats expliquant en partie la faible qualité de l'interface. Même si la zone interfaciale la plus importante est celle qui se développe en bordure des gros granulats, une telle zone existe également en bordure des granulats fins, mais son épaisseur est plus faible [NEUVILLE 2000-c]. C'est ce qui permet de rendre transposables à nos mortiers certaines des conclusions réalisées sur les bétons.

Selon J.C. Maso [MASO 1982], dans le cas des bétons traditionnels réalisés avec des roches très peu ou pas poreuses (calcaires ou siliceuses), et moins déformables que la pâte de ciment hydratée, toute sollicitation mécanique conduit à un resserrement des isostatiques de la pâte vers les granulats. Ce resserrement se retrouve dans les modèles de transfert des efforts proposés par M. Virlogeux [VIRLOGEUX 1986] et reproduits dans les figures 3-22 et 3-23.

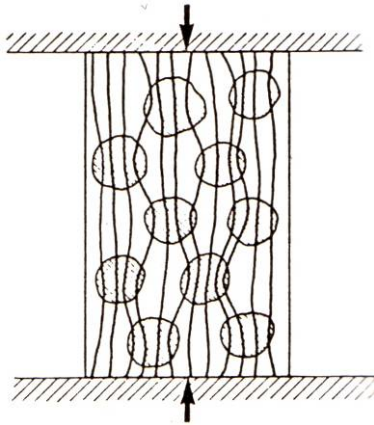


Figure 3-22: Transfert des efforts dans le modèle pâte granulats. Granulats rigides. ([VIRLOGEUX 1986])

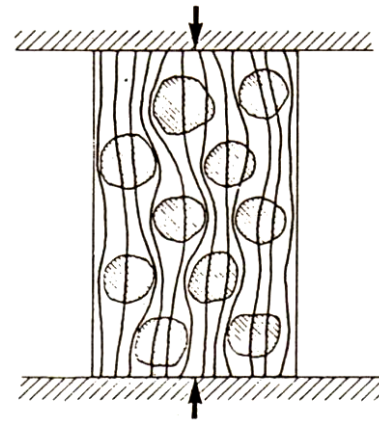


Figure 3-23: Transfert des efforts dans le modèle pâte granulats. Granulats très déformables. ([VIRLOGEUX 1986])

Dans un béton classique, l'auréole de transition est, en certains points, plus sollicitée que la masse de la pâte, or elle en est la partie la plus faible. On peut logiquement en déduire qu'elle est le siège des premières irréversibilités [MASO 1982]. Comme le montre la figure 3-23, si les granulats sont plus déformables que le mortier, les contraintes vont cheminer de façon prioritaire dans la pâte, en contournant les granulats. Les isostatiques s'écartent donc des granulats et la liaison est moins sollicitée que la matrice. Un calcul précis du module élastique des grains de sédiments serait nécessaire pour savoir lequel des deux modèles est le plus proche du comportement de nos mortiers, et ainsi évaluer le degré de sollicitation, et donc l'importance, de la qualité de cette zone de transition. Le comportement réel se trouve très certainement entre ces deux cas : en effet selon A.M. Neuville [NEUVILLE 2000-b], les modules d'élasticité des granulats légers et de la pâte de ciment sont assez semblables, il n'y a donc pas de contrainte différentielle induite entre les deux matériaux. En revanche, un fait avéré, est la faible résistance des granulats de sédiments, ce sont eux qui cassent en premier, réduisant leur participation à la résistance du mélange, jusqu'à rupture de la pâte.

De nombreuses études se sont intéressées à l'effet des granulats légers ou issus du recyclage sur la qualité de la zone de transition et sur la résistance du matériau dans son ensemble.

A.M. Neuville [NEUVILLE 2000-b] explique que l'eau absorbée par les granulats au moment du malaxage, devient disponible avec le temps pour hydrater les grains de ciment qui ne l'étaient pas complètement. Comme la majeure partie de cette hydratation additionnelle se produit à l'interface de la pâte de ciment et du granulat, l'adhérence entre les granulats et la matrice s'en trouve renforcée.

A. Elsharief et ses collègues [ELSHARIEF 2005], ont comparé l'interface pâte granulat autour de granulat légers et de granulats classiques. Ils ont pu observer que, non seulement l'auréole de transition est de taille réduite autour des granulats légers (10 à 15 μ m) comparativement à celle qui entoure les granulats traditionnels (jusqu'à 35 μ m), mais cette auréole se trouve être plus dense que le reste de la pâte de ciment hydratée. Cette densification

est attribuée à une absorption d'une partie de l'eau entourant le granulat et donc une réduction du rapport E/C.

R. Wasserman et A. Bentur [WASSERMAN 1996] interprètent également l'augmentation de résistance de bétons constitués de granulats légers de résistances équivalentes, par une densification de l'interface pâte granulat. En effet, lors du malaxage une pellicule d'eau entoure les granulats, créant une augmentation locale du rapport E/C, conduisant à une augmentation de la porosité et une baisse de la résistance. Les granulats légers, en absorbant une partie de cette eau en début de prise, permettent d'améliorer la qualité de l'interface, expliquant ainsi les gains de résistance. M. Barra de Oliveira et E. Vazquez [BARRA 1996], attribuent la meilleure résistance au gel de certaines de leurs formulations utilisant des granulats issus du recyclage, à une densification de l'interface dépendant très largement du degré de saturation des granulats au moment de la mise en œuvre. C.S. Poon [POON 2004-b] observe également cette amélioration de l'interface due à une absorption d'eau et fait le parallèle entre les granulats issus du recyclage et les granulats légers. C.S. Poon [POON 2004] préconise aussi l'utilisation de granulats recyclés à l'état "séché à l'air". Les granulats utilisés à l'état « saturé surface sèche » produisant des bétons de moindres performances. La différence est attribuée à la qualité de l'interface. Cette étude souligne l'effet néfaste de l'eau de pré-saturation des granulats qui, au moment du malaxage, relarguent une partie de leur eau (« bleeding effect ») augmentant le E/C au voisinage du grain et réduisant la résistance de l'auréole de transition. Ce comportement a également été observé par Y. Lo [LO 1999]. Au contraire A. Elsharief [ELSHARIEF 2005] ne note aucune influence du degré de saturation des granulats.

La rugosité des granulats due à leur porosité explique également une meilleure adhérence entre mortier et pâte. Pour A.M. Neuville [NEUVILLE 2000-b], cette rugosité contribue à la bonne imbrication mécanique des deux matériaux : il ajoute qu'il y a souvent pénétration de la pâte de ciment dans les pores ouverts à la surface des gros granulats.

Il faut ajouter que la nature du granulat peut influencer sa liaison avec la pâte. D'après A.M. Neuville [NEUVILLE 2000-c], les caractéristiques minéralogiques du granulat fin ont une influence sur la microstructure de l'auréole de transition : dans le cas d'un granulat calcaire, il y a réaction chimique entre le calcaire et la pâte de ciment, ce qui a pour effet de densifier la zone interfaciale. Ce sujet a également fait l'objet de l'étude de W.A. Tasong [TASONG 1999] qui a montré son importance.

Quelques observations au microscope électronique à balayage ont été réalisées pour visualiser l'interface pâte granulat. La photo 3-9 montre une vue d'un mortier MS33 de 1^{ère} phase. Les photos 3-10 et 3-11 permettent de localiser le grain de sédiment (en rose) grâce à l'utilisation du mode rétrodiffusé. Une reconnaissance « à l'œil » et une localisation géographique précise des grains avant d'introduire l'échantillon dans le MEB, est, la plupart du temps, nécessaire. La difficile localisation des grains de sédiments est une illustration de la bonne imbrication du granulat dans la pâte de ciment. A contrario, la photo 3-12, montre un grain de silice, reconnaissable par sa couleur et par la démarcation franche avec la pâte environnante (il faut toutefois préciser que les images n'utilisent pas le même grossissement, rendant plus visible la démarcation autour du grain de silice). Ces observations sont très succinctes mais font néanmoins apparaître la bonne insertion du grain de sédiment dans la pâte. Une analyse plus poussée, concentrée sur l'identification de l'auréole de transition, sa porosité et la nature des hydrates formés, serait nécessaire pour affirmer que les conclusions des études présentées ci avant s'appliquent bien au cas des sédiments traités.

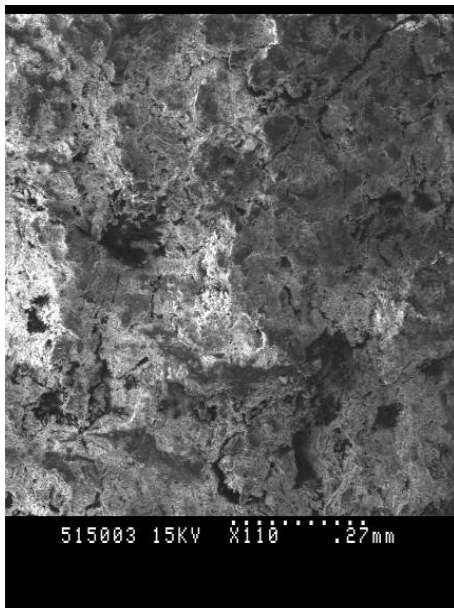


Photo 3-9: image MEB de mortier MS33.

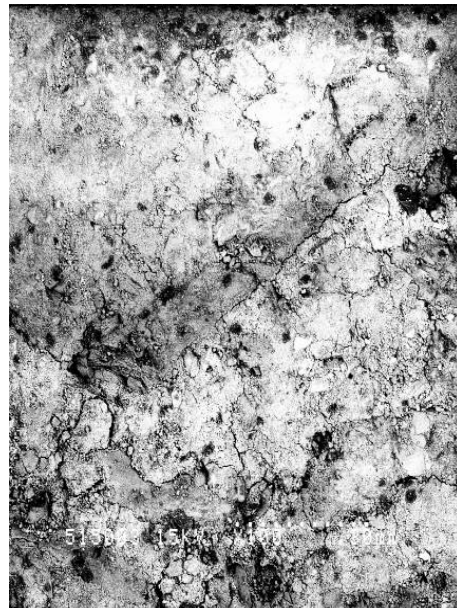


Photo 3-10: image MEB en rétrodiffusé de mortier MS33.

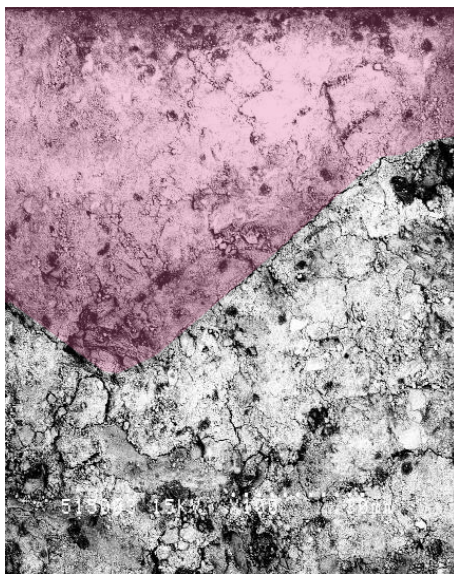


Photo 3-11: localisation d'un grain de sédiment sur une image MEB en rétrodiffusé de mortier MS33.

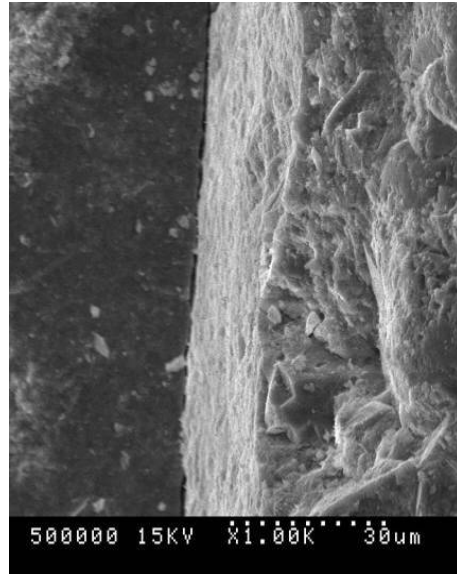


Photo 3-12: grain de silice et interface pâte/granulat.

3.5.c Autres explications apportées par l'étude bibliographique

L'analogie entre granulats de sédiments et bétons légers permet de fournir des explications à certains autres comportements observés.

On trouve notamment des explications au durcissement plus rapide des mortiers substitués par rapport au mortier de référence (cf. paragraphe 3.4.d.i). La première raison est le caractère isolant des bétons légers (en raison de leur porosité). La réaction d'hydratation, qui est fortement exothermique, produit une augmentation de température plus importante, grâce à l'isolation, ce qui accélère le processus. La seconde cause est une conséquence indirecte du plafonnement des résistances par les granulats légers. Dès que la résistance du

mortier atteint sa valeur limite (fonction des granulats légers utilisés), la résistance du béton ne croît plus que lentement avec celle du mortier, ce qui se traduit par une accélération apparente du durcissement au jeune âge, puisqu'on ramène la résistance au jeune âge à une résistance réduite à 28 jours [VIRLOGEUX 1986].

De même, l'augmentation de résistance observée pour une taille de substitution plus petite est expliquée par A.M. Neuville [NEUVILLE 2000-b]. « La limite imposée par la résistance des plus gros granulats sur la résistance du béton léger peut être contrecarrée par l'utilisation de granulats de dimensions plus petites. En effet, la fragmentation des gros granulats se produit à travers les plus gros pores, qui sont ainsi éliminés. »

3.5.d Effet filler

Selon la définition donnée par A.M. Neuville [NEUVILLE 2000-d], un filler est un matériau finement broyé à une finesse à peu près identique à celle du ciment Portland, qui, en raison de ses propriétés physiques, a un effet bénéfique sur certaines propriétés du béton, telles que la maniabilité, la masse volumique, la perméabilité, la capillarité, le ressuage ou la tendance à la fissuration. Le filler agit en remplissant les vides laissés entre les grains de sable et en augmentant du même coup la compacité du mélange. Il peut également améliorer l'hydratation du ciment en agissant comme sites de nucléation. Son action est avant tout physique et il doit être compatible avec le ciment utilisé. Par exemple, pour des teneurs élevées en filler, le ciment doit avoir une finesse plus élevée. La teneur est normativement limitée à 5% mais l'emploi de filler calcaire est toléré jusqu'à 35% si le liant restant est exclusivement du ciment Portland (ciment Portland avec filler calcaire CPJ-CEM II/B (L)). Ceci montre que les sédiments traités (qui relarguent en moyenne 35% de fines en masse) pourraient jouer le rôle de filler s'ils étaient aussi inertes que le filler calcaire et de finesse équivalente. Les essais réalisés sur la formulation conçue pour évaluer l'influence des fines (MS33SF) n'étant pas interprétable dans l'état actuel de nos connaissances, une campagne expérimentale entièrement dédiée à l'évaluation de l'efficacité du remplacement des fillers calcaires classiques par des fines de sédiments pourrait être réalisée.

3.5.e Propriétés élastiques du béton léger

Selon A.M. Neuville [NEUVILLE 2000-e], il n'y a aucun doute que le module d'élasticité augmente lorsque la résistance à la compression augmente. Cette évolution est due au fait que le module d'Young est conditionné par le module d'élasticité du granulat et par les proportions volumétriques qu'il occupe dans le béton. D'autres relations ont été trouvées. Par exemple, le module d'Young n'est pas influencé par le mûrissement mais il l'est par le module d'élasticité du plus gros granulat. Les granulats légers ont une masse volumique plus faible que la pâte de ciment et influencent en conséquence à la baisse le module d'élasticité du béton. On observe également que l'excellente adhérence entre les granulats légers et la matrice cimentaire élimine le développement prématuré de la microfissuration de liaison. Ainsi, la relation contrainte/déformation est linéaire jusqu'à 90% de la résistance finale (ceci est particulièrement sensible pour des bétons à très haute performance). Cette bonne adhérence a également pour conséquence une plus grande influence du module élastique des granulats sur le module d'élasticité du béton.

Ceci explique bien le comportement observé sur les mortiers. Le module élastique diminue avec le taux de substitution et donc la proportion volumique de granulats de plus faible élasticité dans le mélange. L'élasticité du plus gros granulat explique la variation du module observé entre les mortiers MS33 0/0.315 et MS33 0.315/4.

3.6. Conclusions

L'objectif de cette étude expérimentale était donc l'évaluation du comportement des sédiments traités dans les matériaux cimentaire. Le choix de la piste de valorisation s'est porté sur les bétons en raison des volumes susceptibles d'être absorbés par cette filière. Ce choix répond par ailleurs au problème de l'appauvrissement des ressources en granulats naturels. L'étude expérimentale a été réalisée sur des mortiers pour des raisons exclusivement d'ordre pratique et parce qu'il existe une forte analogie entre le comportement des bétons et celui des mortiers.

Plusieurs formulations ont été réalisées, conservées dans diverses ambiances et soumises à différents essais pour les caractériser. Cette campagne avait pour but :

- D'évaluer la faisabilité pratique de l'introduction des sédiments dans les matériaux à matrice cimentaire: des contraintes liées à la forte absorption d'eau par les granulats et le difficile contrôle de la granulométrie du mélange malaxé et de sa teneur en eau libre ont été mis en évidence.
- Déterminer les caractéristiques de base du mortier, c'est-à-dire sa porosité et sa masse volumique essentiellement. Ces deux paramètres sont étroitement liés et sont largement dépendants du ratio de substitution et de sa granulométrie. Il en ressort que ces deux paramètres peuvent être assez facilement maîtrisés pour s'adapter à des contraintes de valorisation. On pourra imaginer l'utilisation de ces matériaux comme isolant, grâce au contrôle du paramètre le plus important : la porosité. La légèreté du matériau est elle aussi un atout potentiel pour la valorisation, et pourra être obtenue par une formulation adaptée.
- Evaluer l'influence des conditions de cure. Comme cela a été observé par le passé pour les granulats légers, les mortiers substitués sont moins sensibles que les mortiers classiques à la dessiccation subie par le matériau en cure à l'air. Ceci ouvre des voies pour l'utilisation de fines de sédiments traités pré-saturées pour prévenir les chutes de performances de certains matériaux : ce phénomène est connu sous le nom de cure interne du béton.
- Enfin, les performances mécaniques ont été évaluées. Un maintien de la résistance à la compression et, dans certaines conditions, une amélioration ont été observés. Les gains les plus importants ont été obtenus en cure à l'air pour un taux de substitution de 33%. La taille de la substitution s'est révélée être un paramètre décisif. L'étude bibliographique a mis en évidence le rôle de l'interface pâte granulat et de la cure interne. L'utilisation des granulats légers peut améliorer la qualité de cette zone et l'adhérence entre la pâte et le granulat.

Cette étude a toutefois atteint ses limites dans les tentatives pour corrélérer la résistance à la compression, la maniabilité ou la porosité, à la composition des mortiers. Cette difficulté se retrouve dans de précédentes études sur les bétons légers. « Il est toujours difficile de déterminer de façon précise la quantité d'eau libre dans les bétons confectionnés avec la plupart des granulats légers. On ne peut donc établir la valeur du rapport eau/ciment sur la base de l'eau libre dans le béton ; le rapport eau/ciment basé sur la quantité totale d'eau n'est pas plus significatif puisque l'eau absorbée par les granulats ne concerne pas la formation des pores capillaires, qui influencent la résistance » [NEUVILLE 2000-b].

Une explication des difficultés rencontrées pour établir une loi de comportement de ces mortiers est également à chercher dans la maîtrise insuffisante de nombreux paramètres expérimentaux. Entre autres paramètres, on citera :

- L'estimation de la quantité d'eau libre et de la quantité d'eau restant à l'intérieur des granulats ;
- L'eau évaporée en cours de séchage ;
- La quantité de fines relarguée pendant le malaxage ;
- Les modifications de granulométrie subies par le mélange granulaire.

Une campagne expérimentale dédiée à l'étude de ces paramètres pourrait être réalisée afin de pouvoir corréler la résistance du matériau obtenu à l'évolution de la formulation. Ainsi, il deviendrait possible de viser une résistance (et plus généralement un ensemble de performances et de caractéristiques) requise pour une voie de valorisation donnée.

Chapitre IV

Durabilité des mortiers substitués par des sédiments traités

4. Durabilité des mortiers substitués par des sédiments traités

4.1. Introduction

4.1.a Durabilité des bétons

Le béton est un matériau durable qui offre une résistance remarquable aux agressions lorsqu'il est correctement dosé et mis en œuvre [REGOURD 1982]. D'une façon générale, il faut considérer que le béton sera en interaction avec l'environnement car c'est un matériau poreux et les conditions de stabilité thermodynamique de ses minéraux sont bien différentes de celles d'un environnement usuel [MORANVILLE 2003]. Pour évaluer la durabilité "potentielle" d'un béton, il est nécessaire de connaître les mécanismes susceptibles de conduire à sa dégradation, et d'étudier la résistance du matériau vis-à-vis de ces dégradations. Si l'on exclut, d'une part les événements accidentels, et d'autre part les effets à long terme des sollicitations mécaniques, tels que la fatigue due à des sollicitations répétées ou le fluage pouvant engendrer des pertes de précontrainte ou encore l'abrasion, la durée de vie des ouvrages en béton armé ou précontraint peut être limitée par [AFGC 2004]:

- la pénétration d'agents agressifs qui peut conduire à l'amorçage (et au développement) du processus de corrosion des armatures,
- les réactions chimiques internes, mettant en jeu des espèces issues du milieu environnant ou déjà présentes dans le matériau, telles que l'alcali-réaction ou les attaques sulfatiques, sources de gonflement et de fissuration du béton,
- les cycles de gel-dégel qui entraînent gonflements et fissuration du béton par gel interne et un écaillage des surfaces exposées aux sels (de déverglaçage).

Tous ces processus sont complexes et font intervenir des mécanismes dépendant dans une très large mesure des constituants du matériau et des moyens de mise en œuvre: granulats, type de liant, quantité d'eau, utilisation d'entraîneur d'air, conditions de cure, agressivité de l'environnement auquel est exposé le matériau. Lors de la rédaction du guide AFGC sur les indicateurs de durabilité [AFGC 2004], certains processus de dégradation (attaques

sulfatiques, cycles de gel-dégel et environnements chimiquement agressifs) n'ont d'ailleurs pas été traités : « l'état des connaissances au moment de la rédaction du guide ne permet [...] pas de disposer de l'ensemble des paramètres prépondérants vis-à-vis de ces processus, ni de méthodes validées permettant de les quantifier, et donc des outils indispensables au développement d'une méthodologie générale ».

L'étude menée sur les matériaux substitués par les sédiments et présentée ci-après, n'a pas pour prétention de caractériser en totalité la durabilité de ces matériaux ni d'en expliquer tous les mécanismes. Nous nous sommes contentés d'évaluer certains paramètres pouvant servir d'indicateurs de durabilité (porosité, perméabilité, retrait) et d'observer le comportement des matériaux exposés à diverses ambiances agressives (eau de mer, gel/dégel). Celles-ci ont été choisies en fonction des voies de valorisation les plus probables envisagées après les premiers résultats d'essais. L'objectif était simplement de comparer les matériaux substitués et les matériaux de référence afin de mettre à jour un éventuel problème de durabilité susceptible de représenter une contre-indication forte à une voie de valorisation. Les résultats présentés feront l'objet d'une interprétation, mais comme nous le verrons plus tard, de nombreux tests complémentaires seraient nécessaires pour améliorer nos connaissances.

4.1.b Les mécanismes de dégradation des bétons.

4.1.b.i. Rappel sur la structure de la pâte de ciment

Le ciment Portland est un mélange de silicates et d'aluminates de calcium résultant de la combinaison de la chaux CaO (80%) avec la silice SiO_2 , l'alumine Al_2O_3 et l'oxyde de fer Fe_2O_3 (20%). La chaux nécessaire est généralement apportée par les roches carbonatées (calcaires). La silice, l'alumine et l'oxyde de fer sont fournis par les argiles. Le principe consiste à chauffer dans un four le mélange intime de calcaire et d'argile pour décarbonater le calcaire et faire réagir la chaux ainsi libérée sur les éléments argileux pour obtenir les silicates tri- et bi-calciques (C_3S (alite), C_2S (bélite)), les aluminates et les aluminoferrites de chaux (C_3A , C_4AF). A 1450°C , le produit obtenu est le " clinker " ensuite refroidi. Ce sont les silicates qui, par réaction avec l'eau, donnent les C-S-H, responsables de la prise du ciment : C_3S ou C_2S à $\text{C-S-H} + \text{Ca(OH)}_2$ (Ca(OH)_2 en excès = portlandite). Pour régulariser la prise du clinker, on y ajoute environ de 3% à 6% de gypse. Les notations utilisées par les cimentiers sont les suivantes :

- $\text{C} = \text{CaO}$,
- $\text{S} = \text{SiO}_2$,
- $\text{A} = \text{Al}_2\text{O}_3$,
- $\text{F} = \text{Fe}_2\text{O}_3$,
- $\text{H} = \text{H}_2\text{O}$.

Lors de l'hydratation du ciment plusieurs composés sont créés, plus ou moins cristallisés. A titre d'exemple, dans une pâte de ciment hydratée de rapport E/C 0.5, se trouvent [YURTDAS 2003]:

- 56% de silicates de calcium hydratés (C-S-H),
- 20% de portlandite (C-H),
- 15% de sulfoaluminates,
- 7% d'eau,
- 7% de vide.

Le principal constituant de la pâte de ciment est donc, avec la portlandite, les C-S-H. Celui-ci est la « colle » qui tient ensemble les grains de sable d'un mortier ou les granulats d'un béton. Une représentation schématique de la structure d'une pâte de ciment hydratée est présentée dans la figure 4-1.

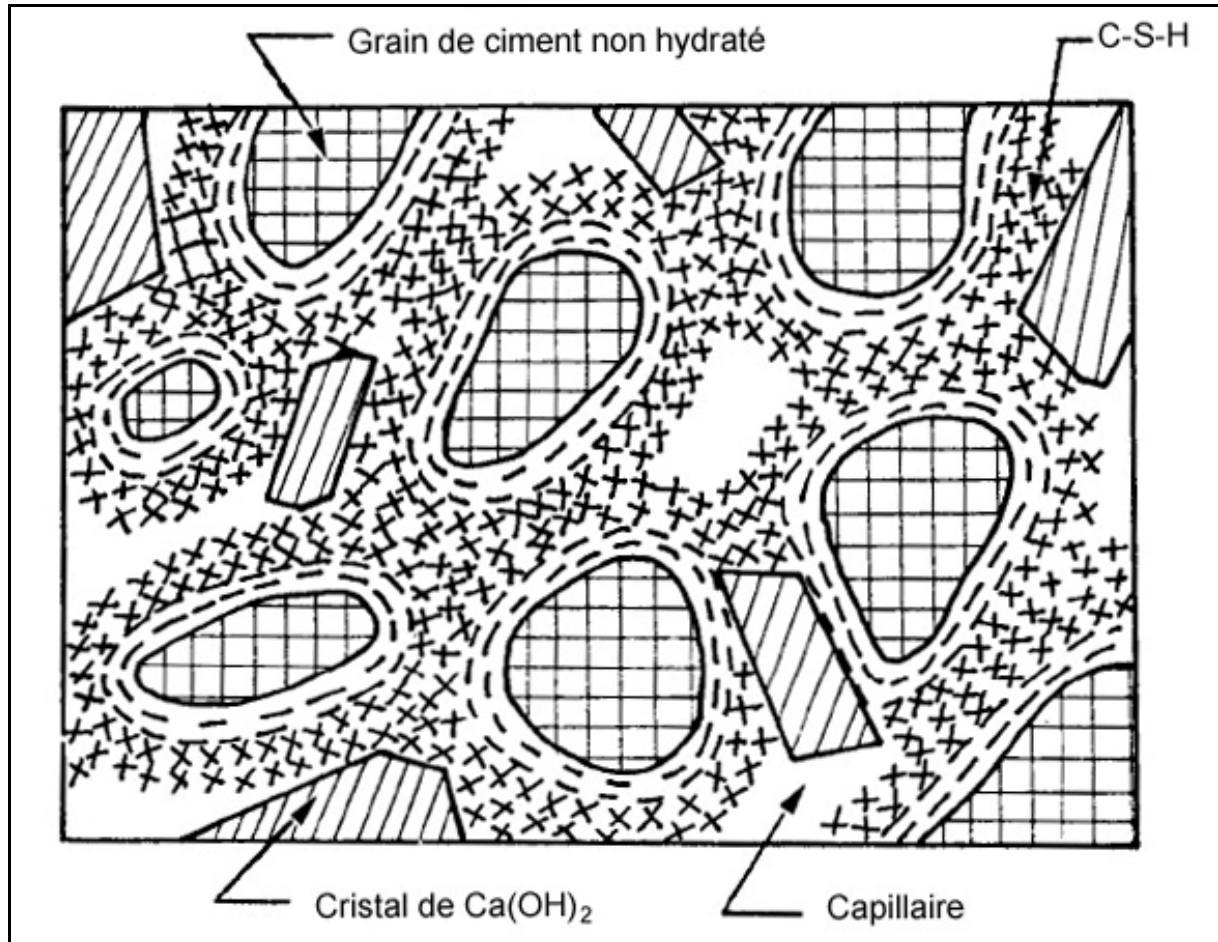


Figure 4-1: Représentation schématique de la pâte de ciment hydratée [tiré de Pigeon 1981 Composition et hydratation du ciment Portland, Séminaire progrès dans le domaine du béton, Québec, septembre 1981, p. 36-72] (source de l'illustration [GAGNE 2004]).

Les C-S-H occupent entre 50% et 60% du volume solide d'une pâte de ciment complètement hydratée. Le C-S-H est un gel solide qui a les propriétés d'un corps solide. Il a une structure en feuillet, formée de cristaux très petits et mal cristallisés. La surface spécifique des C-S-H est très élevée (100 à 700 m²/g). La cohésion des C-S-H est due, en partie, aux forces de Van der Waals entre les particules colloïdales des C-S-H. Le pH de la solution interstitielle contenant les C-S-H est très alcalin (voisin de 13). À des pH plus faibles, il peut y avoir lixiviation des ions Ca²⁺. Les C-S-H subissent alors des transformations qui peuvent augmenter leur porosité et diminuer les propriétés mécaniques.

Le gel de C-S-H est poreux. Les pores de gel, sont en fait les espaces qui contiennent de l'eau adsorbée sur les surfaces entre les feuillets. Ils sont très petits (20Å à 30Å). La porosité du gel de C-S-H représente environ 28% du volume total du gel. L'eau des pores de gel n'est pas "libre" car elle est fortement retenue sur les feuillets par des forces de surface. Puisque les pores de gel sont extrêmement fins, ils contribuent très peu à la perméabilité de la pâte et du béton. La figure 4-2 illustre l'étendue de l'échelle de la taille des pores et des solides

constituant une pâte de ciment : les plus petits vides du béton sont 1 million de fois plus petits que les plus gros.

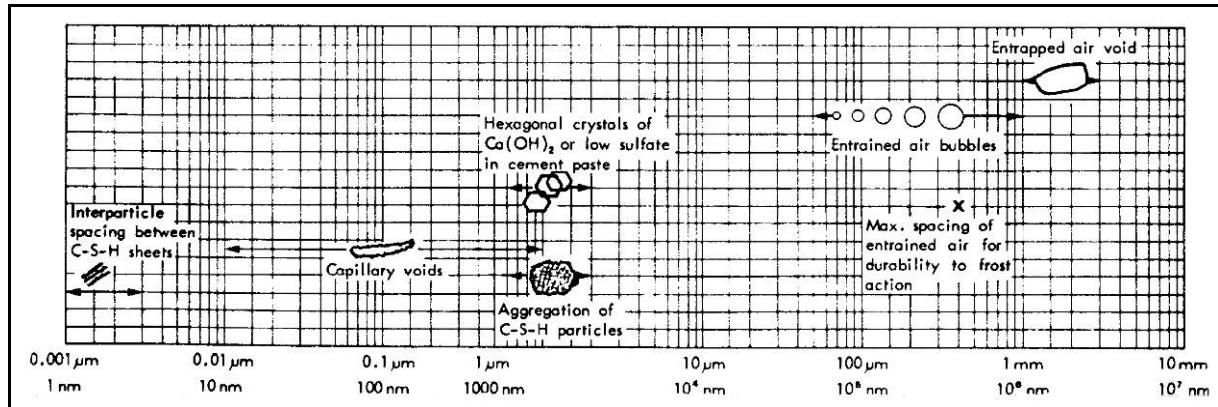


Figure 4-2: Échelle de la taille des solides et des pores dans la pâte de ciment hydraté. [tiré de Metha, 1986 *Concrete structure, properties, and materials*, Prentice-Hall, 450 p.](Source illustration [GAGNE 2004]).

4.1.b.ii. Les cycles de gel-dégel

Introduction

L'action du gel, et plus spécialement de l'alternance de cycles gel-dégel, peut provoquer d'importants désordres dans les matériaux, liés :

- Soit à l'application simultanée de sels de déverglaçage qui provoquent un écaillage de surface,
- Soit au mécanisme de gel interne qui induit une fissuration dans la masse du béton.

La complexité des phénomènes mis en jeu, faisant intervenir des mécanismes physiques et chimiques, permet de comprendre pourquoi il n'existe actuellement pas de théorie permettant, à elle seule, d'expliquer les comportements observés in situ. Cette difficulté est liée à la complexité structurale de la pâte de ciment. A. Carles-Gibergues et M. Pigeon [CARLES 1992] expliquent cette complexité par :

- Le spectre de porosité de la pâte hydratée (elle s'étend des fissures accidentelles centimétriques, aux pores internes de C-S-H de quelques dixièmes de nanomètres),
- L'évolution continue des parois des discontinuités avec le déroulement du processus d'hydratation,
- La nature du fluide remplissant la porosité : multiphasique (liquide, vapeur et même solide en cas de gel) et riche en éléments dissous.

Toujours selon ces auteurs, le déséquilibre thermodynamique résultant de la progression d'un front de gel (ou de dégel) dans le béton, va créer dans ce dernier des phénomènes très divers qui relèvent, pour l'essentiel :

- De transports de natures variées : diffusion, perméabilité ;
- De processus de nucléation ;
- De pressions osmotiques (concentrations variant localement suite aux distillations par gel localisé) ;
- D'abaissements cryoscopiques du point de congélation (dus à la présence de sels dissous) ;

- De dessiccation d'une pâte poreuse (par suite de la migration de l'eau des plus petits pores vers les plus grands) qui subit alors un retrait ou qui devient le siège de contraintes internes ;
- De modifications du rapport phase liante anhydre/phase hydratée (soit par reprise d'hydratation, soit par dissolution d'hydrates existants).

Les causes : expérience et théories

Il est en revanche bien établi que les détériorations des matériaux cimentaires ne sont pas directement dues à l'augmentation du volume d'eau en gelant (+9%). L'augmentation de volume observée sur les échantillons soumis au gel n'est pas directement liée à la baisse de la température sous zéro degrés, mais à la vitesse à laquelle cette baisse se produit. En effet, la thermodynamique montre que si cette baisse était suffisamment lente, la glace devrait se former à l'extérieur de l'échantillon, entraînant une contraction du matériau lié au départ de l'eau. La redistribution de l'eau des pores avec l'arrivée du front de gel provoque l'apparition de contraintes responsables de la fissuration du matériau. Plus que tout, c'est la répétition des cycles de gel/dégel qui modifie la structure de la pâte (par exemple, dissolution de la portlandite qui se recristallise dans les vides remplis d'air, déchaussement des granulats, cristallisation d'ettringite secondaire) et crée les désordres.

Plusieurs paramètres jouent sur le phénomène de gel. La température à laquelle l'eau gèle dans un pore est directement liée à la taille des pores. La figure 4-3 illustre la relation liant température de fusion de la glace et rayon des pores.

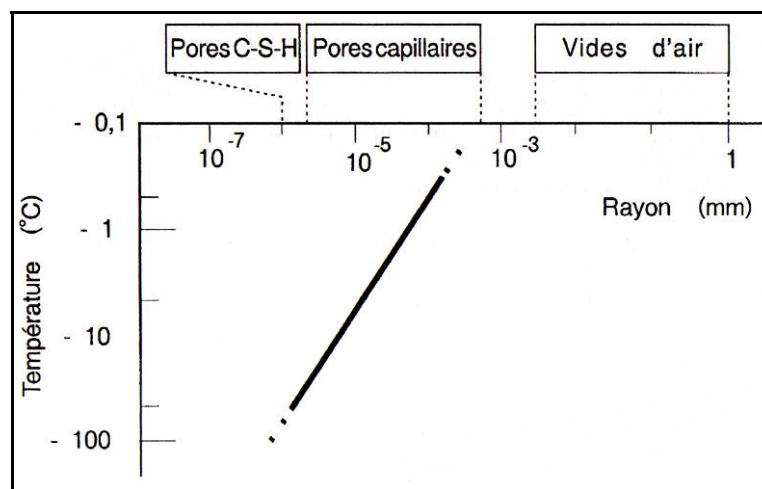


Figure 4-3: Abaissement de la température de fusion de la glace (eau pure) avec la diminution du rayon des pores [CARLES 1992].

La teneur en eau du matériau est également un paramètre primordial pour la durabilité du béton. Comme l'explique J.C. Maso ([MASO 1967] cité par [CARLES 1992]), le seuil de non gélivité observé sur les mortiers, peut être attribué à la présence de vides remplis d'une phase gazeuse. Ces vides agiraient alors comme des réservoirs tampons permettant à la glace de croître sans exercer de pression sur la pâte, à la condition que la vitesse de congélation soit suffisamment faible. On admet alors que la résistance d'une pâte de ciment sera bonne si le rapport de la quantité d'eau liquide au volume de la porosité est inférieur à 0.9 : degré de saturation critique.

Il existe plusieurs théories et modèles pouvant décrire l'effet des cycles de gel/dégel sur l'endommagement d'une matrice cimentaire. Tous n'expliquent pas entièrement les causes et

effets du gel, mais chacun couvre, au moins un domaine de ce vaste problème, de sorte que par leur complémentarité, certains phénomènes peuvent être interprétés [GIRODET 1996].

La théorie des pressions hydrauliques de Powers (1949), explique que, lors du gel de l'eau et à cause de l'augmentation consécutive de 9% de son volume, la glace en formation expulse l'eau des pores capillaires créant ainsi une pression hydraulique en relation directe avec la longueur du trajet à parcourir jusqu'au prochain vide susceptible d'accepter l'eau et avec la perméabilité de la pâte. En appliquant la loi de Darcy à une configuration idéalisée (vides sphériques et répartis régulièrement), Powers a conclu que le chemin $L_{\max}$ à parcourir devrait être proportionnel à $(K.T)/(U.R)$, où K est le coefficient de perméabilité de la pâte de ciment, T , la résistance à la traction de la pâte, U , la quantité d'eau gelable lorsque la température s'abaisse de 1°C , et R , la vitesse de refroidissement.

Si l'eau doit parcourir un chemin plus grand que $L_{\max}$, alors la pression hydraulique engendrée est trop importante pour être supportée par la pâte cimentaire; cette dernière se fissure. Cette théorie est à la base des calculs donnant la répartition favorable du réseau de bulles d'air pour obtenir la résistance au gel-dégel. Cependant, la formule donnant $L_{\max}$ proportionnel à KT/UR est insuffisante lorsqu'on parle de perméabilité : en effet, une perméabilité K faible est souvent liée à une quantité d'eau gelable U faible, mais ces deux paramètres agissent en sens inverse sur $L_{\max}$. Le deuxième problème de cette théorie est qu'elle considère que l'eau est expulsée des capillaires lors du gel, alors qu'au contraire, il semble que l'eau passe des pores des silicates de calcium hydratés (C-S-H) vers les pores capillaires ([CARLES 1992], [GIRODET 1996]).

Powers a donc proposé une seconde théorie, avec Helmuth, en 1953, pour modéliser de façon plus exacte les phénomènes de gel. C'est la théorie des pressions osmotiques. La base de cette théorie repose sur le fait que l'eau contenue dans la pâte de ciment gèle à des températures d'autant plus basses que les pores sont petits. Le gel occupe donc d'abord les pores les plus gros. Cependant, comme l'eau n'est pas pure mais contient des sels, il se produit une séparation entre la glace (eau pure) et une solution aqueuse plus concentrée. L'eau contenue dans les pores voisins (plus petits car encore non gelés) va migrer par osmose pour rétablir l'équilibre des concentrations. Ces mouvements vont créer des pressions dites osmotiques. Cette théorie explique bien les phénomènes de gel en présence de sels de déverglaçage.

Enfin, les concepts de la thermodynamique classique ont été utilisés par divers auteurs, pour expliquer le comportement au gel des bétons. Selon ces théories, l'eau des pores de C-S-H (même si elle ne gèle pas au dessus de -78°C), acquiert une énergie potentielle supérieure à celle de la glace lorsque la température baisse. Ce déséquilibre pousse l'eau non gelée vers les cristaux déjà formés dans les plus gros pores. Les mouvements créent des tensions d'autant plus fortes que le trajet est long et la vitesse de refroidissement élevée. Ces théories sont plus satisfaisantes pour expliquer les causes premières des mouvements de l'eau et la dessiccation produite par le gel.

Chaque cycle de gel/dégel provoque une migration de l'eau vers les zones où elle peut geler. Ces zones de gel comprennent de fines fissures qui s'élargissent sous l'effet de la pression de la glace et ne se referment pas lors du dégel. Elles se remplissent ensuite d'eau. A chaque nouveau cycle de gel/dégel se répète l'évolution de la pression qui contribue à aggraver les désordres.

Les granulats

La théorie des pressions hydrauliques permet d'expliquer la gélivité des granulats et l'influence de leur dimension : il apparaît alors la notion de dimension critique. Le caractère gélif d'un granulat est lié:

- A ses caractéristiques texturales (perméabilité et porosité);
- A son indice de saturation ;
- A la dimension des grains ;
- A la qualité de la pâte qui l'entoure et commande l'absorption et la désorption du granulat.

Ainsi, si un granulat même légèrement poreux, gèle dans un béton alors qu'il est saturé, il apparaît des pressions hydrauliques (au sens de Powers) provoquant l'apparition de contraintes. A vitesse de refroidissement et perméabilité de granulat donnés, il existe une longueur de trajet maximale que peut parcourir l'eau sans que les pressions hydrauliques engendrées n'excèdent la résistance à la traction des granulats, définissant ainsi la dimension critique de granulat. Le volume et la distribution porosimétrique influent fortement sur le caractère gélif d'un granulat (vitesse d'absorption/désorption et degré de saturation atteint dans un béton). Les granulats les plus sensibles sont généralement très poreux et formés de pores très fins.

L'interaction entre pâte et granulat a également un impact sur la gélivité du béton. En effet, un granulat poreux, susceptible de relâcher beaucoup d'eau sous la pression du gel, sera plus ou moins néfaste pour le béton suivant la qualité de la pâte. Une pâte de bonne qualité et très compacte ne pourra pas accueillir facilement l'eau provenant des granulats, même si elle contient de l'air entraîné.

Ces phénomènes se manifestent avec plus d'intensité en surface provoquant l'apparition de cratères (« popouts »), comme l'illustre la figure 4-4

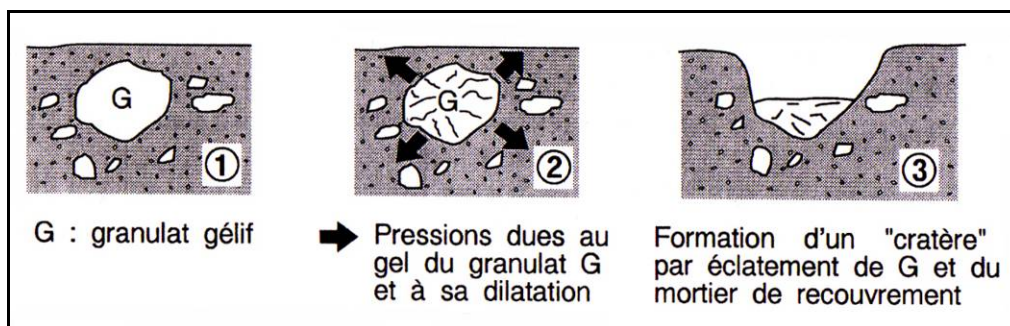


Figure 4-4: formation de « popouts » à la surface d'un béton dû à la présence de granulats gélifs ([CARLES 1992]).

Le rôle des sels

On a généralement recours aux sels fondants pour assurer la praticabilité d'axes de circulation. Des éléments en béton (mobiliers urbains, tabliers de ponts, bordures de trottoirs) peuvent alors être exposés à ces composés. Les dégradations observées ont justifié les études sur les mécanismes d'attaque des matériaux cimentaires par les sels. Ces désordres apparaissent préférentiellement sous forme d'écaillage de la peau du béton. Selon A. Carles-Gibergues et M. Pigeon [CARLES 1992], la sévérité des dommages résultant de l'action combinée des cycles de gel/dégel et des sels fondants est due, d'une part à la nature de la peau du béton (plus poreuse que le cœur et donc naturellement plus gélive), d'autre part, au fait que

l'application des sels fondants provoque des chocs thermiques et crée des gradients de concentration saline. Ces gradients accroissent le phénomène d'osmose et provoquent un gel par couche (en raison des températures de fusion différentes entre une eau pure et une eau chargée en sels) créant des contraintes susceptibles de provoquer des fissurations.

Les pressions de cristallisation

La croissance de cristaux de sels dans les plus gros pores pourrait également être responsable de l'apparition de contraintes. L'apparition de cristaux nécessite la sursaturation de la solution contenue dans le pore. Cet état peut être atteint soit par évaporation soit par gel de l'eau pure. Comme cela a été dit précédemment, dans le cas du gel/dégel, une partie du système poreux subit à la fois un gel et une dessiccation importante. La formation de cristaux de sels débiterait dans les plus gros pores, lorsque la solution devient sursaturée. De façon analogue aux mouvements d'eau, se mettrait ensuite en place un transport d'ions depuis des pores plus petits vers les gros pores, alimentant la croissance des cristaux jusqu'à provoquer l'apparition de contraintes sur la pâte de ciment ([HARNIK 1979] cité par [RØNNING 2001]).

D'autre part, certains auteurs, suggèrent que l'instabilité chimique de certains mono-sulfates, en se transformant en ettringite croissant dans des volumes confinés, peuvent être la cause de désordres lors de cycles de gel/dégel. Ils ont démontré la relation existant entre la quantité de C_3A présente dans un ciment Portland et la quantité d'ettringite nocive produite par les cycles de gel/dégel ([STARK 1993, 1996] cités par [RØNNING 2001]).

Réalisation d'un béton résistant

Il ressort de ces études et de l'expérience acquise sur le terrain qu'un béton durable doit être peu perméable pour éviter de se faire saturer par des sels fondants, voir un degré de saturation faible, et enfin, avoir une résistance mécanique, et spécialement de traction, élevée.

Le soin apporté aux conditions de maturation est également très important, puisqu'il apporte un gain de qualité au matériau, notamment au niveau de sa peau, garantissant une protection accrue à la pénétration des sels, une meilleure résistance mécanique et une teneur en eau gelable réduite (par augmentation de la compacité).

Le recours à un réseau de bulles d'air entraîné favorise grandement la résistance du béton aux conditions hivernales, à partir du moment où celui-ci est correctement formulé et réalisé. Le volume d'air entraîné et le facteur d'espacement sont les paramètres les plus importants. Le facteur d'espacement, noté L , définissant la demi-distance séparant les parois de deux bulles voisines d'un réseau supposé régulier, est généralement de l'ordre de 200 à 250 μm . Il existe un effet de seuil, dès que le facteur dépassement dépasse le facteur d'espacement critique, la protection assurée par le réseau de bulles d'air s'annule brutalement. Le facteur d'espacement critique est fortement dépendant de la vitesse de refroidissement, il varie de 200 à 500 μm lorsque la vitesse de refroidissement passe de 15 à 5 °C/heure [CARLES 1992]. Selon l'étude réalisée sur des bétons classiques sans entraîneur d'air [BACKSTROM 1958], le facteur d'espacement est de l'ordre de 630 μm et le volume d'air entraîné, de 2%. Enfin, d'après A.M. Neuville [NEUVILLE 2000-g], même si l'entraînement d'air améliore grandement la résistance du béton, il est de première importance d'avoir un faible E/C afin de réduire le volume de pores capillaires. Il rajoute que les vides les plus importants, dus à un mauvais serrage ou à un compactage incomplet du béton, sont habituellement remplis d'air et ne contribuent pas de manière sensible au gonflement du béton.

4.1.b.iii. Exposition des bétons aux environnements marins

La forte teneur en chlorures des sédiments marins et leur lieu d'extraction amènent à penser que le lieu de valorisation le plus probable sera proche du littoral et donc exposé à l'agressivité du milieu marin. L'étude de la durabilité de nos matériaux dans ces conditions paraissait donc importante.

Mécanismes d'attaque de l'eau de mer

Cette durabilité est fonction d'un nombre important de paramètres synthétisés par R. Duval et H. Hornain [DUVAL 1992]. On distingue :

- Les facteurs chimiques : ions agressifs et variés dont les effets ne sont pas forcément cumulatifs,
- Les facteurs dits géométriques : les fluctuations du niveau de la mer et les marées font qu'une partie d'un ouvrage peut être soit totalement immergée, soit alternativement immergée et émergée, soit continuellement émergée et soumise aux embruns,
- Les facteurs physiques : cycles de gel dégel, activation de réactions de détérioration en climat chaud,
- Les facteurs mécaniques : l'énergie des vagues et des éventuels matériaux qu'elles transportent provoquent l'érosion et la fissuration du matériau.

Le schéma réalisé par P.K. Mehat (cf. figure 4-5) permet de mettre en évidence ces différentes zones.

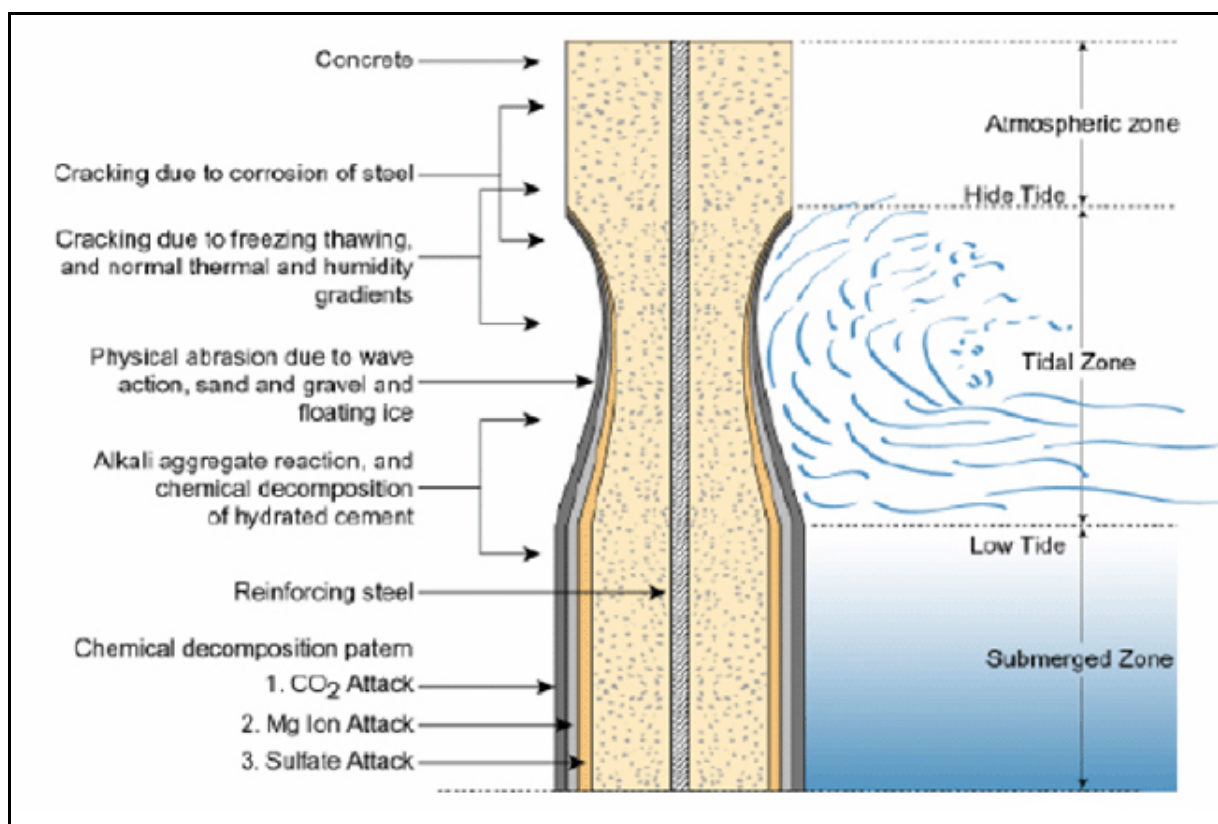
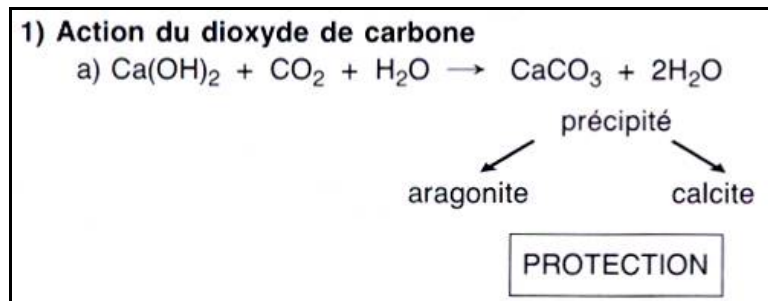


Figure 4-5: représentation des différents états de dégradation d'une pile de pont exposé à l'eau de mer (d'après P.K. Mehta [MEHTA 1980]).

La composition de l'eau de mer varie beaucoup suivant l'océan ou la mer étudiée. Ainsi la salinité peut varier de 3 g/L en mer Baltique jusqu'à 260 g/L en mer morte. Dans l'océan Atlantique, dont la salinité est de l'ordre de 35 g/L, on trouve divers ions dont les plus agressifs sont : CO_3^{2-} (0.08 g/L), Mg^{2+} (1.4 g/L), Cl^- (20g/L), SO_4^{2-} (2.9 g/L). Son pH est compris entre 7.8 et 8.3 [MORANVILLE 2003].

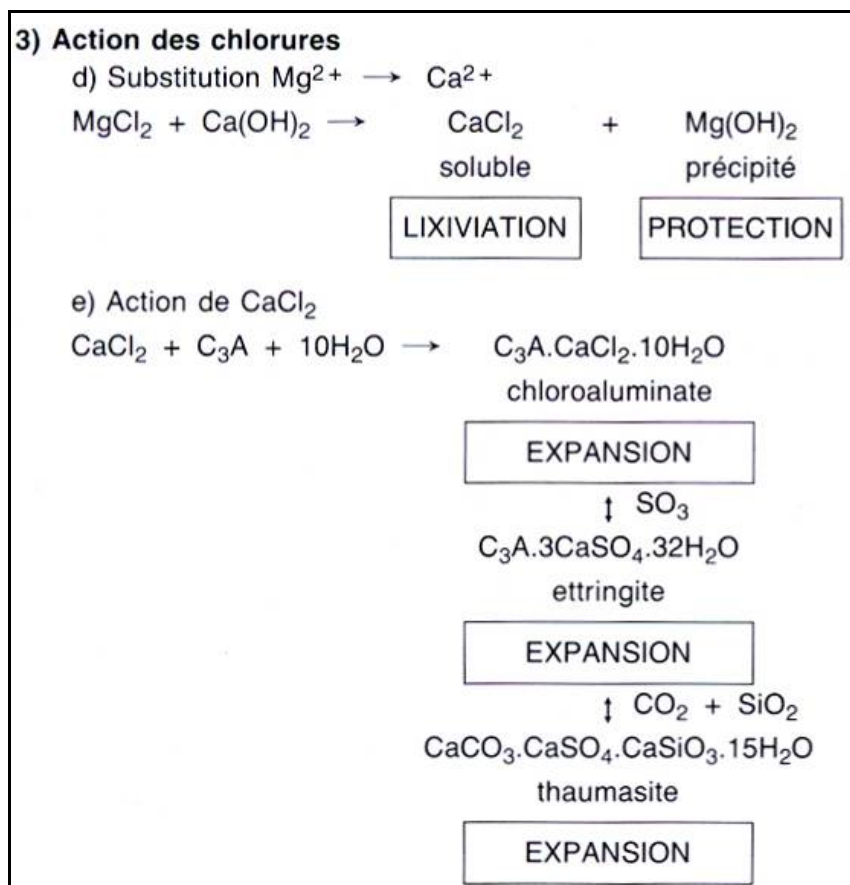
Les mécanismes d'attaque des bétons par l'eau de mer résultent de l'action plus ou moins simultanée de différents ions. Les modes d'action de ces ions sont reportés par plusieurs auteurs ([REGOURD 1982], [DUVAL 1992]).

Le dioxyde de carbone réagit avec la portlandite et précipite sous forme de calcite et d'aragonite. Ce phénomène est nommé carbonatation. Cette réaction a un effet plutôt bénéfique sur le béton, puisqu'elle crée une couche protectrice, colmatant les pores et diminuant l'accessibilité du réseau poreux à d'autres ions beaucoup plus agressifs. La réaction est illustrée par l'équation 4-1.



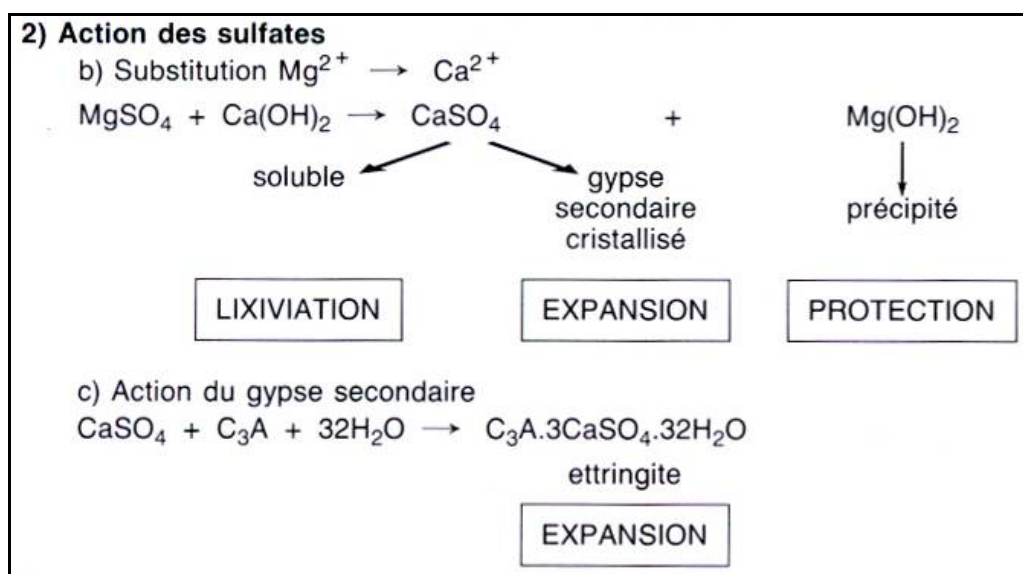
Équation 4-1: action du dioxyde de carbone lors de l'attaque du béton par l'eau de mer ([REGOURD 1981] repris par [DUVAL 1992]).

Les chlorures contenus en grandes quantités dans l'eau de mer agissent sur le béton selon divers mécanismes. Nous ne traiterons pas ici du rôle des chlorures comme initiateurs de la corrosion des armatures puisque les matériaux que nous envisageons de valoriser en seront dépourvus (en raison justement de la forte teneur des sédiments marins en chlorures et des risques de corrosion). En proportions élevées, une partie des chlorures est fixée par les silicates de calcium hydratés, une autre partie se combine au C_3A sous forme de chloroaluminate de calcium. Le chlorure de magnésium réagit également avec la portlandite pour former de la brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), un minéral insoluble qui se dépose à la surface du béton. Ces attaques sont relativement peu dommageables. Toutefois, il faut ajouter que le monochloroaluminate de calcium (non expansif) est instable en présence de sulfates et se décompose pour former notamment de l'ettringite, qui est expansive et dommageable pour le matériau. Les équations de ces diverses réactions sont présentées ci après (cf. équation 4-2).



Équation 4-2: action des chlorures lors de l'attaque du béton par l'eau de mer ([REGOURD 1981] repris par [DUVAL 1992]).

L'action des sulfates, introduits sous forme de sulfate de magnésium, conduit à la formation d'ettringite expansive et à la substitution des ions Ca^{2+} par les ions Mg^{2+} , soit dans les C-S-H (entraînant une perte des propriétés liantes des C-S-H) soit dans la portlandite conduisant à la formation de brucite. Ces mécanismes sont résumés dans l'équation 4-3.



Équation 4-3 : action des sulfates lors de l'attaque du béton par l'eau de mer ([REGOURD 1981] repris par [DUVAL 1992]).

Par ailleurs, il faut tenir compte d'un effet de zonage évoluant avec le temps (cf. figure 4-6). Chaque ion attaque préférentiellement une zone. D'autre part, les actions de chacun des ions ne sont pas cumulatives. L'interférence entre les ions explique pourquoi l'eau de mer est moins agressive que l'attaque des sulfates seule. Certains expliquent cette baisse d'agressivité par la présence des chlorures. Ainsi, le remplacement des ions OH^- par les Cl^- réduit l'alcalinité de la solution interstitielle nécessaire pour former l'ettringite expansive ([METHA 1986] cité par [DUVAL 1992]). Les chlorures, en pénétrant rapidement à l'intérieur du béton (coefficient de diffusion relativement élevé), consomment une partie des aluminates en formant un monochloroaluminate non expansif. L'effet protecteur des couches de brucite, d'aragonite et de calcite, précipitant à la surface de contact du matériau et le protégeant des attaques ultérieures, a également été souligné.

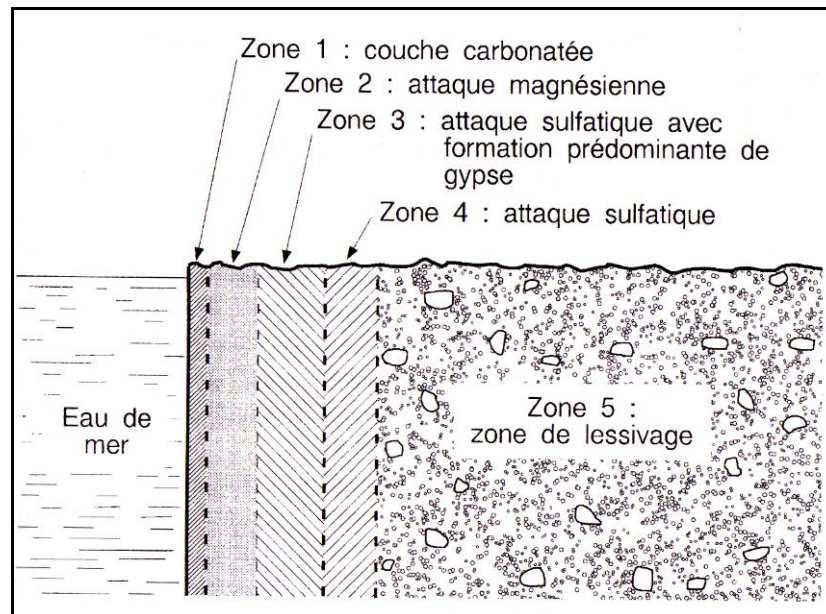


Figure 4-6: Schématisation des zones d'attaque du béton par l'eau de mer (illustration [DUVAL 1992]).

Enfin il faut ajouter un mécanisme physique de dégradation des bétons alternativement mouillés puis séchés (zone de marnage). Certains sels, principalement des sulfates, se déposent sous forme de cristaux au cours des périodes de séchage durant lesquelles l'eau pure s'évapore. Ces cristaux se réhydratent, grossissent jusqu'au prochain mouillage et, progressivement, exercent une force expansive sur la pâte de ciment environnante [NEUVILLE 2000-h]. Cette dégradation est évidemment d'autant plus sensible que l'exposition au soleil est importante et donc que le séchage est favorisé.

Réalisation d'un béton résistant à l'eau de mer

Comme le montrent les équations précédentes, les dégradations les plus importantes sont observées lorsque les ions (Mg , Cl et surtout Sulfates) entrent en contact avec les hydrates de ciment et principalement le C_3A . On en tire quelques règles simples pour formuler des matériaux durables. Une faible perméabilité retarde la pénétration des ions agressifs. Un faible rapport E/C permet de diminuer la porosité et la perméabilité. Un ciment à faible teneur en C_3A et en C_3S peut être nécessaire. Enfin, il est intéressant de noter que l'expérience a montré que l'ajout d'additions minérales, et plus particulièrement de laitier à des teneurs élevées (supérieure à 60%), améliore fortement la résistance du béton à l'eau de mer en immersion complète ([DUVAL 1992]).

4.1.c Durabilité des matériaux recyclés et des bétons légers: étude bibliographique

De nombreuses études se sont intéressées à la durabilité des matériaux cimentaires incorporant des granulats issus du recyclage ou des granulats légers. En effet, les caractères distinctifs de ces matériaux n'en font pas, à priori, des matériaux durables (forte porosité, demande en eau accrue, faible résistance mécanique et en particulier en traction). Cependant les bénéfices économiques découlant de leur emploi de granulats recyclés et les caractéristiques uniques (légèreté en particulier) des bétons de granulats légers, ont légitimé les études menées pour accroître leur durabilité.

Il ressort de ces études que l'incorporation de granulats issus du recyclage est assez préjudiciable pour la durabilité du béton. Ainsi, on pourra citer les travaux de R. Zaharieva et al. [ZAHARIEVA 2004] ou de A. Gokce et al. [GOKCE 2004] sur la tenue au gel dégel des bétons réalisés avec des granulats issus du recyclage de béton de démolition. Ces études mettent en avant les faibles caractéristiques mécaniques des granulats, leur porosité élevée, leur taux de saturation généralement élevé, pour expliquer leur dégradation. Selon R. Zaharieva, leur utilisation serait donc limitée à des climats où le gel est modéré, à la condition que ces granulats soient non saturés, que seuls les gros grains soient substitués et le rapport E/C < 0.55 (pour garantir une qualité de pâte minimum). Toutefois, A. Gokce, souligne l'impact très négatif de granulats gélifs sur le béton, et ce, même si la pâte possède un réseau de bulle d'air entraîné. Le recours à un sable classique pour isoler, en quelque sorte, le granulat léger ou de recyclage, à l'intérieur d'une pâte de qualité se retrouve également dans les travaux de M.N. Haque et al. [HAQUE 2004].

La plupart des études basent leurs conclusions sur l'observation de certains paramètres nommés indicateurs de durabilité : la porosité, l'absorption d'eau, la perméabilité à l'oxygène, la diffusion des ions chlore, les profondeurs de carbonatation, la résistance en traction ou encore le retrait de dessiccation ([SAGOE 2001], [OLORUNSOGO 2002], [ALDUAJI 1999]). Elles concluent également à la baisse générale de la durabilité avec l'incorporation de granulats recyclés. Ces conclusions sont valables pour tous types d'environnements agressifs (gel/dégel, eau de mer, eaux à forte teneur en sulfates).

Les études sur la durabilité des bétons de granulats légers sont moins négatives. Il faut noter que l'une des principales différences entre granulats recyclés et granulats légers, est l'ouverture de leur porosité. Les derniers possèdent généralement une surface vitrifiée (ceci est toutefois très dépendant du mode de fabrication), qui isole la porosité à l'intérieur du granulat. Dans ce cas, la pré saturation des granulats n'est pas forcément nécessaire avant leur mise en œuvre. On n'observe donc pas d'augmentation du rapport E/C préjudiciable à la tenue au gel. Ainsi, selon A.M. Neuville [NEUVILLE 2000-b], les granulats légers ne posent pas de problèmes sérieux pour la durabilité, car leur réseau poreux est généralement discontinu. Leur porosité ne modifie donc pas la perméabilité du béton qui est contrôlée par la perméabilité de la pâte de ciment. Il explique également la diminution de la perméabilité, et donc l'impact positif sur la durabilité, du remplacement d'une partie du granulat léger fin par un granulat fin de densité normale, par un plus faible rapport E/C. En revanche, les risques de rupture lors de cycles de gel/dégel sont importants si le granulat a été pré saturé avant mise en œuvre, à moins que le béton ait eu suffisamment de temps pour sécher avant sa première exposition au gel. Dans tous les cas donc, le recours à l'air entraîné est nécessaire.

D'autres études affirment même que les vides des granulats légers auraient pu jouer le rôle de l'air entraîné en servant d'exutoire à la pression hydraulique engendrée par le gel dans certains ouvrages [HOLM 2000].

4.1.d Conclusion sur l'étude bibliographique

C'est bien la complexité des mécanismes et le nombre important de paramètres qui entrent en jeu qui est le plus frappant dans toutes ces études. Toutefois, la durabilité des matériaux substitués est généralement inférieure à celle des matériaux de référence. Les principales causes de ces désordres sont l'augmentation de la porosité, du rapport E/C, de la perméabilité et la pré-saturation des granulats. Nous avons donc fixé deux axes à notre étude de durabilité. Le premier est la mesure de deux propriétés pouvant influencer sur la durabilité du matériau : la perméabilité au gaz et le retrait de dessiccation. Le premier permet de caractériser la connectivité du réseau poreux et de donner des indications sur la capacité des agents agressifs à pénétrer à l'intérieur du matériau. Le deuxième est un bon indicateur des déformations subies par le matériau lors du séchage, pouvant provoquer l'apparition d'une micro fissuration facilitant la circulation des fluides à l'intérieur du matériau, indépendamment de la perméabilité de la pâte. Le deuxième axe est l'expérimentation réelle de matériaux soumis à des conditions agressives. L'étude bibliographique montre que même pour des matériaux connus (comme un mortier normalisé par exemple), la complexité des phénomènes mis en jeu rend difficile l'interprétation, et à plus forte raison la prévision, du comportement de matériaux soumis à des environnements hostiles. Prévoir le comportement d'un matériau nouveau, tel que le mortier substitué par des sédiments marins traités, en ne se basant que sur la mesure d'indicateurs de durabilité (perméabilité, diffusion des ions chlore, absorption d'eau...), paraissait donc illusoire. Le choix des conditions d'expérimentation s'est porté sur le gel/dégel et la résistance à l'attaque de l'eau de mer en raison des pistes de valorisation envisagées. La présentation de cette campagne expérimentale et l'exploitation des résultats obtenus font l'objet des deux chapitres suivant.

4.2. Campagne expérimentale

4.2.a Conditions de cure

L'étude des indicateurs de durabilité (perméabilité et retrait de dessiccation) a été réalisée lors de la 1ère phase. Les échantillons ont été séparés en deux lots afin d'évaluer l'influence des conditions de cure sur les indicateurs de durabilité. La bonne qualité de la cure étant un paramètre prépondérant pour assurer la tenue dans le temps dans matériau, au même titre que le choix des constituants ou de la formulation. Une partie des échantillons était donc conservée dans l'eau à une température moyenne de $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. L'autre partie dans l'air, en atmosphère contrôlée ($20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, humidité relative H.R $60\% \pm 5\%$) (cf. paragraphe 3.2.c.ii).

Les conditions de conservation des échantillons de 2èmes phases soumis à des conditions de conservations de nature à les dégrader, sont celle décrites dans le paragraphe 3.2.c.ii. Ainsi, les échantillons soumis au gel/dégel subissent une immersion durant 45min dans une eau à $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, suivie d'une exposition à l'air à une température de -22°C durant 8 à 14h. Les échantillons exposés à l'eau de mer (eau de mer synthétique dont la concentration a été multipliée par 10) ont été soit maintenus constamment immergés dans celle-ci, soit alternativement immergés durant 6h puis exposés à l'air ($20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, HR $70\% \pm 10\%$), durant 6h.

Le choix d'étudier la dégradation d'échantillons soumis à des cycles de gel/dégel et à un environnement marin est motivé par les pistes de valorisation envisagées et par les caractéristiques particulières de nos matériaux comme cela a été expliqué précédemment.

4.2.b Protocoles d'essais

4.2.b.i. Mesure du retrait de dessiccation

Les mesures de retrait de dessiccation ont été effectuées sur des éprouvettes prismatiques de dimensions 4 cm x 4 cm x 16 cm munies de plots de déformations en laiton (cf. figure 4-7), à l'aide d'un comparateur mécanique visible sur la photo 4-1. Pour chacune des 4 formulations de mortiers de 1^{ère} phase, 4 éprouvettes ont été testées durant 120 jours : deux ont été conservées dans l'eau et deux en atmosphère contrôlée.

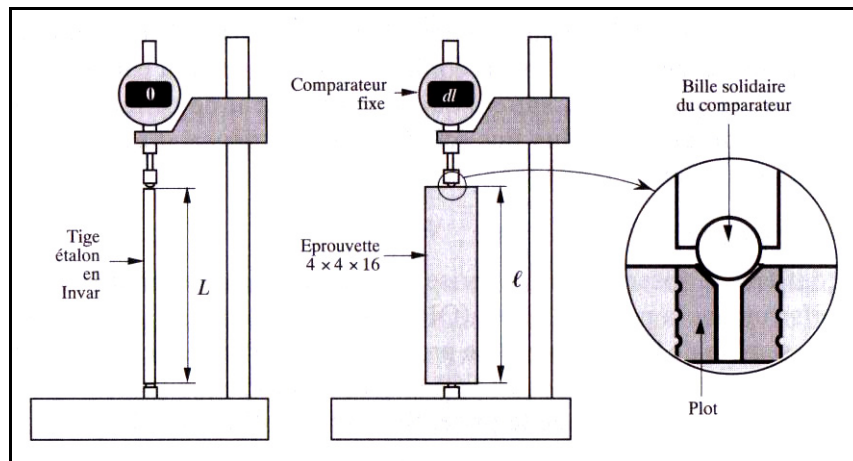


Figure 4-7: principe de la mesure des déformations d'éprouvettes 4x4x16 au moyen d'un comparateur [DUPAIN 2000].



Photo 4-1: comparateur mécanique pour la mesure des déformations des éprouvettes 4x4x16.

4.2.b.ii. Mesure de la perméabilité

Les essais de perméabilité ont été réalisés sur des échantillons cylindriques de 36 mm de diamètre et d'élancement 2, au moyen de cellules de mesures mises au point dans le

laboratoire de génie civil de l'Ecole Centrale de Lille selon un protocole de mesure détaillé plus loin. Les éprouvettes ont été démoulées 48h après leur mise en œuvre, tronçonnées et séparées en deux lots (cure à l'eau et cure en atmosphère contrôlée : cf. paragraphe 3.2.c.i). Après 28, 60 et 90 jours de cure, 2 échantillons de chaque formulation et pour chaque condition de cure, ont été mises dans une étuve à une température de 105°C jusqu'à obtention d'un poids constant, et enfin soumises à l'essai de perméabilité au gaz. Le protocole de mesure est le même que celui détaillé dans les travaux de H. Loosveldt et al. sur les mesures de perméabilité au gaz et à l'eau des mortiers [LOOSVELDT 2002]. Cette étude a par ailleurs montré que le séchage à 105°C n'induisait pas de micro fissuration modifiant la perméabilité par rapport à un échantillon qui aurait subi un séchage plus modéré à 60°C par exemple.

L'échantillon est monté dans une cellule hydrostatique comprenant une embase inférieure, une embase supérieure, un fût et une tige de drainage. La photo 4-2 montre l'une des cellules utilisées pour ces essais. Celle-ci a la particularité de regrouper l'injection et la sortie de gaz dans l'embase inférieure, alors que la deuxième cellule utilise une tige de drainage telle que celle représentée dans le schéma de principe de l'essai de perméabilité (cf. figure 4-8). L'échantillon est placé sur l'embase inférieure. La protection et l'étanchéité de l'échantillon sont assurées par une jaquette en Viton. Une huile hydraulique (HF95Y Enerpac®) est utilisée comme fluide de confinement et la pression de confinement est appliquée à l'aide d'une pompe manuelle (Enerpac®) ou automatisée (Gilson®). Un manomètre est disposé à l'embase inférieure de la cellule afin de lire la pression de confinement. Le gaz est injecté via un réservoir tampon de volume connu. Le schéma de principe de cet essai est reporté dans la figure 4-8.



Photo 4-2: cellule hydrostatique de mesure de la perméabilité.

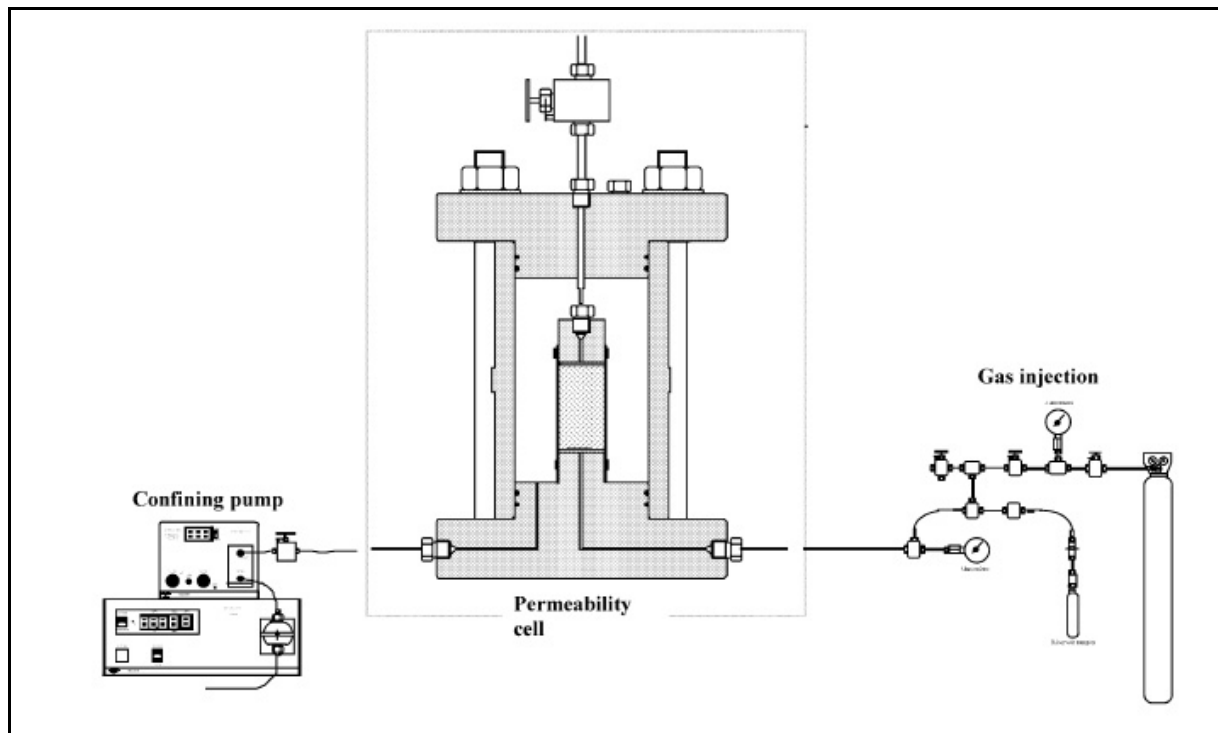


Figure 4-8: schéma de principe de l'essai de mesure de la perméabilité en cellule hydrostatique (source de l'illustration [LOOSVELDT 2002]).

Le principe de l'essai consiste à appliquer une pression d'injection de gaz à une extrémité de l'échantillon via un réservoir de volume déterminé, puis de mesurer la variation de pression d'injection en fonction du temps, ce qui permet de déterminer la perméabilité du matériau. Le calcul est réalisé en se basant sur la loi de Darcy généralisée. Le respect des conditions permettant d'appliquer cette loi a été assuré dans les travaux de H. Loosveldt et al. [LOOSVELDT 2002]. On vérifie notamment que le seul fluide présent dans le matériau est l'argon (séchage de l'éprouvette jusqu'à poids constant), obtention d'un régime d'écoulement permanent (temps de saturation de l'éprouvette suffisamment long) et enfin, écoulement laminaire du fluide (assuré par une pression d'injection suffisamment basse).

Le protocole de mesure est le suivant. Tout d'abord, on injecte l'argon (considéré comme un gaz parfait) dans le réservoir tampon et l'échantillon au moyen d'une source extérieure (bouteille d'argon de grande contenance) à une pression de 1.5 MPa. Cette phase est maintenue jusqu'à obtenir une saturation complète de l'échantillon et un régime d'écoulement permanent. La pression de sortie est la pression atmosphérique. Le système échantillon/réservoir tampon est ensuite isolé de la source extérieure de gaz. La pression de gaz chute alors d'une pression initiale P_i (ici 1.5 MPa) à une pression finale P_f durant un temps Δt . La chute de pression est limitée à 0.05 MPa afin de rester dans les conditions de l'écoulement en régime permanent. La pression d'entrée considérée pour le calcul en régime permanent serait la pression moyenne :

$$P_{moy} = \frac{P_i + P_f}{2}$$

Pour un gaz parfait dans des conditions d'essai isothermes, on peut alors calculer le débit moyen selon la formule :

$$Q_{moy} = \frac{V_r * \Delta P_i}{\Delta t * P_{moy}}$$

où V_r est le volume du réservoir tampon. L'application de la loi de Darcy permet enfin de calculer le coefficient de perméabilité selon l'équation :

$$K = \frac{\mu * Q * 2 * L * P_{moy}}{S * (P_{moy}^2 - P_o^2)}$$

ici, μ est la viscosité du gaz, L la longueur de l'échantillon, S sa surface et P_o la pression de sortie (ici, la pression atmosphérique).

La perméabilité mesurée ainsi n'est pourtant pas la perméabilité intrinsèque du matériau. En effet, dans le cas d'un gaz, on ne peut pas considérer l'écoulement comme entièrement régi par sa viscosité. Le profil de vitesse d'un fluide visqueux (cf. figure 4-9) est modifié par un effet de glissement des molécules contre les parois des pores, de sorte que la vitesse est non nulle sur les parois (cf. figure 4-10).

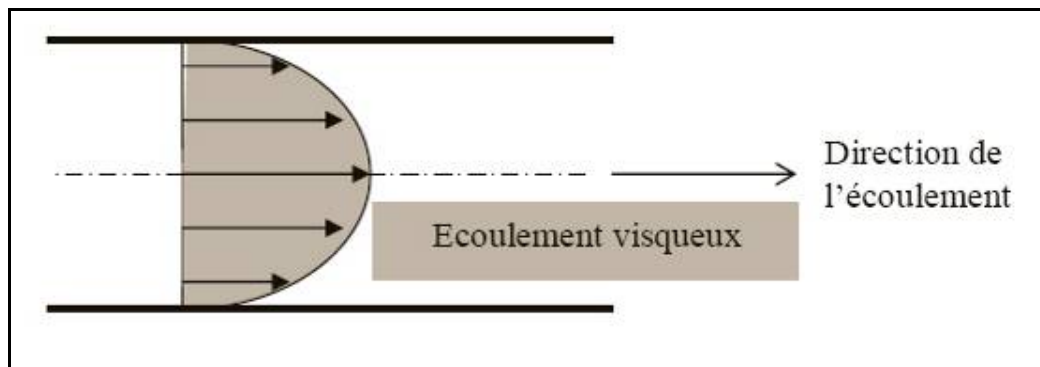


Figure 4-9: profil des vitesses d'un fluide visqueux dans un tube capillaire (source de l'illustration [LION 2004])

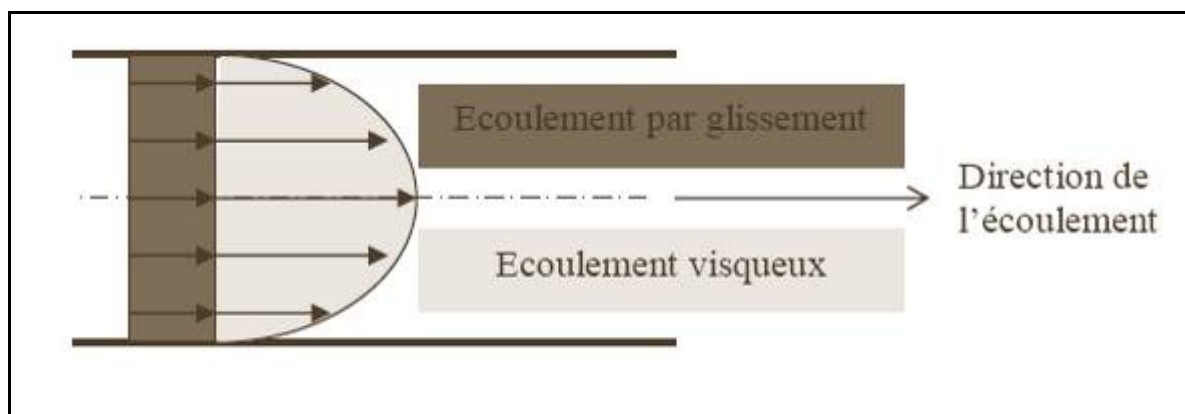


Figure 4-10 : profil des vitesses d'un gaz dans un tube capillaire (source de l'illustration [LION 2004])

Ce glissement est notamment dépendant de la morphologie du réseau poreux et de la pression d'injection. La valeur mesurée est alors nommée perméabilité apparente puisqu'elle est dépendante de la nature du fluide percolant utilisé. C'est L.J. Klinkenberg, qui en 1941 ([KLINKENBERG 1941] cité par [LION 2004]), a développé une théorie reliant de façon linéaire la perméabilité apparente à la perméabilité intrinsèque selon la relation suivante :

$$K_a = K \left(1 + \frac{\beta}{P_m} \right)$$

où K_a est la perméabilité apparente, K la perméabilité intrinsèque, β le coefficient de Klinkenberg et P_m la pression moyenne. La figure 4-11 montre alors comment la perméabilité intrinsèque peut être obtenue à partir des mesures de perméabilité apparente mesurées à différentes pressions moyennes.

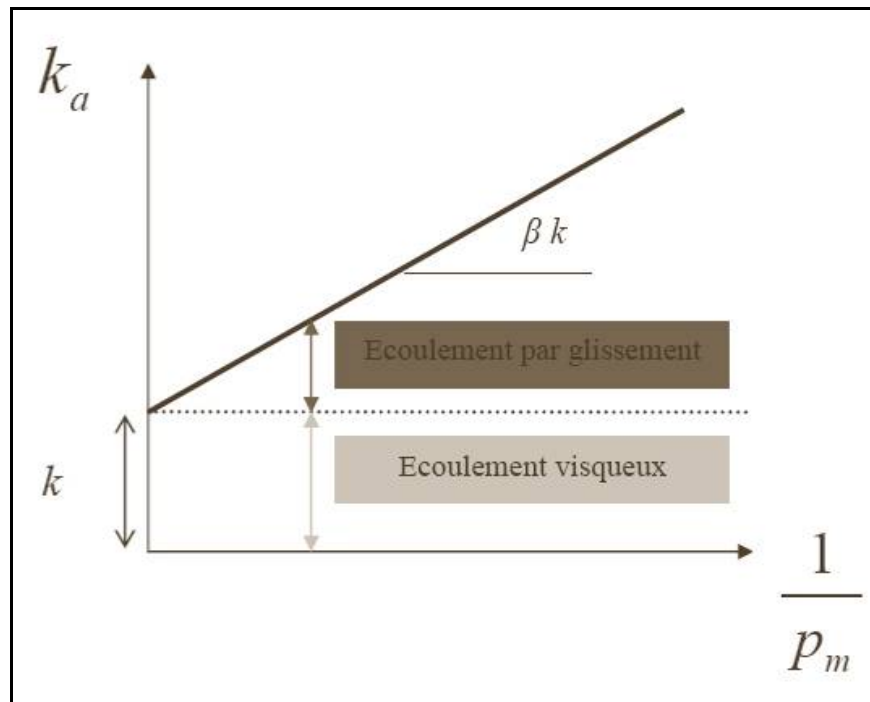


Figure 4-11: détermination de la perméabilité intrinsèque en tenant compte de l'effet Klinkenberg (source de l'illustration [LION 2004]).

Ainsi, la perméabilité apparente de deux échantillons pour chaque formulation, chaque condition de cure et chaque temps de cure (28, 60 et 90 jours) a été mesurée lors de la 1ère phase. La perméabilité intrinsèque a été calculée à partir de 3 pressions moyennes d'injection pour un échantillon de chacun des types énumérés ci avant.

4.2.b.iii. Sensibilité aux cycles de gel/dégel

Il existe plusieurs moyens d'évaluer la dégradation d'échantillons soumis à des cycles de gel/dégel. L'écaillage des bétons soumis à l'action des sels fondants est évalué de façon visuelle et par des mesures de pertes de masse. La dégradation de la masse du matériau est généralement mesurée en suivant l'évolution du module élastique dynamique tout au long du processus de dégradation. Le module dynamique élastique est évalué en mesurant la variation des vitesses de propagation d'ondes ultra sonores dans les échantillons en fonction du nombre de cycles de gel/dégel. Toutefois, ces mesures ne sont pas toujours exploitables ou interprétables. Ainsi, lors de ses travaux de thèse, N. Petrov [PETROV 2003] a dû renoncer à exploiter les résultats de mesure de vitesse de propagation des ultrasons car la variation de ce paramètre était brouillée par les incertitudes de mesure, alors que l'étude d'autres indicateurs (déformation, résistance à la compression, module d'élasticité statique) étaient beaucoup plus sensibles à la dégradation du matériau. La difficulté de trouver des indicateurs de dégradation réellement représentatifs est soulignée dans les travaux de R. Zaharieva [ZAHARIEVA 2004]. Celle-ci observe que la mesure des déformations subies par les échantillons semble

être le meilleur indicateur de la micro fissuration interne provoquée par la dégradation et donc être très représentatif de la durabilité d'un béton soumis à des cycles de gel/dégel.

Dans le cadre de notre étude de durabilité réalisée sur les mortiers de 2^{ème} phase, nous avons décidé d'avoir recours à deux indicateurs. La mesure de déformation d'éprouvettes 4x4x16 munies de plots de déformation en laiton a été choisie car c'est une technique reconnue pour être bien représentative de l'état de dégradation du matériau. 2 éprouvettes de chaque formulation ont ainsi été suivies. Toutefois, le matériau étudié étant nouveau, le manque de références nécessaires pour interpréter les déformations (pouvant être liées à des causes autres que la dégradation, comme par exemple une absorption d'eau dû à la porosité des granulats, ou encore la formation de composés expansifs dus à la présence de chlorures dans les sédiments), ou les profils de vitesse des ultra sons (difficultés d'interprétation dus au faible module élastique des grains, à leur porosité, à l'influence du degré de saturation du matériau), nous ont conduits à choisir un autre indicateur. Le module d'élasticité statique, mesuré lors d'un essai de compression simple, est représentatif de la qualité générale du matériau et notamment de la qualité de l'interface pâte granulat. D'autre part, le module statique peut être considéré comme une valeur objective de résistance au gel dans la mesure où il intervient directement dans les calculs de structure, et ne nécessite donc pas de recourir à des lois théoriques ou empiriques permettant de le relier au comportement réel du matériau.

La variation du module d'élasticité statique avec le nombre de cycles gel/dégel a été mesuré sur des échantillons cylindriques de 37mm de diamètre et d'élancement 2. Le matériel utilisé pour la mesure est celui décrit dans le chapitre 3.4.d.ii. De deux à trois échantillons ont ainsi été suivi tout au long du processus de dégradation. Le module d'Young de ces échantillons a été comparé à la moyenne du module statique à 28 jours de sa formulation (moyenne sur 5 échantillons). Les mêmes échantillons ont été mesurés tout au long de la campagne afin de réduire la dispersion naturelle des résultats. Nous avons donc du tester les éprouvettes sans les sécher au préalable (afin de ne pas influencer sur la suite de l'expérience), dans l'état de saturation obtenus après un minimum de 1 heure d'immersion dans une eau à 20°C après la fin d'un cycle de gel.

4.2.b.iv. Sensibilité à l'eau de mer

Les moyens mis en œuvre pour évaluer la résistance de nos matériaux aux agressions de l'eau de mer sont identiques à ceux employés pour la sensibilité au gel/dégel. Pour chacune des formulations, une éprouvette 4x4x16 munie de plots de déformation en laiton a été soumise à des cycles de marnage et une autre maintenue immergée dans l'eau de mer. Les déformations de ces échantillons ont été mesurées. L'évolution du module d'élasticité statique de deux à trois éprouvettes cylindriques (37mm de diamètre, élancement 2) a été comparée au module d'Young obtenus de ces formulations après 28 jours (moyenne sur 5 échantillons). Des analyses au microscope électronique à balayage ont également été réalisées pour mettre en évidence les transformations subies par les mortiers.

4.3. Résultats et discussions de l'étude de durabilité

4.3.a Le retrait de dessiccation

4.3.a.i. Mécanismes du retrait

Le retrait des matrices cimentaires est un processus relativement complexe, que l'on décompose généralement en cinq types différents [AITCIN 1998]: le retrait plastique, de séchage, thermique, de carbonatation et endogène.

Le retrait thermique est du au fait que les réactions d'hydratation sont exothermiques. On observe un dégagement de chaleur qui augmente la température du béton. Cette élévation

de température provoque dès le début de prise une dilatation pendant que le béton est encore déformable. Lorsque le refroidissement débute, le béton se contracte, alors que la prise a été déjà faite. La rigidité du béton limite la déformation et les contraintes de traction commencent à se développer. Le retrait observé peut entraîner des fissurations, lorsque les déformations de traction dépassent la limite en traction [MITANI 2003].

Le retrait de carbonatation est à prendre en considération lorsque les éprouvettes sont conservées pour de très longues périodes dans un environnement contenant un fort taux de CO₂. Lors de la réaction de carbonatation, les composés calciques issus de l'hydratation, principalement la Portlandite, réagissent avec le dioxyde de carbone de l'air pour donner du carbonate de calcium et de l'eau conformément au schéma réactionnel simplifié suivant :

$\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. La transformation cristallographique de la Portlandite en calcite s'accompagne d'une légère diminution du volume. La carbonatation agit surtout en surface à cause de la présence de gaz carbonique dans l'air. Ainsi, pour les bétons ordinaires, on remarque que ce ne sont que les premiers centimètres qui font l'objet de cette réaction, même après plusieurs années. La réaction de carbonatation varie avec l'humidité du béton et l'humidité relative (l'optimum de la cinétique de carbonatation se trouve aux alentours de 65%). La diffusivité peut aussi être influencée par la présence de fissures. Le retrait de carbonatation est proportionnel au retrait de dessiccation. Dans la plupart des cas, ce retrait est négligeable voire nul. [MITANI 2003].

Le retrait plastique peut affecter le béton au très jeune âge (pendant la prise initiale). Il est causé par une évaporation trop rapide de l'eau en surface qui ne peut pas être compensée par un apport d'eau provenant de la masse de béton sous la surface. Il provoque une forte contraction de la pâte qui fait fissurer la surface externe. Le retrait plastique est généralement associé à une technique de cure mal adaptée aux conditions climatiques [GAGNE 2004].

Le retrait endogène est la conséquence de la contraction Le Châtelier et du retrait d'auto-dessiccation qui en découle. La contraction Le Châtelier résulte du fait que le volume des hydrates formés est légèrement inférieur au volume des composants initiaux (eau+ciment). Ce processus entraîne une diminution de volume après la prise du béton. Il fait apparaître des vides dans la pâte de ciment hydraté (capillaires vides) qui ont pour effet de diminuer le taux d'humidité interne (autodessiccation). Il y a alors un processus de réorganisation de l'eau dans la pâte de ciment qui provoque une contraction que l'on désigne par retrait endogène [GAGNE 2004].

Le retrait de séchage est une diminution du volume de la pâte provoquée par une réorganisation de l'eau. Le retrait de séchage survient lorsqu'on abaisse le taux d'humidité interne du béton. C'est la forme la plus courante et la plus visible du retrait. La cause principale du retrait de séchage est l'assèchement progressif de la pâte de ciment. Lorsqu'on abaisse graduellement le taux d'humidité on observe que certaines catégories de pores s'assèchent en premier. Dès que l'humidité est inférieure à 100 %, c'est l'eau libre dans les grands pores capillaires (> 0,05 µm) qui commence à s'échapper. Cette perte d'eau provoque relativement peu de retrait. Pour des taux d'humidité compris entre 50% et 90%, c'est l'eau non-libre qui s'évapore. Cette évaporation provoque un retrait important. Lorsque le taux d'humidité devient inférieur à 50%, on commence à évaporer l'eau adsorbée dans les petits capillaires. Ce processus produit des tensions capillaires qui compriment les parois des pores et provoquent une diminution de volume de la pâte. Pour un taux d'humidité inférieur à 30%, l'eau zéolithique devient instable et commence à s'évaporer. L'eau zéolithique est responsable des pressions de disjonction qui écartent les feuillettes de C-S-H. Si cette eau disparaît le

système se contracte et le volume diminue (retrait). Il est très difficile de retirer l'eau combinée chimiquement. C'est pour cette raison qu'on la désigne souvent par eau non-évaporable [GAGNE 2004]. Le mécanisme de retrait par dépression capillaire peut être décrit à partir des équations de Laplace et de Kelvin, qui décrivent respectivement l'équilibre mécanique d'un ménisque sous des dépressions différentes, et l'équilibre hygrométrique eau liquide – eau vapeur (cf. figure 4-12 et 4-13).

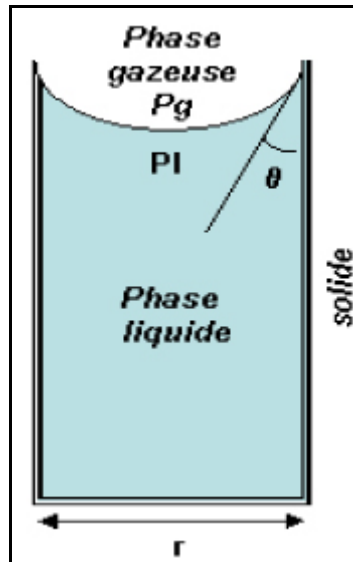


Figure 4-12: présentation schématique de la dépression capillaire ([MITANI 2003]).

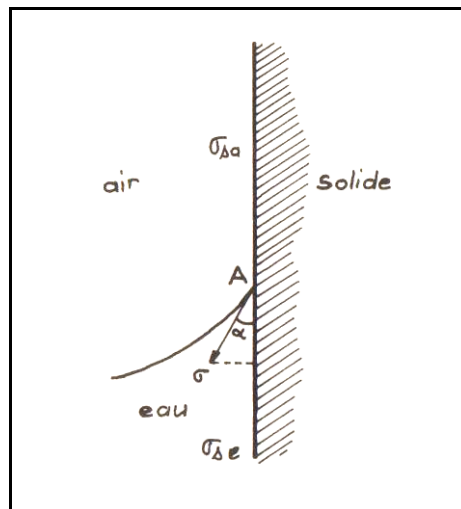


Figure 4-13: Equilibre de l'arête formée par le ménisque et la paroi du capillaire ([DEFAY 1951]. Source illustration [BARON 1982]).

Du fait de la faible perméabilité du matériau, un retrait de dessiccation différentiel est provoqué par le gradient hydrique existant entre l'intérieur et la surface de l'éprouvette. Le cœur de l'éprouvette est alors moins déformé que la partie extérieure (en contact avec le milieu ambiant), ceci conduit alors à sa mise en traction, et à sa fissuration quand la résistance à la traction est dépassée. De plus, cette contraction se fera autour des granulats qui jouent alors le rôle d'inclusions rigides noyées dans une matrice viscoélastique rétractante. Une fissuration diffuse résultera de ce phénomène qui conduit à l'initiation d'états locaux de traction donc de fissuration [BURLION 2003]. La figure 4-14, illustre le rôle des inclusions

rigide dans l'apparition de la micro fissuration due aux différences de retrait entre granulats légers et pâte.

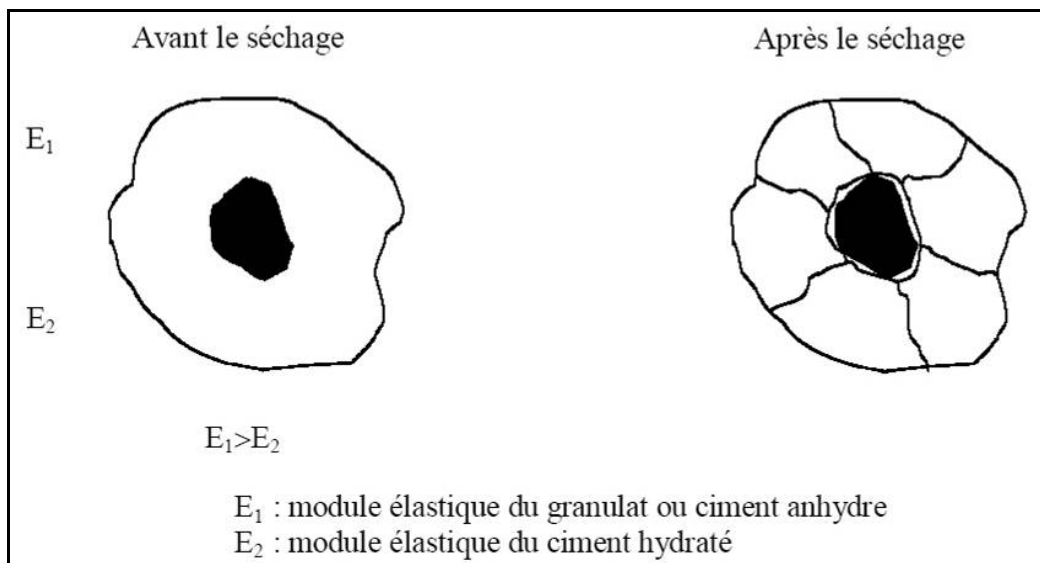


Figure 4-14: fissurations circonférentielle et radiale dues au séchage ([HEARN 1999]. Source illustration [YURTDAS 2003]).

4.3.a.ii. Le retrait des bétons légers

Un des caractères distinctifs des bétons légers, comparés aux bétons classiques, est leur plus grand retrait de séchage. Selon, A.M. Neuville [NEUVILLE 2000-b], les bétons légers permettent un plus grand mouvement d'eau que les bétons de densité normale. Ils ont un important retrait initial de séchage, d'environ 5 à 40% plus élevé que celui des bétons ordinaires, mais le retrait total peut être encore plus important avec certains granulats légers. Ainsi, certains auteurs rapportent des valeurs de retrait supérieures de 30 à 50% à celui du béton traditionnel, toutes choses égales par ailleurs [VIRLOGEUX 1986]. M. Virlogeux met le lecteur en garde sur la tentation d'établir un rapport entre le retrait et la quantité d'eau évaporée. Selon lui, le retrait du béton léger est supérieur à celui du béton classique à cause de la plus grande déformabilité des granulats. Le retrait est en effet lié au mortier et se produit dans le mortier. Il est freiné par les granulats, d'autant plus que les granulats sont rigides. Du fait de la résistance en traction plus faible du béton léger, il y a un risque de fissuration de retrait, ce qui est en partie compensé par son plus faible module d'élasticité et sa meilleur déformabilité [NEUVILLE 2000-b].

Plusieurs autres auteurs se sont intéressés au retrait de dessiccation des bétons de granulats légers ou recyclés. Toutes ces études ont pu montrer une diminution du module d'Young lorsque les granulats classiques ont été substitués par des granulats plus légers, poreux et déformables [MIRZA 2002], [MESBAH 1999], [LURA 2004], [ALDUAJI 1999], [KATZ 2003]. Une augmentation significative de la micro fissuration est observée. Les gradients de déformabilité entre la pâte et les grains sont le plus souvent mis en cause, mais F.A. Mirza [MIRZA 2002] et P. Lura [LURA 2004] mettent également en avant les gradients d'humidité apparaissant dans les bétons de granulats légers en raison de la forte absorption d'eau de ces granulats. P. Lura a également pu observer une fissuration traversant les granulats légers, alors que ces fissurations entourent généralement les granulats dans les bétons classiques.

Ainsi, au vu de cette rapide étude bibliographique, on peut légitimement s'attendre à une augmentation importante du retrait de dessiccation et de la micro fissuration dans nos mortiers de sédiments. Or une fissuration accrue va de pair avec une plus grande facilité de pénétration des agents agressifs à l'intérieur de la matrice cimentaire. Ceci justifie l'étude du retrait de dessiccation menée sur les mortiers substitués.

4.3.a.iii. Résultats de l'étude du retrait des mortiers de sédiment

Le retrait des mortiers de 1^{ère} phase exposés à une ambiance sèche (20°C et 65% H.R.) a été suivi durant environ 110 jours. La mesure a été effectuée sur des éprouvettes prismatiques (4x4x16). Les mesures de perte de masse n'ont malheureusement pas été suivies sur le même type d'échantillons mais sur des éprouvettes cylindriques de 37mm de diamètre et d'élancement 2. La corrélation entre les valeurs de retrait et les pertes de masse est donc à considérer avec beaucoup de précautions car il est évident que les cinétiques de séchages de ces deux types d'éprouvettes sont bien différentes. La figure 4-15 illustre la déformation des éprouvettes en atmosphère sèche. On rappellera que les éprouvettes mesurées ont été exposés à des conditions de cure sèche dès leur démoulage, dans les 24 heures suivant leur coulage.

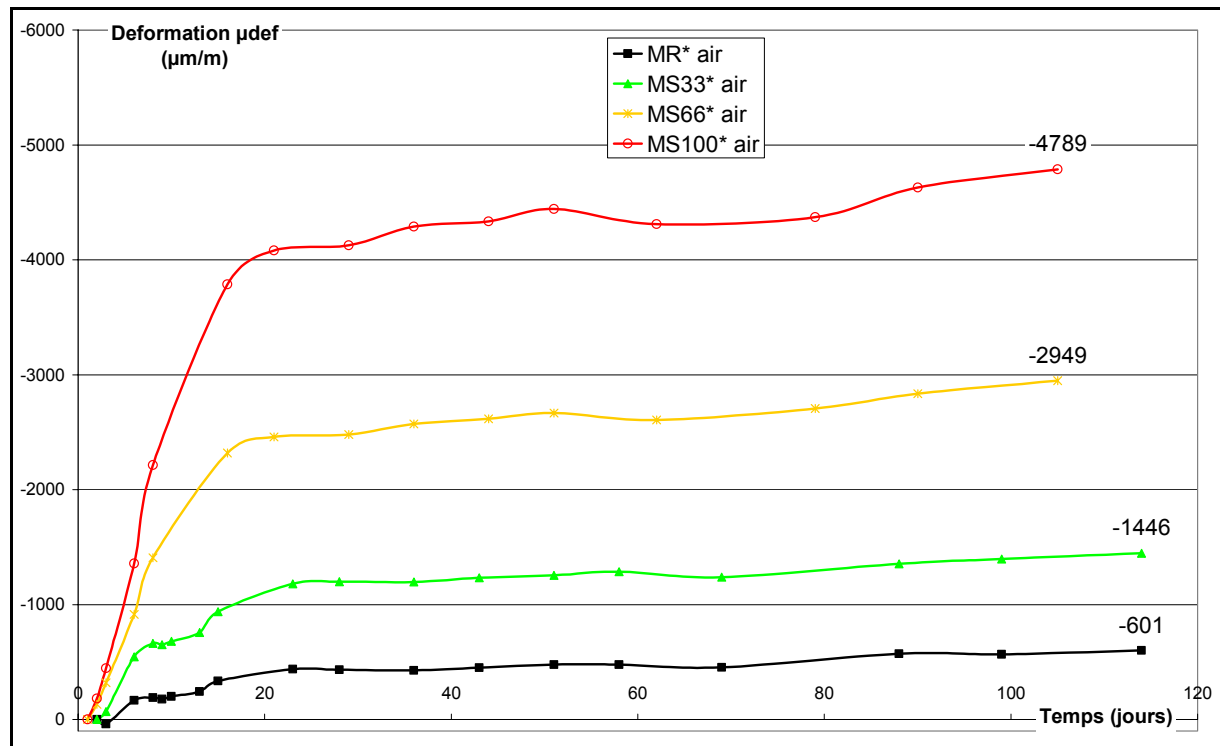


Figure 4-15: évolution, en fonction du temps, du retrait total mesuré au comparateur mécanique sur les mortiers de 1^{ère} phase en dessiccation (T=20°C et H.R. = 65%) (Moyenne sur deux éprouvettes 4x4x16)

On observe une augmentation très sensible du retrait final de dessiccation avec le taux de substitution en sédiment. Le mortier de référence subit un retrait de 600 µm/m après 114 jours. Le mortier substitué par 33% de sédiments atteint près de 1450 µm/m, soit un retrait multiplié par un facteur 2.5. Les mortiers substitués à hauteur de 66 et 100% voient leurs retraits multipliés respectivement par 5 et 8, soit des valeurs finales de retrait de 2950 et 4790 µm/m respectivement.

Au vu des conclusions des études présentées dans le chapitre précédent, on pouvait s'attendre à observer une variation du retrait avec le taux de substitution similaire à la variation du module d'Young du matériau. Cependant, comme l'a montré la figure 3-15,

l'évolution du module d'Young en fonction du taux de substitution suit une courbe en cloche, le module d'Young du mortier de référence étant très proche de celui du mortier MS33*, et seulement supérieur à celui des mortiers MS66* et MS100* que d'une trentaine de pourcents. Les figures 4-16 et 4-17 montrent les relations entre le module d'Young (en % par rapport au module d'Young du mortier de référence à la date considérée) des différents mortiers après 28 et 90 jours de cure à l'air, et leurs retraits de dessiccation respectifs.

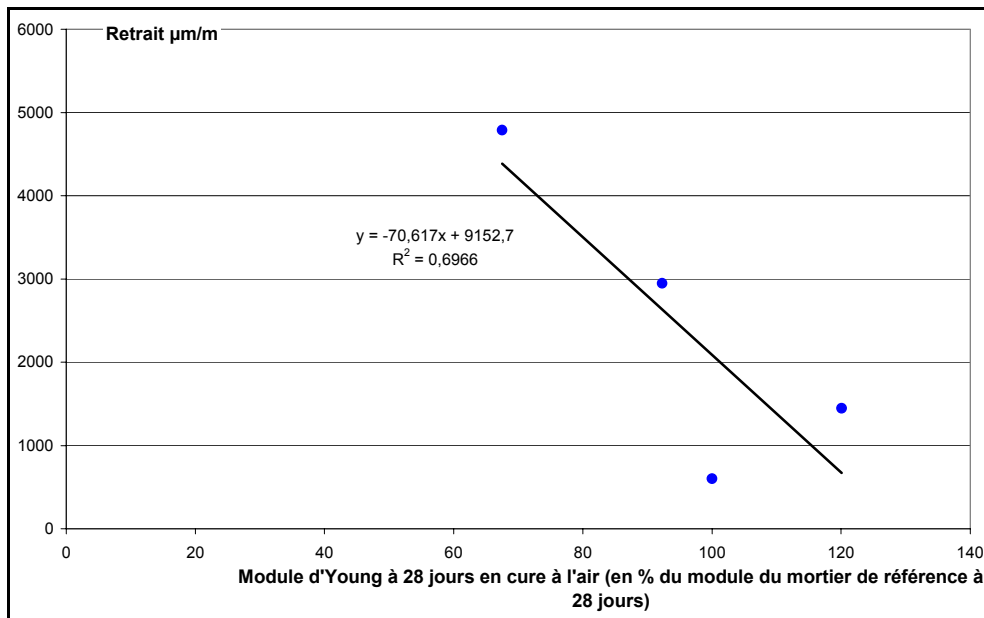


Figure 4-16: relation entre le retrait de dessiccation et le module d'Young (en % du mortier de référence) après 28 jours de cure sèche.

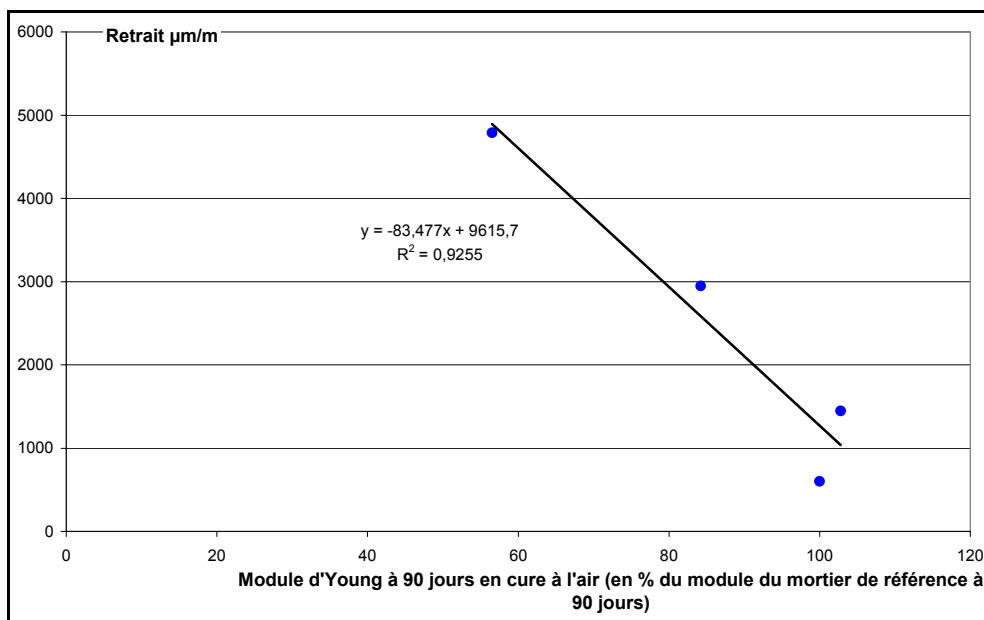


Figure 4-17: relation entre le retrait de dessiccation et le module d'Young (en % du mortier de référence) après 90 jours de cure sèche.

On observe une corrélation très approximative entre le module d'Young et le retrait, et notamment après 28 jours de cure, alors que, à cette date, le retrait a déjà atteint près de 85% de sa valeur totale, comme le montre la figure 4-15. En revanche on note une bonne

corrélation entre le retrait de dessiccation final et la quantité d'eau totale de gâchage (cf. figure 4-18) ou bien la quantité d'eau évaporée (cf. figure 4-19).

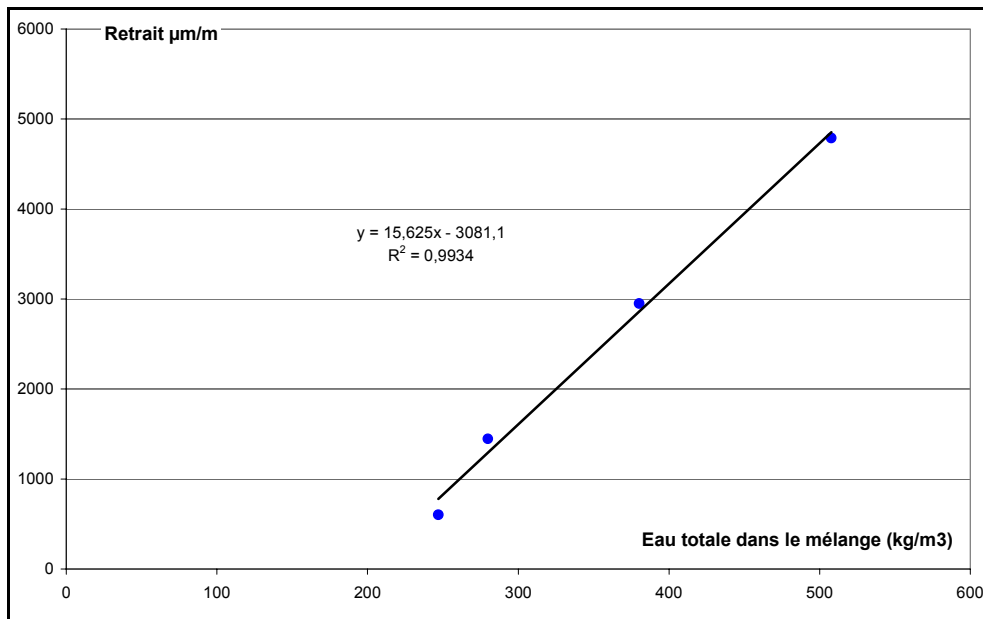


Figure 4-18: relation entre le retrait de dessiccation et la quantité totale d'eau de gâchage.

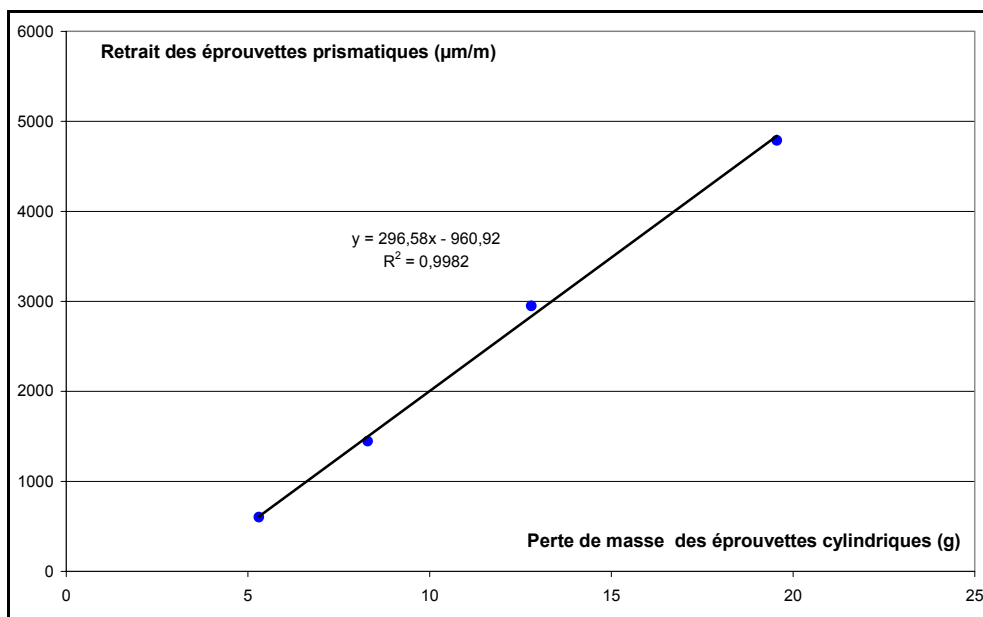


Figure 4-19: relation entre le retrait de dessiccation des éprouvettes prismatiques et la perte de masse des éprouvettes cylindriques.

D'après les théories défendues par bon nombre d'auteurs, le phénomène de retrait devrait être retardé par l'ajout de granulats poreux saturés, et il ne devrait pas y avoir proportionnalité entre quantité d'eau totale et retrait, ou entre quantité d'eau évaporée et retrait [VIRLOGEUX 1986]. Les résultats de notre étude contredisent cette théorie. Toutefois, M. Virlogeux cite également les travaux de G. Coquillat qui avait observé des comportements similaires (absence de retard, proportionnalité entre quantité d'eau totale et retrait, proportionnalité entre quantité d'eau évaporée et retrait). M. Virlogeux attribue ceci à une atmosphère d'étude très sèche et une taille d'éprouvette réduite rendant le séchage de

l'éprouvette très rapide. Les granulats ne jouent alors pas pleinement leur rôle de réserve d'eau et le séchage est alors plus rapide que le retrait. Il devient alors difficile de rapprocher nos essais de ceux décrits dans d'autres études. On peut également argumenter que le module d'Young n'a été mesuré qu'au bout de 28 jours, lorsque le retrait était déjà bien avancé. Des cinétiques de prise différentes entre les diverses formulations ont pu conduire à des modules d'Young différents au jeune âge, lorsque la plus grande partie du retrait s'est produite. Une corrélation entre le module d'Young et le retrait au jeune âge aurait peut-être permis de mettre plus en évidence le rôle joué par la plus grande déformabilité des granulats de sédiments.

Enfin, la photo 4-3, illustre de façon très visible les désordres provoqués par des retraits importants. La poutre présentée ici est réalisée avec le mortier ayant servi à constituer la gâchée MS100*. Elle a été conservée à l'air (65% H.R et 20°C) depuis son démoulage (48h après coulage) jusqu'à la prise de cette photo, 1 mois plus tard. Les problèmes de durabilité provoqués par l'apparition de ce type de fissures sont évidents. Même si ce type de fissures n'a été observé sur la poutre de la formulation MS66* que de façon très superficielle et pas du tout sur la poutre MS33*, il convenait toutefois de vérifier que nos matériaux, quelles que soient leurs conditions de conservation, offraient une résistance suffisante à l'éventuelle pénétration d'agents agressifs. La campagne de mesure des perméabilités présentée dans le chapitre 4.3.b a été conçue dans ce but.



Photo 4-3: apparition de fissures sur une poutre de la formulation MS100 conservée en atmosphère sèche: illustration des désordres provoqués par le retrait de dessiccation.*

4.3.a.iv. Conclusions de l'étude de retrait

La compréhension réelle des phénomènes mis en causes dans le retrait observé nécessiterait la réalisation de tests complémentaires. Une étude de la répartition volumétrique des pores (porosimétrie mercure ou exploitation des courbes de saturation/désaturation en fonction de l'humidité relative) sur le mortier mais également sur les granulats de sédiments permettrait notamment d'estimer le diamètre des pores désaturés en fonction de l'humidité relative, et ainsi estimer les contraintes générées dans le matériau. Il serait en effet intéressant de savoir si un granulat de sédiment qui se désature subit lui-même un retrait qui s'ajouterait alors au retrait de la pâte. Dans les études sur les granulats légers, l'augmentation du retrait est liée à la plus grande déformabilité des grains, qui suivent le retrait de la pâte sans l'empêcher ;

cependant leur rôle reste passif puisqu'ils n'ajoutent pas de déformation supplémentaire. Une explication possible des différences de comportements observés sur nos matériaux comparés aux bétons légers, outre l'explication donnée par M. Virlogeux sur les essais de G. Coquillat, pourrait être à mettre en relation avec un rôle plus actif des granulats dans le phénomène. La confection d'éprouvettes de plus grande taille permettrait également de savoir si les déductions M. Virlogeux sont valables dans notre cas. Enfin, en ce qui concerne l'apparition des fissures, des essais de résistance à la traction de nos matériaux apporteraient des informations intéressantes sur le retrait maximum acceptable par nos matériaux avant de voir apparaître les premiers désordres.

Les mortiers de 2^{ème} phase n'ont pas été évalués du point de vue du retrait de dessiccation. Toutefois, les observations réalisées sur les mortiers de 1^{ère} phase permettent de dégager un certain nombre de paramètres susceptibles d'influer sur la valeur du retrait et des désordres qui y sont liées. En admettant, pour simplifier, que la valeur finale du retrait est uniquement liée au module d'Young du matériau et à la teneur en eau totale du mélange, et que l'apparition de fissures est due à la combinaison d'un retrait important et d'une faible résistance en traction, on peut estimer la sensibilité des mortiers de 2^{ème} phase au phénomène de retrait et ainsi être capable de formuler un mortier résistant à la dessiccation. Quelques règles de formulation peuvent être dégagées. La quantité de sédiment introduite dans le mélange doit être limitée car le retrait semble être une fonction croissante du taux de substitution comme le montre la figure 4-20. Les formulations permettant de réduire la quantité d'eau totale, d'augmenter le module d'Young et la résistance mécanique doivent être privilégiées. C'est le cas de la formulation MS33 0/0.315 : comparée à la formulation de référence MN05, elle ne nécessite qu'une augmentation de la teneur en eau totale de 3.75% (cf. tableau 3-3), son module d'Young n'est réduit que de 7.5% (cf. figure 3-19) et sa résistance à la compression est supérieure de 12% (cf. chapitre 3.4.c.ii) : on peut donc légitimement attendre de cette formulation un retrait et une fissuration réduits. La formulation MS33 0.315/4 devrait logiquement être la plus défavorable : de toutes les formulations, c'est celle qui présente la demande en eau la plus importante et les module d'Young et résistance en compression les plus faibles. L'utilisation de matériaux cimentaires à base de sédiments traités mis en œuvre par compactage serait une alternative intéressante car elle permet de réduire de façon significative la quantité d'eau nécessaire ([POON 2002]). Dans tous les cas, un soin particulier devra être apporté à la cure des matériaux substitués afin de prévenir un séchage trop rapide susceptible d'engendrer de forts gradients d'humidité et donc une fissuration.

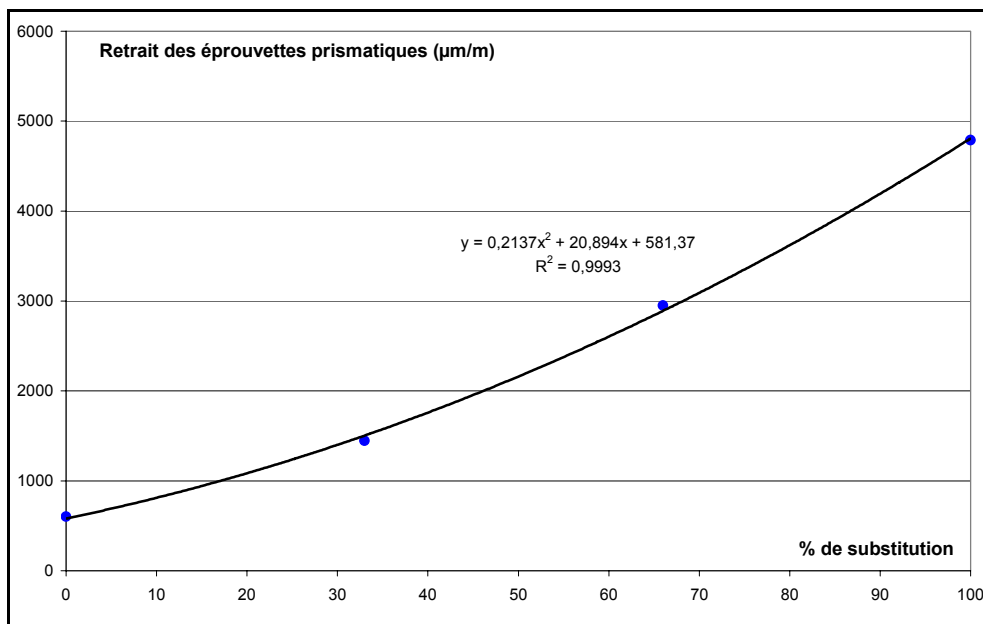


Figure 4-20: évolution du retrait de dessiccation après 115 jours de cure à l'air en fonction du taux de substitution du sable d'un mortier par des sédiments traités.

4.3.b Perméabilité

4.3.b.i. Quelques notions de transport dans les milieux poreux

La durabilité du béton s'explique, en grande partie, par la difficulté qu'ont les agents agressifs à pénétrer dans le réseau poreux des bétons [BUIL 1992]. Si la porosité est considérée comme le paramètre de premier ordre de la durabilité, l'organisation géométrique du réseau poreux est également de première importance. Il suffit, pour s'en rendre compte, d'imaginer la facilité qu'aurait un agent agressif à traverser deux matériaux de même porosité, dont l'un aurait un réseau totalement connecté et l'autre une porosité occluse (cf. figure 4-21).



Figure 4-21: représentation schématique d'un solide poreux ([BUIL 1992]). 1: pores interconnectés. 2: pores isolés. 3: bras morts.

Cette organisation du réseau poreux peut être caractérisée par trois paramètres. La porosité, définie comme le rapport entre volume de vides et volume total du matériau, est une propriété volumétrique représentant le contenu des pores qui ne sont pas nécessairement interconnectés. La tortuosité, ou connectivité, est un paramètre topologique qui définit le

degré avec lequel une structure poreuse est connectée. Un matériau poreux constitué d'un réseau de pores fortement tortueux et discontinu est généralement très imperméable aux agents agressifs. Le degré d'interconnexion des pores dépend du rapport E/C et du degré d'avancement de l'hydratation. À mesure que progresse la réaction entre l'eau et le ciment, des hydrates se forment à la surface des grains de ciment ou précipitent dans les espaces intergranulaires. Après un certain temps, tous les espaces entre les grains seront segmentés par une paroi d'hydrates (la porosité capillaire devient discontinue), ce qui produit une chute brutale de la perméabilité. Plus le rapport E/C est faible moins il est nécessaire de former des hydrates pour segmenter la porosité capillaire. Le degré de saturation des pores capillaires exerce une grande influence sur les perméabilités du béton. Faiblement saturé, il facilite le passage des gaz par diffusion en phase gazeuse (diffusion de vapeur, O_2 ou CO_2). L'écoulement de la phase liquide et la diffusion ionique sont très lents. Plus le degré de saturation du réseau de pores s'accroît, plus le passage des gaz est difficile car, en certains endroits, la diffusion doit se faire à travers la phase liquide. Un réseau de pores fortement saturé devient pratiquement imperméable aux gaz. Dans les réseaux de pores fortement saturés l'écoulement de la phase liquide (eau) devient beaucoup plus facile et la diffusion des ions en solution est beaucoup plus rapide en raison de la grande disponibilité de la phase liquide [GAGNE 2004].

Deux grandeurs physiques permettent de caractériser l'aptitude d'un matériau à résister à l'intrusion d'agents agressifs. La perméabilité, K , se définit comme l'aptitude à se laisser traverser par un fluide (eau ou gaz par exemple) sous l'effet d'un gradient de pression. Plus la valeur de perméabilité est élevée, plus le matériau est perméable et, inversement, plus la valeur de K est faible, plus le matériau est imperméable. La diffusion décrit un transport à l'échelle moléculaire sous gradient de concentration. Les molécules de gaz peuvent circuler dans la porosité non saturée du béton sous l'effet d'un gradient de concentration. Les ions en solution peuvent aussi se déplacer dans la porosité saturée du béton sous l'effet d'un gradient de concentration. Le processus de diffusion, en régime permanent, est décrit par l'équation de Fick. Un troisième mode de transport est l'absorption, résultat des mouvements capillaires dans les pores du béton qui sont ouverts sur le milieu ambiant. Il en résulte que la succion capillaire ne se produit que dans un béton partiellement sec ; il n'y a pas d'absorption d'eau dans un béton complètement sec ou saturé [NEUVILLE 2000-h].

4.3.b.ii. Paramètres influençant les propriétés de transport

Le rapport E/C, en raison de son influence sur la structure du réseau de pores capillaires, exerce une grande influence sur la perméabilité à l'air. Les ajouts minéraux, comme les fumées de silice, utilisées en remplacement du ciment permettent généralement de diminuer la perméabilité à l'air du béton. Cet effet peu s'expliquer par le raffinement et la segmentation de la porosité capillaire engendrés par l'hydratation des sphères de fumée de silice (germes de cristallisation). La durée de la période de mûrissement influence fortement la perméabilité à l'air du béton : une période de mûrissement plus longue diminue toujours très significativement la perméabilité à l'air. Un mûrissement plus long favorise la formation d'une plus grande quantité d'hydrates qui viennent combler et fractionner davantage la porosité capillaire. Pour un même rapport E/C, la perméabilité à l'eau du mortier ou du béton est généralement supérieure à celle de la pâte en raison de la zone d'interface pâte-granulat. La zone d'interface pâte-granulat est généralement moins dense et plus poreuse que le reste de la matrice formée par la pâte de ciment hydraté. Elle présente souvent une plus grande densité de microfissures. Cette zone offre donc un chemin préférentiel pour le passage de l'eau, des gaz ou des ions [BUIL 1992] [NEUVILLE 2000-h] [GAGNE 2004].

Enfin, on notera qu'il existe une assez bonne corrélation entre le coefficient de diffusion et la perméabilité à l'air. Ces deux propriétés sont étroitement dépendantes des caractéristiques du réseau de pores capillaires (volume, dimension, connectivité, tortuosité) ([TANG 1993] cité par [GAGNE 2004]). Dans le cas des matériaux utilisés dans cette thèse, leur importante teneur naturelle en chlorure modifie les gradients de concentrations usuels et ne permet vraisemblablement pas de considérer cette corrélation comme vraie. Toutefois, le choix a été fait dans ce travail de thèse de ne caractériser les propriétés de transfert qu'au moyen d'essais de perméabilité à l'argon, et ce, pour des raisons d'ordre pratique, le laboratoire disposant de matériel et de connaissances poussées dans le domaine des mesures de perméabilités.

4.3.b.iii. Perméabilité des bétons légers

Dans l'étude d'A.M. Neuville [NEUVILLE 2000-b], les bétons légers sont décrits comme ayant une faible perméabilité et ce malgré une porosité de granulats importantes. La faible, voire inexistante, connectivité du réseau poreux de ces granulats explique qu'ils ne participent pas à la perméabilité du matériau, gouvernée par celle de sa pâte. La faible perméabilité de ces bétons est le résultat de plusieurs facteurs : un faible rapport E/C, une qualité élevée de l'interface pâte granulat empêchant l'écoulement autour des grains et une bonne compatibilité entre déformabilité des granulats et de la pâte engendrant peu de microfissuration. Enfin, le rôle de réserve d'eau joué par les granulats permet une poursuite de l'hydratation, la croissance des hydrates continue alors de segmenter la porosité capillaire, entraînant ainsi une diminution de la perméabilité. De nombreuses études s'accordent sur la réduction de perméabilité observée sur les bétons de granulats légers et sur les raisons de cette baisse. Ainsi, la cure interne permise par la réserve d'eau des granulats légers, l'amélioration (densification et réduction en taille) de l'interface de transition pâte/granulat et l'interpénétration de la pâte et du granulat se retrouvent dans plusieurs études ([CHIA 2002], [LO 2004], [ELSHARIEF 2005]). La réduction de la microfissuration liée à la meilleure compatibilité entre les modules élastiques de la pâte et des grains est soulignée dans l'étude de K.S. Chia [CHIA 2002]. On notera toutefois les travaux de F.D. Lydon [LYDON 1995], qui avait conclu, au terme d'une étude comparative sur les cinétiques de séchage et les perméabilités intrinsèques de béton légers ou non, à l'augmentation de perméabilité des bétons légers due à la porosité des granulats légers offrant un chemin privilégié pour le passage des gaz.

4.3.b.iv. Résultats des mesures de perméabilité au gaz sur les mortiers de 1ère phase

La figure 4-22 présente les résultats de mesure de perméabilité apparente (pression d'injection 1.5 MPa) réalisés sur les mortiers de 1^{ère} phase âgés de 28 jours. La moyenne des mesures effectuées sur 2 échantillons différents (2 mesures pour chacun des échantillons) est matérialisée par une ligne pleine pour les échantillons conservés en atmosphère sèche (20°C et 60% H.R.) et une ligne pointillée pour les échantillons conservés dans l'eau. En cure à l'air, le mortier de référence montre une perméabilité apparente à l'argon de $1.42 \times 10^{-16} \text{ m}^2$. Une forte dispersion peut être observée (de 1.73×10^{-16} à $9.52 \times 10^{-17} \text{ m}^2$). Cette dispersion est peu réductible et est une conséquence directe des moyens de mesure, de la variabilité même du matériau béton et de la sensibilité de la perméabilité à l'endommagement du matériau qui peut être très changeant d'une éprouvette à l'autre en fonction des conditions de cure, d'échantillonnage et de manutention.

La perméabilité des échantillons conservés dans l'eau est sensiblement inférieure à celle de ceux conservés en atmosphère sèche. Elle est très comparable pour les quatre formulations de mortier étudiées. La poursuite des réactions d'hydratation et la protection contre un retrait

de dessiccation de nature à provoquer l'apparition de la micro fissuration, expliquent la baisse de la perméabilité en cure à l'eau. C'est pourquoi l'utilisation de moyens de cures appropriés est conseillée lors de la réalisation d'ouvrages en béton exposés à des conditions agressives nécessitant une bonne durabilité. Cet écart est beaucoup plus sensible pour les mortiers de référence. Le rapport entre la perméabilité à l'air et celle à l'eau est supérieur à 7 pour le mortier de référence et d'environ 2 pour les trois autres formulations. Ceci illustre le rôle de réservoir d'eau assuré par les granulats de sédiments saturés dans la poursuite des réactions d'hydratation et la protection vis-à-vis des conditions de conservation sèches.

On remarquera que les écarts de mesures sont plus réduits en cure humide qu'en cure à l'air. Ceci est dû au fait que la cure à l'air est plus propice à l'apparition de différences entre les échantillons que la cure à l'eau, la micro fissuration produite par la cure à l'air peut être très variable d'une éprouvette à l'autre (présence de défauts, d'un grain ou d'une bulle proche de la surface de l'éprouvette, exposition différentes à la circulation de l'air dans la salle où sont curés les échantillons...).

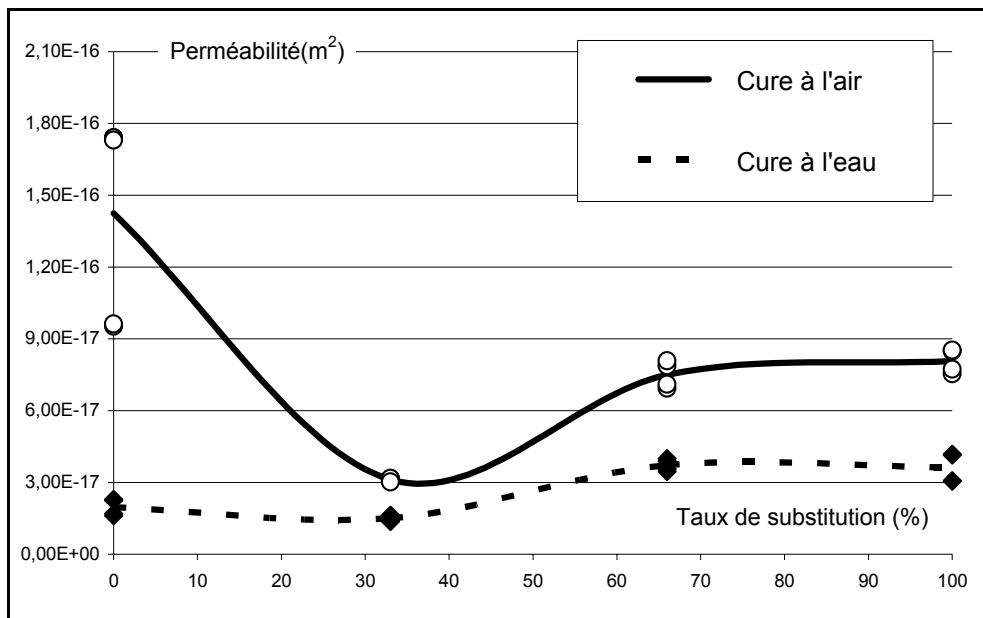


Figure 4-22: Evolution de la perméabilité apparente à l'argon des échantillons de mortiers de 1ère phase après 28 jours de cure à l'eau ou à l'air en fonction du taux de substitution.

L'effet de l'introduction des sédiments marins sur la perméabilité des mortiers est dans l'ensemble assez positif. En atmosphère sèche les sédiments saturés d'eau procurent une certaine protection contre la dessiccation, en cure humide la perméabilité semble assez peu sensible au taux de substitution des granulats. L'optimum observé pour les mortiers MS33* en cure à l'air peut s'expliquer par la compétition entre plusieurs facteurs. La présence des sédiments saturés favorise l'hydratation, les fines introduites permettent de segmenter plus efficacement les vides capillaires en servant de site de nucléation pour les hydrates (cf. chapitre 4.3.b.ii), et la texture des grains améliore la qualité de l'interface pâte/granat (cf. chapitre 4.3.b.iii). Parallèlement à ces effets, la micro fissuration induite par le retrait de dessiccation et l'accroissement de perméabilité dû à la forte perméabilité des grains (comme observé par F.D. Lydon [LYDON 1995]), viennent contrebalancer la réduction de perméabilité et expliquent les performances du mortier MS33*, un bon compromis entre les effets positifs et négatifs. Toutefois, cette campagne d'essai aurait nécessité d'y adjoindre une mesure de compressibilité des échantillons afin d'apprécier l'effet de la pression de

confinement utilisée lors des essais de perméabilité sur les fermetures de fissures de dessiccation, comme observé par N. Burlion, F. Skoczylas et T. Dubois [BURLION 2003-b]. Une pression de confinement de 40 bars a peut être conduit à sous-évaluer la perméabilité des échantillons endommagés par le phénomène de retrait. La figure 4-23 présente les résultats de mesure de perméabilité apparente à l'argon (pression d'injection 1.5 MPa) en fonction du taux de substitution, des conditions de cure et de la durée de la cure (28, 60 et 90 jours). Les incertitudes de mesure rendent irraisonnable toute tentative d'interprétation de l'évolution de la perméabilité avec la durée de la cure. En revanche la moyenne des 3 courbes obtenues pour chaque cure, représente une moyenne sur 6 échantillons, permettant d'apporter plus de crédit aux observations réalisées après 28 jours de cure, et ce, malgré les incertitudes de mesure. Les mesures de perméabilité intrinsèque (cf. figure 4-24) ont été réalisées sur un échantillon de chaque formulation, pour chaque condition de cure et temps de cure, à partir d'une régression linéaire sur trois pressions d'injection comme le montre l'exemple présenté sur la figure 4-25. Ceci explique la plus grande dispersion de résultats observés. Les observations et interprétations réalisées sur les perméabilités apparentes semblent toujours valables dans le cas de la perméabilité intrinsèque.

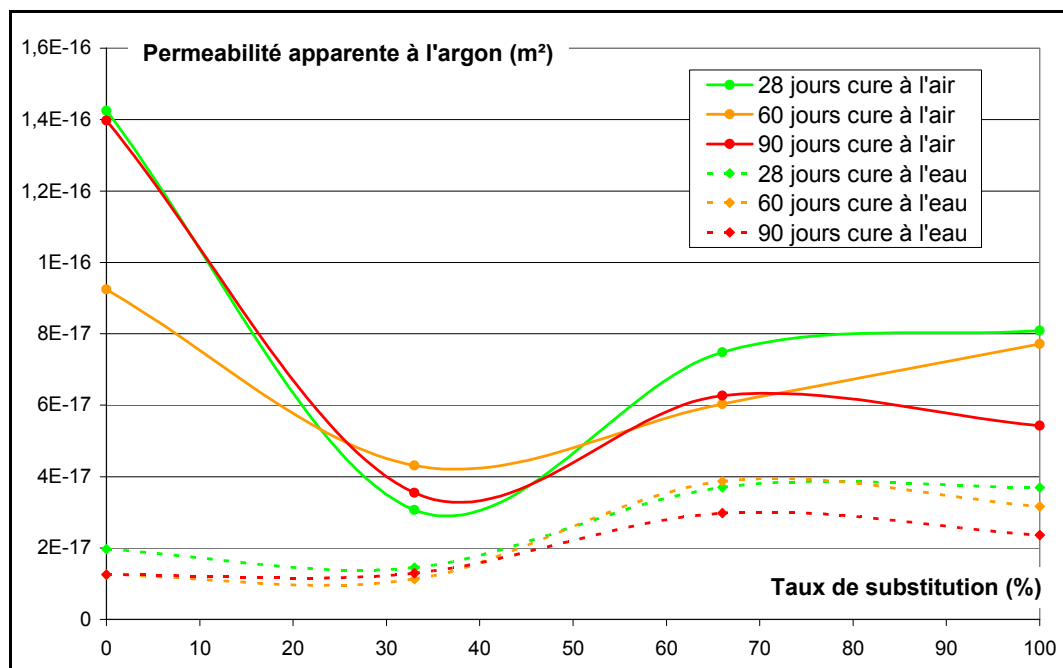


Figure 4-23: perméabilité apparente des échantillons de 1^{ère} phase à l'argon en fonction du taux de substitution, des conditions de cure et de la durée de celle-ci.

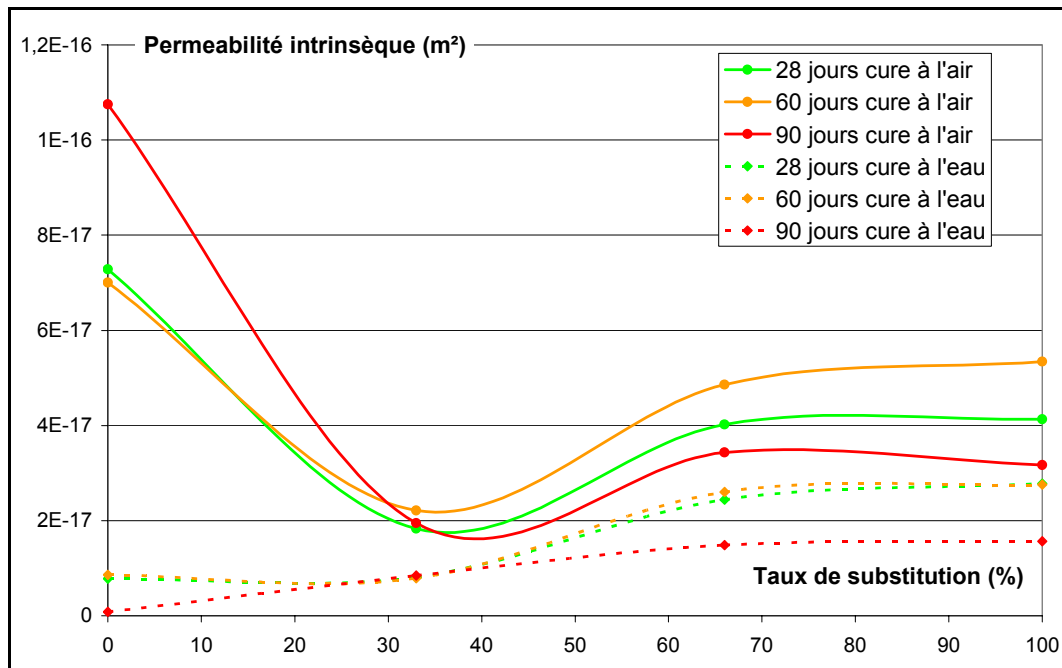


Figure 4-24: perméabilité intrinsèque des échantillons de 1ère phase en fonction du taux de substitution, des conditions de cure et de la durée de celle-ci.

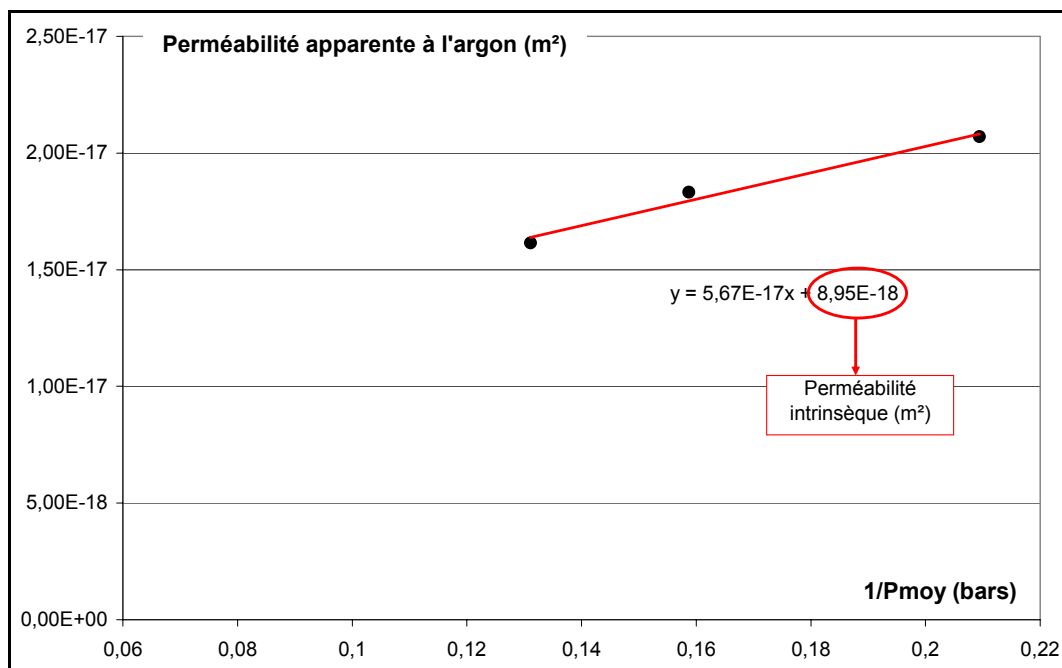


Figure 4-25: exemple de détermination de la perméabilité intrinsèque par régression linéaire sur 3 mesures de perméabilité apparente (mortier MR* après 28 jours de cure à l'eau).

4.3.b.v. Conclusions de l'étude de perméabilité

Cette étude montre que l'introduction de sédiments marins traités dans les mortiers en substitution du sable ne nuit pas à la perméabilité du matériau. Soumis à une atmosphère de conservation sèche, la présence des granulats de sédiments a même un impact bénéfique en réduisant la perméabilité du matériau, avec un optimum de performances pour le matériau substitué par 33% de sédiments. Ceci peut s'expliquer par une amélioration de l'hydratation du liant grâce au rôle de réserve d'eau joué par les granulats saturés, une amélioration de

l'interface pâte granulat et une réduction de la micro fissuration de dessiccation grâce à la meilleure compatibilité de module élastique entre les grains et la pâte de ciment. Ces phénomènes contrebalancent la grande perméabilité des granulats eux-mêmes et la micro fissuration induite par une augmentation très importante du retrait de dessiccation avec le taux de substitution. Quelques essais complémentaires seraient nécessaires pour évaluer l'impact des conditions expérimentales, notamment de la pression de confinement, sur les résultats obtenus. Il serait également intéressant d'évaluer la diffusion de certains ions, notamment les chlorures, en fonction du taux de substitution du sable naturel, par des granulats de sédiments naturellement chargés en sels.

On peut toutefois affirmer que l'introduction des sédiments marins dans les mortiers n'a que peu de conséquences sur la perméabilité, et donc d'une certaine manière, sur la durabilité du matériau. Protégés de la dessiccation, des taux de substitution importants (jusqu'à 100% du sable) peuvent être mis en œuvre sans réduire la capacité des matériaux à résister à l'intrusion d'agents agressifs.

4.3.c Résistance au gel/dégel

4.3.c.i. Objectifs de l'étude de résistance au gel/dégel

L'étude sur les effets du gel/dégel sur les matériaux substitués par les sédiments traités n'a pas pour objectif d'acquiescer une compréhension totale des phénomènes mis en jeu, mais plutôt de tester la résistance des matériaux afin d'évaluer les conditions d'utilisation du matériau valorisé. Si cette résistance est médiocre quelles que soient les formulations testées, le matériau devra vraisemblablement être protégé des conditions hivernales pour toutes ses applications futures. Si les résultats permettent de sélectionner une formulation plus résistante permettant alors de faciliter la valorisation du matériau, des essais de caractérisation complémentaires et une campagne dédiée à ce seul sujet devrait être mise en place avant de pouvoir conclure que ces matériaux sont bien utilisables en ambiances hivernales rigoureuses.

Si ces objectifs ne sont pas ambitieux, c'est que la compréhension des mécanismes de dégradation au gel/dégel nécessite la prise en compte de certains paramètres qui n'ont pas encore été mesurés : résistance à la traction et distribution du volume poreux notamment. D'autre part, la teneur naturelle des sédiments en chlorures complique encore l'interprétation. Comme nous l'avons vu précédemment (cf. chapitre 4.1.b.ii), les sels de déverglaçage participent aux mécanismes de dégradation (pression produite par la croissance des cristaux, augmentation des gradients de concentration accroissant les pressions osmotiques et variation de la température de solidification de l'eau avec la distance à la surface exposée aux sels). La distribution des sels dans les échantillons de mortiers substitués est bien différente de celles habituellement rencontrées. Usuellement la concentration décroît lorsque l'on s'éloigne de la surface, ce qui est une conséquence du temps nécessaire aux ions pour diffuser dans la matrice, on observe également une diminution de cette concentration à la surface due au lessivage des sels par l'eau de ruissellement. Le profil auquel nous sommes confrontés croît avec la profondeur. La photo 4-4 montre le profil de rupture d'un échantillon MS100* soumis à des cycles de saturation/désaturation et les mouvements de l'eau provoquent un lessivage des couches extérieures du mortier. Lors des cycles de gel/dégel, la succession de gel dans l'air et de dégel dans l'eau, conduit très certainement à des profils de concentration équivalents. L'interprétation des résultats de résistance au gel/dégel fait donc intervenir une trop grande quantité de « nouveautés » par rapport à ce que l'on trouve généralement dans la littérature, pour avoir pu être convenablement traité dans cette étude.



Photo 4-4: distribution des cristaux de sels dans une éprouvette MS100* soumise à des cycles de saturation/désaturation.

4.3.c.ii. Résultats de l'étude de dégradation au gel/dégel.

Rappelons que la procédure de test consiste en une immersion des échantillons durant 45min dans une eau à $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, suivie d'une exposition à l'air à une température de -22°C durant 8 à 14h. Les désordres ont été évalués au moyen de mesures de la déformation sur échantillons prismatiques (4x4x16 cm) et de l'évolution du module élastique statique par rapport à la valeur après 28 jours de maturation, avant le début des cycles de dégradation selon le protocole décrit précédemment (cf. chapitre 4.2.b.iii).

La figure 4-26 présente l'évolution des modules élastiques des mortiers de 2^{ème} phase avec le nombre de cycles de gel/dégel (moyenne sur 2 à 3 éprouvettes). Le même graphique, mais sur lequel sont reportés les résultats de chaque éprouvette en plus de leur moyenne, est disponible en annexe III, afin de se rendre compte de la dispersion des résultats. Malgré la dispersion obtenue, parfois assez sensible (mais logique au vu des conditions d'expérimentation), la tendance globale d'évolution des matériaux peut être considérée comme relativement fiable. Sur la figure 4-27 sont reportées les déformations des éprouvettes 4x4x16 en fonction du nombre de cycles (le graphique détaillé est disponible en annexe IV).

Le comportement des mortiers de référence permet de tirer deux conclusions. Tout d'abord, la dégradation des matériaux cimentaires soumis au gel/dégel, évolue par seuils (cf. chapitre 4.1.b.i : réalisation d'un béton résistant). Ainsi la résistance au gel/dégel décroît brutalement lorsque le E/C dépasse 0.5. La décroissance du module d'Young est quasi immédiate pour le mortier MN055, alors que le module élastique du mortier MN05 ne commence à décroître qu'au bout de 90 cycles. D'autre part, comme expliqué par A.M. Neuville [NEUVILLE 2000-g], les vides les plus importants, dus à un mauvais serrage ou à un compactage incomplet du béton, sont habituellement remplis d'air et ne contribuent pas de manière sensible au gonflement du béton, ce que confirme le comportement du mortier MN045.

L'observation des mortiers MS25, MS33 et MS50 montre une corrélation directe entre taux de substitution et résistance au gel dégel. L'augmentation du volume de granulats poreux saturés et la diminution probable de la résistance à la traction expliquent ce comportement. On notera toutefois que les mortiers substitués sont plus résistants qu'un mortier ayant un E/C

élevé. Les comportements des mortiers MS33 et MS33NPS, permettent de conclure à l'inefficacité de l'usage de granulats non pré-saturés comme seule mesure de lutte contre l'agression du gel. La vitesse d'absorption élevée de l'eau par les granulats en est certainement la cause. En revanche, une très forte différence est observée avec la granulométrie de la substitution. Le module élastique du mortier MS33 0.315/4 descend en deçà de 85% de sa valeur initiale au bout de 50 cycles, alors qu'il faut attendre 120 cycles pour que le mortier MS33 0/0.315 subisse la même décroissance. La durabilité atteinte est même assez proche de celle du mortier MN05. La diminution de la porosité des granulats et de la porosité totale du matériau lorsque l'on réduit la fraction granulaire utilisée pour la substitution peut expliquer cet important gain de performances. Le mortier MS33SF montre également une bonne résistance à la dégradation qui confirme la qualité de ce matériau pressentie lors des mesures précédentes (porosité, résistance). Nous ne sommes toutefois pas en mesure de donner une interprétation satisfaisante de ces résultats.

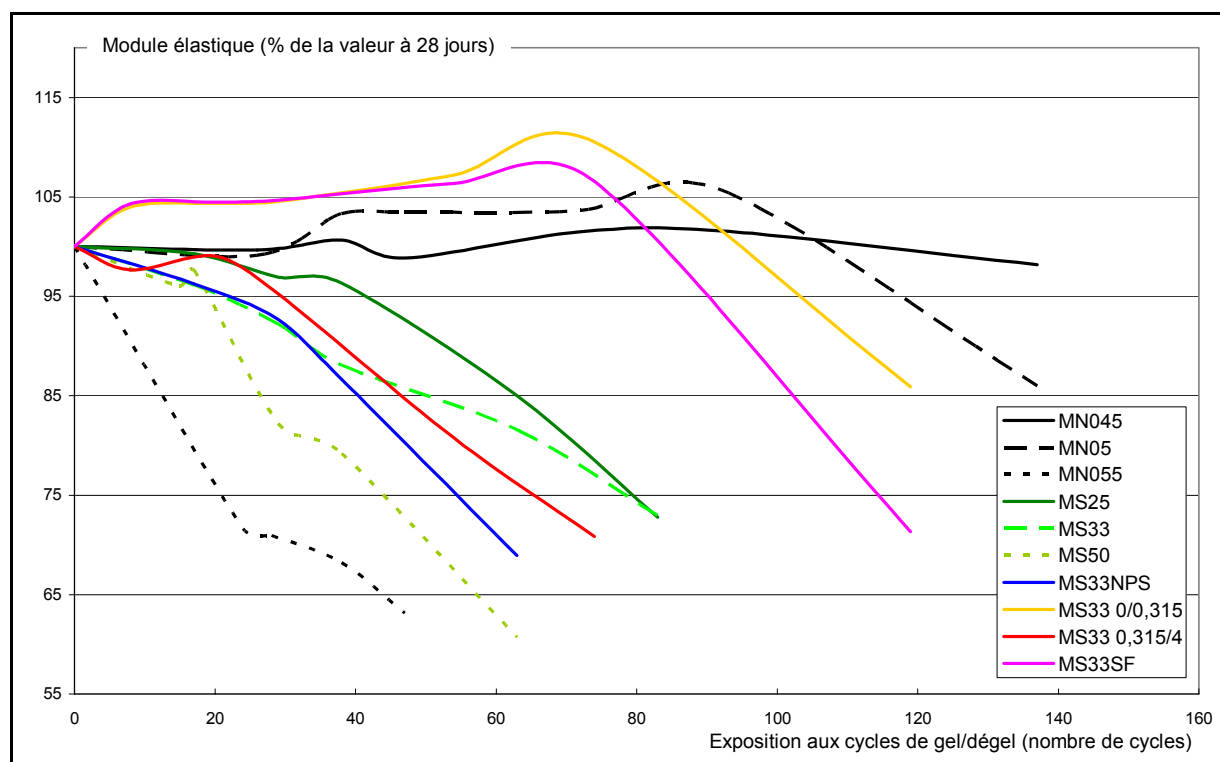


Figure 4-26: évolution du module élastique statique des échantillons de 2^{ème} phase en fonction du nombre de cycles de gel/dégel.

L'observation des déformations des échantillons soumis au gel/dégel confirme, dans l'ensemble les observations précédentes. Seul le mortier MS33 0/0.315 semble subir des dégradations plus importantes que celles observées à partir des mesures du module élastique sans que nous sachions l'expliquer. Ces mesures confirment également les suggestions de R. Zaharieva [ZAHARIEVA 2004] considérant la mesure des déformations des échantillons soumis au gel/dégel, comme le protocole expérimental le plus représentatif. En effet, l'expansion des échantillons est sensible dès le début de la campagne de mesure alors que les mesures de module élastique ne rendent compte des désordres subis par les échantillons qu'au bout d'un nombre parfois élevé de cycles. Une micro fissuration ou la croissance de composés expansifs doit avoir lieu dès le début des cycles mais le protocole de mesure du module élastique ne permet pas de les mettre en valeur.

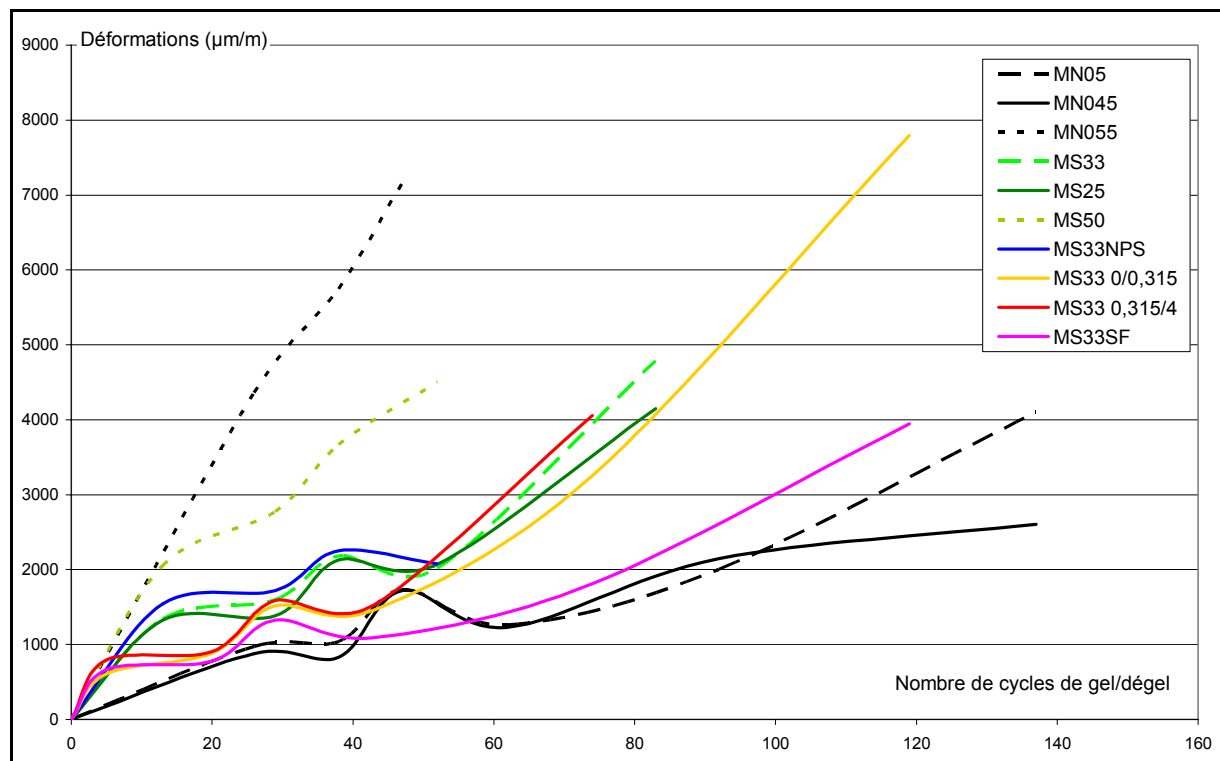


Figure 4-27: évolution des déformations des mortiers de 2ème phase en fonction du nombre de cycles de gel/dégel.

Enfin des observations visuelles des échantillons permettent d'apprécier la nature des dégradations (cf. photos 4-5, 4-6 et 4-7). Le mortier MS33 0/0.315 semble intact après 30 cycles. Le mortier MS50 (après 38 cycles) apparaît très dégradé et un écaillage important de la surface est visible. Enfin le mortier MS33 0.315/4 montre une pâte visiblement intacte, mais les granulats en surface ont laissé la place à des creux, laissant peu de doutes sur le caractère gélifs des granulats de sédiments traités.



Photo 4-5: échantillon de mortier MS33 0/0.315 après 30 cycles de gel/dégel.



Photo 4-6 : échantillon de mortier MS33 0.315/4 après 30 cycles de gel/dégel.



Photo 4-7: échantillon de mortier MS50 après 38 cycles de gel/dégel.

4.3.c.iii. Conclusions de l'étude de résistance au gel/dégel

Cette étude montre que la résistance au gel/dégel des mortiers substitués est intermédiaire à celle de mortiers classiques de E/C 0.5 et 0.55. Les granulats de sédiments traités sont fortement gélifs et leur présence réduit sensiblement la résistance au gel du mortier comme le montre le comportement des mortiers MS25, MS33 et MS50. Toutefois, la maîtrise de certains paramètres tels que la granulométrie de substitution (et donc de la porosité du matériau introduit) permet de réduire sensiblement la sensibilité au gel, jusqu'à être comparable à celle du mortier MN05. Quoi qu'il en soit, un matériau soumis à des ambiances hivernales rigoureuses se doit d'être protégé par un réseau de bulles d'air entraîné et ce quel que soit son rapport E/C. Les résultats obtenus permettent de penser que le mortier MS33 0/0.315 muni d'un réseau de bulles d'air correctement dimensionné pourrait être capable de résister à des conditions de gel/dégel sévère. Le respect d'une période de cure suffisamment longue avant exposition au gel, permettant de réduire le taux de saturation des pores des granulats, devrait permettre d'obtenir un matériau relativement durable. Si ce séchage était suffisamment efficace, on pourrait même espérer une protection accrue du matériau grâce à la participation complémentaire des pores désaturés des granulats au réseau d'air entraîné, comme cela a été suggéré dans les travaux de T.A. Holm [HOLM 2000].

Enfin, comme cela a été souligné, plusieurs tests complémentaires sont nécessaires pour pouvoir interpréter correctement ces résultats et conclure sur la durabilité au gel/dégel des matériaux substitués et donc sur leurs possibilités d'emploi.

4.3.d Résistance au marnage

4.3.d.i. Attentes de l'étude de résistances à l'eau de mer

A l'instar de l'étude sur la durabilité au gel/dégel, les mécanismes mis en jeu lors de l'exposition d'un matériau à matrice cimentaire à l'eau de mer sont trop nombreux et leur interprétation est trop complexe pour être correctement interprétés ici. Toutefois les désordres occasionnés par la succession de cycles de saturation/désaturation (cf. photo 4-4) rendaient plus que nécessaire l'étude de la durabilité des mortiers substitués dans des conditions de marnage. Les échantillons étaient donc exposés, soit à des cycles de marnage (immergés durant 6h, puis exposés à l'air durant 6h), soit maintenus immergés dans l'eau de mer. L'eau de mer utilisée dans cette étude est une eau synthétique dont la concentration a été multipliée par 10 par rapport aux concentrations moyennes des océans. L'évolution du module élastique statique et la déformation d'éprouvettes prismatiques ont été relevées. L'exploitation des mesures de déformation a dû être abandonnée. La cristallisation des sels sur les plots de

mesure en laiton et la détérioration de ceux-ci au contact d'une eau de mer très concentrée rendait les mesures bien trop aléatoires.

Les résultats présentés ici ne sont que parcellaires et les échantillons seront exposés à l'eau de mer jusqu'à ce que les mesures effectuées sur les échantillons soient interprétables et feront l'objet de futures publications.

4.3.d.ii. Résultats de l'étude de dégradation à l'eau de mer

L'évolution du module élastique statique des échantillons de mortier de 2^{ème} phase est présentée dans la figure 4-28. Seules les valeurs moyennes sont présentées ici, le graphique détaillé est disponible en annexe V. La dispersion des résultats est importante, ainsi que le laisse entrevoir l'aspect des éprouvettes (cf. photos 4- 8, 4-9 et 4-10). Cette dispersion est telle que peu de conclusions peuvent être formulées de façon certaine. Toutefois, les mortiers de référence semblent être plus sensibles dans leur ensemble aux cycles de marnage. De même la formulation qui montre les meilleures performances est encore une fois le mortier MS33 0/0.315. Les mesures effectuées sur les échantillons conservés immergés vont également dans ce sens (cf. figure 4-29 et annexe VI pour le graphique détaillé). La dégradation des éprouvettes, et donc la détérioration de leur état de surface, rend aléatoire l'interprétation des mesures de module élastique statique (cf. photo 4-11). Une campagne d'observation et de caractérisation des échantillons dégradés au moyen d'un microscope électronique à balayage a donc été décidée.

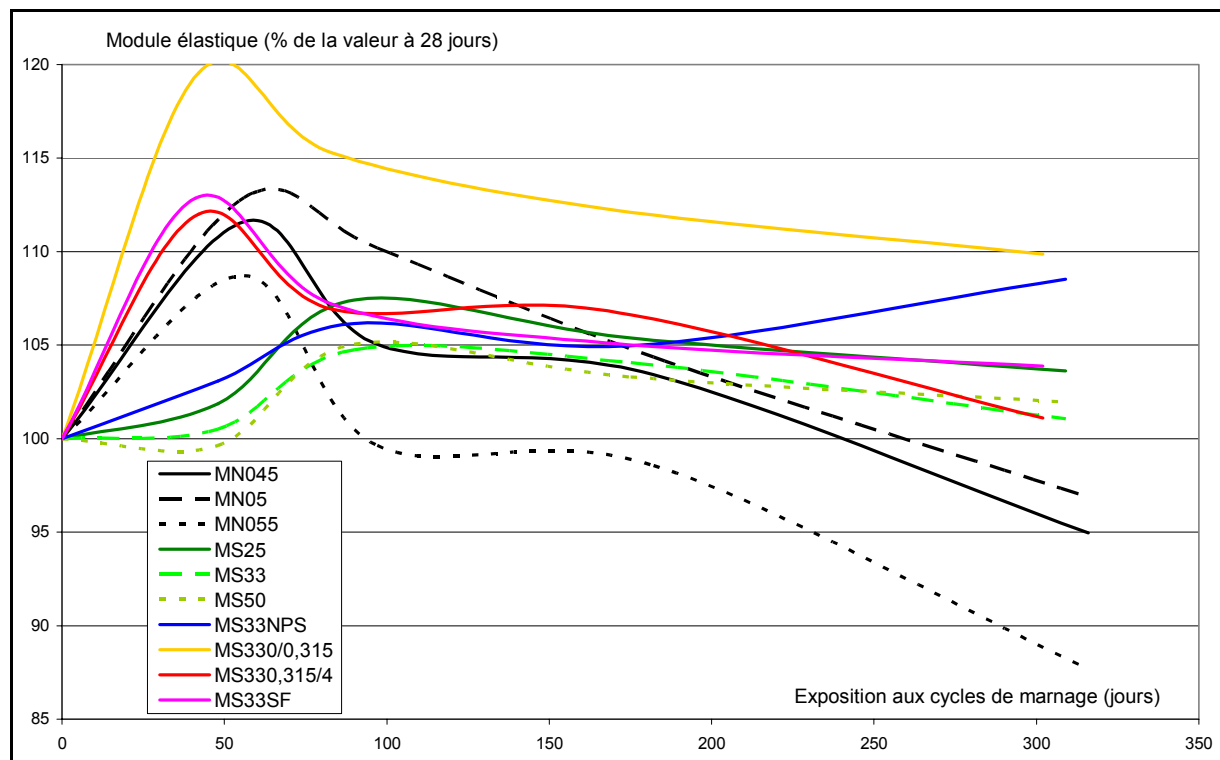


Figure 4-28: évolution du module élastique statique des échantillons de 2^{ème} phase en fonction du nombre de jours d'exposition au marnage.

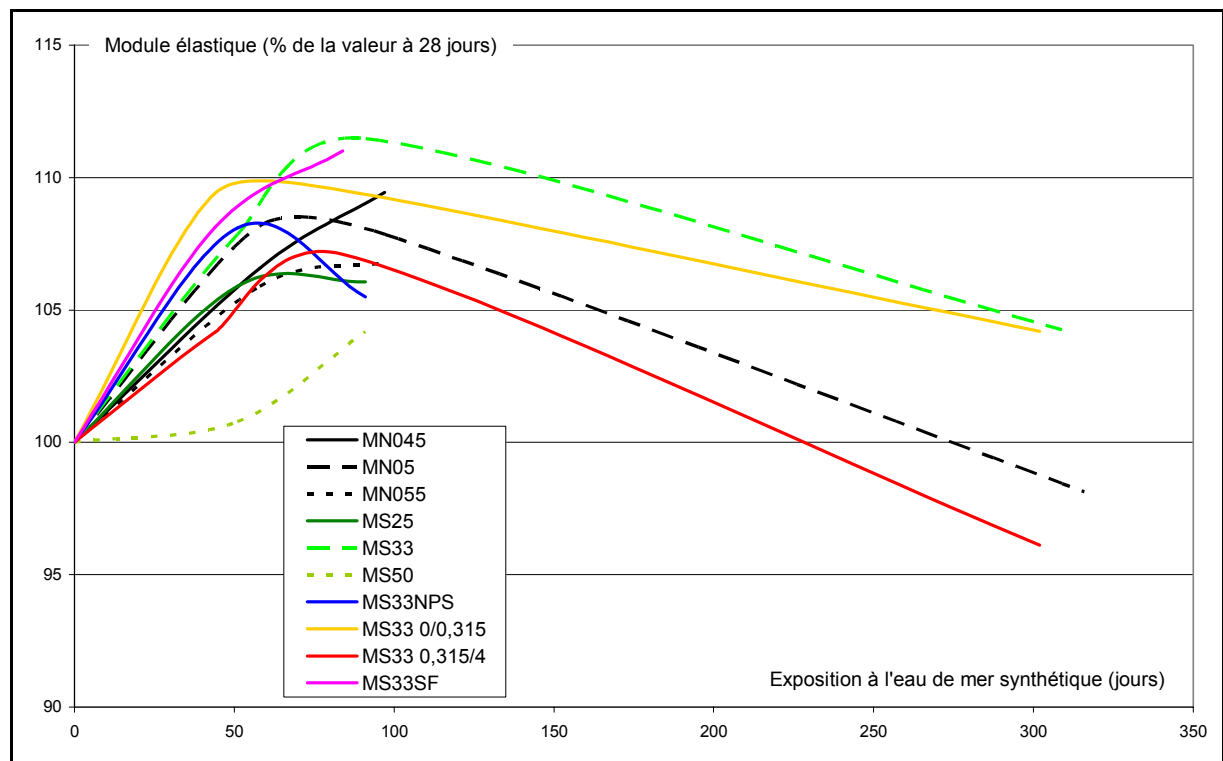


Figure 4-29 : évolution du module élastique statique des échantillons de 2^{ème} phase en fonction du nombre de jours de conservation dans une eau de mer synthétique (concentration multipliée par 10).



Photo 4-8: dégradation non homogène entre les échantillons (mortier MN05 en marnage)



Photo 4-9: dégradation non homogène entre les échantillons (mortier MS33 0/0.315 en marnage)



Photo 4-10: dégradation non homogène entre les échantillons (mortier MS33 0.315/4 en marnage)

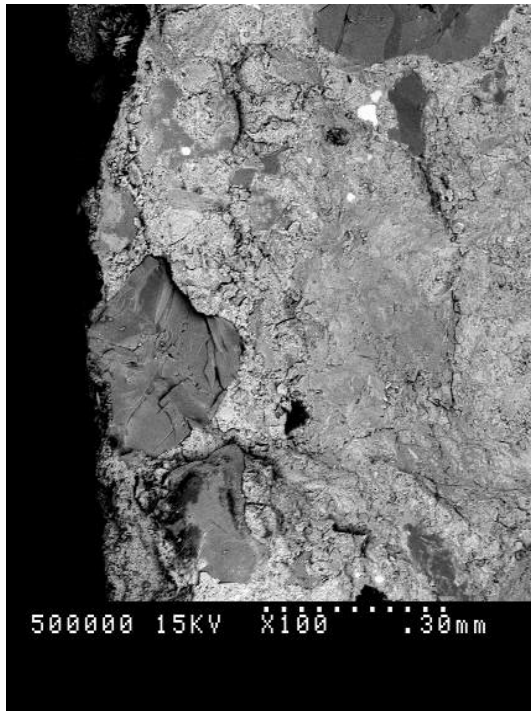


Photo 4-11: détail de la dégradation de la surface supérieure d'un échantillon de mortier MS33 0.315/4.

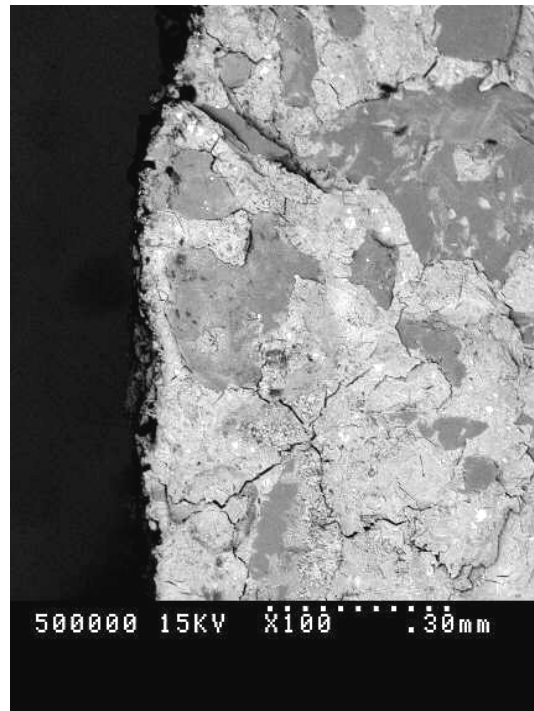
Le très bon état apparent des éprouvettes MS25, MS33, MS50 et MS33NPS (cf. annexe VII), comparé au mortier MS33 0/0.135 (cf. annexe VII) qui a pourtant une durabilité supérieure au vu des résultats présentés dans la figure 4-28, n'a pour l'instant trouvé aucune explication. Etant donné l'inhomogénéité importante des dégradations observées (cf. photos 4- 8, 4-9 et 4-10), le hasard est peut être seul responsable du bon état de ces éprouvettes.

4.3.d.iii. Observation au MEB des échantillons dégradés

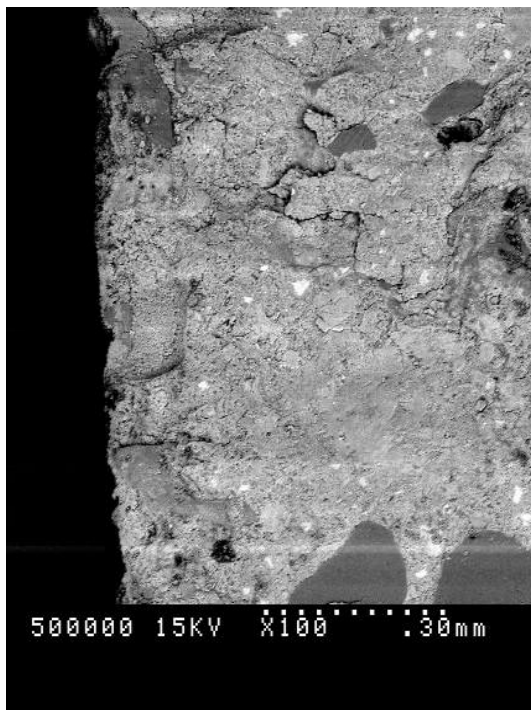
Une ébauche de campagne d'observation au MEB des échantillons soumis à l'eau de mer a débutée afin d'évaluer l'efficacité de ce matériel pour caractériser les dégradations des matériaux. Les photos 4-12, 4-13, 4-14 et 4-15 montrent respectivement un échantillon MN05 âgé de 28 jours, puis un autre après une exposition au marnage, un échantillon de la formulation MS33 après 28 jours de maturation, et un de la même formulation soumis au marnage. Les micrographies présentées sont celles de surfaces de rupture obtenues après une rupture par flexion des échantillons. Ce mode de préparation a été choisi afin de préserver l'intégrité des hydrates formant la pâte d'un mode de préparation agressif tel qu'un tronçonnage. Ces photos ont été obtenues en utilisant les électrons rétro diffusés qui permettent de mettre plus efficacement en valeur les reliefs et donc les fissures. On peut remarquer une fissuration plus importante du mortier MS33 qui pourrait être due à la succession des cycles de saturation/désaturation. Malheureusement le mode de préparation en est peut être responsable. La réalisation de lames minces après imprégnation de résines permettra certainement de trancher.



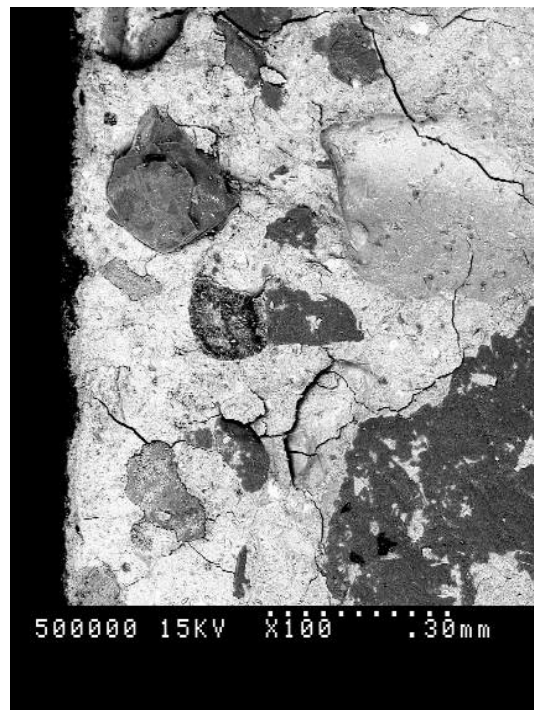
*Photo 4-12: micrographie MEB (électrons rétro diffusés)
sur un mortier MN05 âgé de 28 jours.*



*Photo 4-13: micrographie MEB (électrons rétro diffusés)
sur un mortier MN05 après plusieurs cycles de marnage.*



*Photo 4-14: micrographie MEB (électrons rétro diffusés)
sur un mortier MS33 âgé de 28 jours.*



*Photo 4-15 : micrographie MEB (électrons rétro diffusés)
sur un mortier MS33 après plusieurs cycles de marnage.*

Le recours à la cartographie des atomes (notamment, le magnésium, le calcium, le soufre et le chlore : cf. photos 4-16, 4-17, 4-18, 4-19 et 4-20 correspondant à la photo 4-15) permet également de tirer des conclusions sur l'éventuel décalcification du matériau, la progression des ions chlores et magnésiums et la formation des couches protectrices du type brucite ou aragonite.

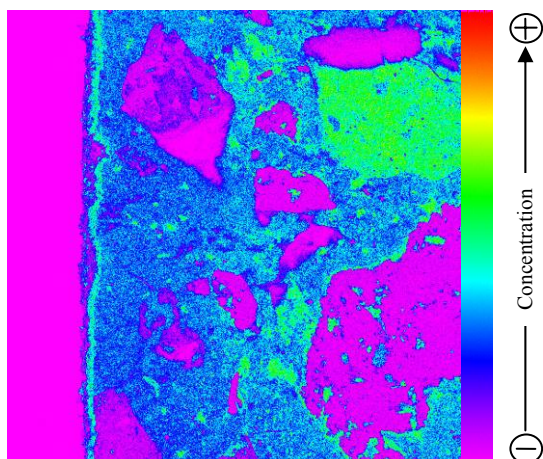


Photo 4-16: micro cartographie du calcium sur un échantillon de mortier MS33 soumis au marnage (échelle de couleurs arbitraire).

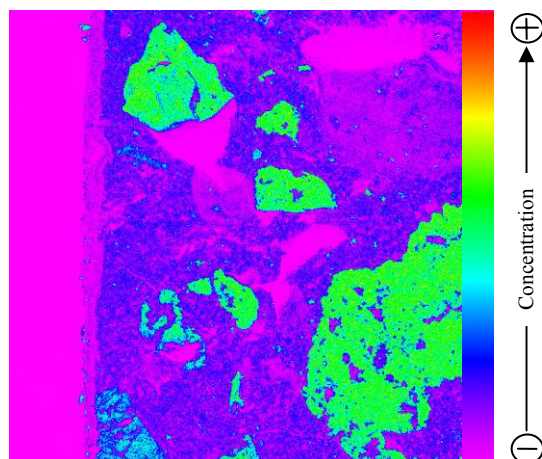


Photo 4-17: micro cartographie de la silice sur un échantillon de mortier MS33 soumis au marnage (échelle de couleurs arbitraire).

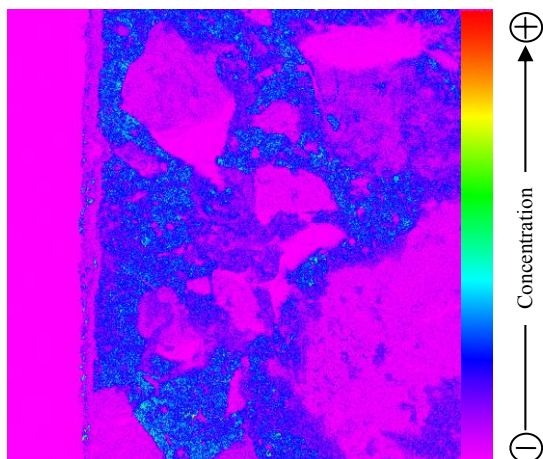


Photo 4-18: micro cartographie du chlore sur un échantillon de mortier MS33 soumis au marnage (échelle de couleurs arbitraire).

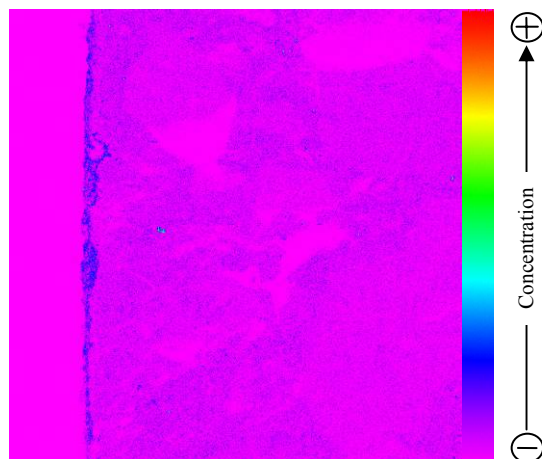


Photo 4-19: micro cartographie du magnésium sur un échantillon de mortier MS33 soumis au marnage (échelle de couleurs arbitraire).

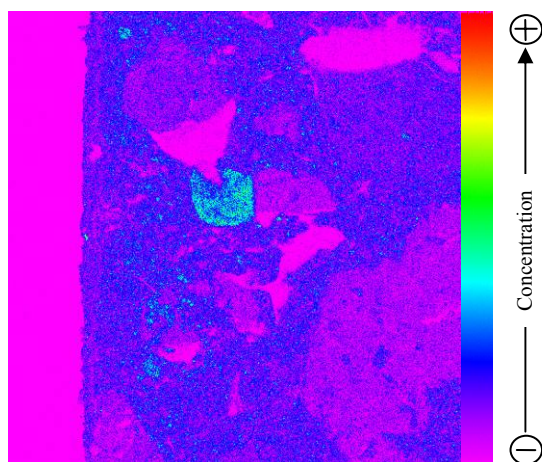


Photo 4-20: micro cartographie du soufre sur un échantillon de mortier MS33 soumis au marnage (échelle de couleurs arbitraire).

Enfin, le recours à l'analyse semi quantitative par sonde EDS, permet de déterminer la nature des minéraux se formant dans les fissures ou dans les pores et ainsi de pouvoir attribuer

les désordres mesurés à l'expansion néfaste de composés tels que l'ettringite ou la thaumasite. La photo 4-21 montre des cristaux croissant à l'intérieur d'un vide de la pâte de ciment et le spectre EDS et l'analyse semi quantitative associée à ce minéral.

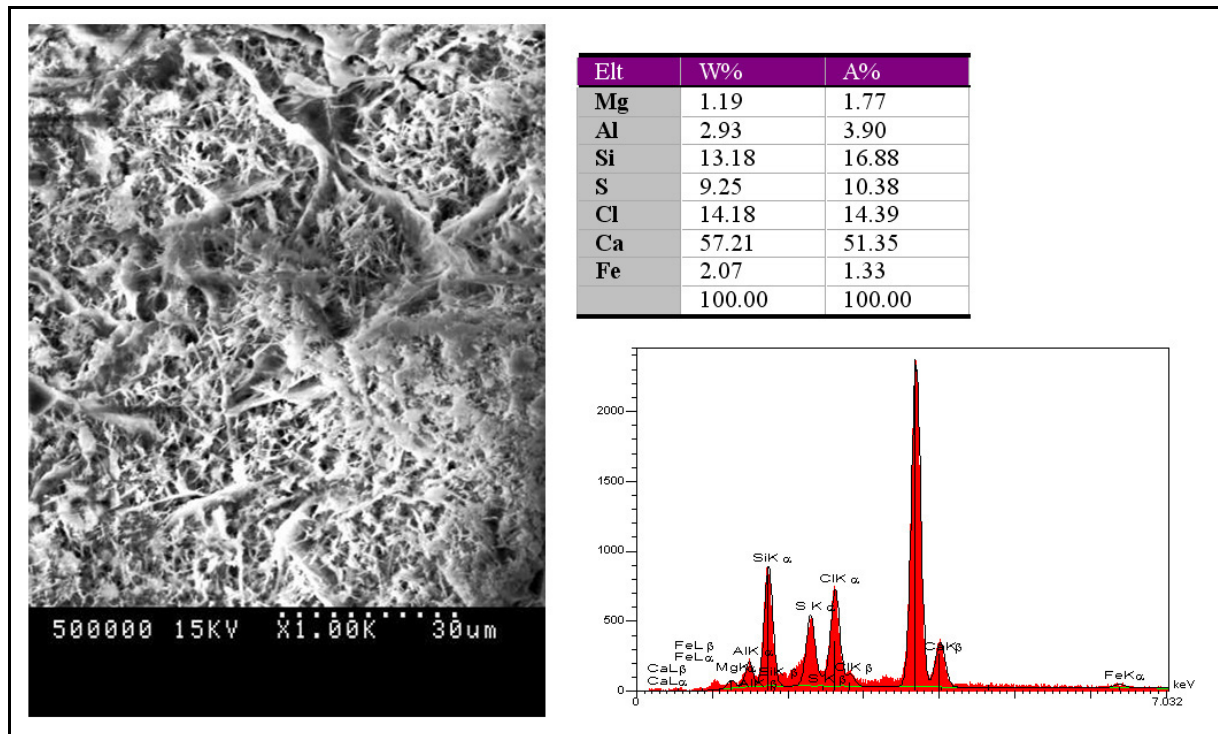


Photo 4-21: micro photographie d'un vide d'un échantillon de mortier MN05 et l'analyse EDS semi quantitative associée.

4.3.d.iv. Conclusions de l'étude de dégradation à l'eau de mer

Les résultats présentés ici illustrent les difficultés rencontrées pour interpréter les résultats de cette campagne expérimentale. L'utilisation du microscope électronique à balayage laisse toutefois entrevoir la possibilité d'interpréter le comportement des matériaux soumis aux cycles de marnage ou simplement immergés dans l'eau de mer, au moyen des micro cartographies d'atomes, des analyses semi quantitatives fournies par les sondes EDS et le recours aux électrons rétro diffusés permet de mettre efficacement en valeur la fissuration.

L'étude de la variation du module élastique montre toutefois la bonne tenue des mortiers substitués aux conditions particulièrement agressives que sont les cycles de marnage, comparés aux mortiers de référence. La poursuite des cycles de dégradation et des observations est nécessaire avant de pouvoir conclure à la possibilité d'utiliser ces matériaux dans des conditions de marnage sans risques pour la durabilité de la structure.

4.4. Conclusions de l'étude de durabilité

La conservation des performances mécaniques de formulations réalisées avec substitution du sable par les sédiments marins ayant été démontrée, il était nécessaire d'étudier la durabilité des matériaux obtenus. Cette étude a été en partie guidée par les voies probables de valorisation de nos matériaux. Les sédiments marins extraits des bassins du port autonome de Dunkerque devraient préférentiellement être valorisés sur le site même pour des raisons de coûts de transport. La teneur en chlorures des sédiments traités les rendant par ailleurs inaptes à être utilisés dans les bétons armés, une utilisation comme blocs de défense du littoral, récifs artificiels ou toutes autres applications ne nécessitant pas de résistance particulière et susceptible d'être exposés à l'eau de mer, ou tout au moins à des embruns, ont

été envisagées. En effet, les ouvrages soumis à ces conditions sont nécessairement formulés pour résister aux sels marins. La présence de blocs constitués de sédiments marins représentant une source de sels, ne poserait alors pas de problèmes particuliers de durabilité pour les ouvrages existants.

Dès lors l'étude de la résistance des mortiers substitués soumis à l'agression de l'eau de mer était justifiée. Par ailleurs, la forte porosité de nos mortiers et la saturation des granulats lors de la mise en œuvre nous ont également conduits à évaluer la résistance de ces matériaux aux cycles de gel/dégel. La rudesse du climat en période hivernale sur le littoral de Dunkerque et l'usage probable de nos matériaux en extérieur justifiaient que l'on se préoccupe de ce mode de dégradation des matériaux à matrice cimentaire. Enfin, afin d'interpréter certains des résultats de dégradation, l'identification de certains indicateurs de durabilité a été réalisée. Les paramètres choisis ont été la perméabilité, car c'est une grandeur très représentative de la capacité d'un matériau à résister à l'intrusion d'agents extérieurs agressifs, et le retrait de dessiccation. L'importance du retrait et les éventuels désordres qui l'accompagnent (réduisant fortement la durabilité du matériau) étaient prévisibles du fait de la forte porosité des granulats, de leur déformabilité et de la nécessité de les employer à l'état saturé.

Les résultats de cette étude ont effectivement montré une forte augmentation du retrait de dessiccation des échantillons de 1^{ère} phase (jusqu'à 9 fois celui du mortier de référence). Ceci s'explique par la conjonction de plusieurs facteurs : une plus grande déformabilité des grains de sédiments et du matériau dans son ensemble, une quantité d'eau totale présente lors du gâchage directement proportionnelle au taux de substitution, des dimensions d'éprouvettes réduites et une atmosphère sèche rendant très rapide le départ de l'eau à un moment où le matériau est encore très déformable. Ces retraits ont conduits à l'apparition de fissures sur des poutres des formulations MS66* et MS100* certainement dues au gradient d'humidité important entre la surface et le cœur du matériau. Toutefois, ces désordres semblent être localisés à la surface du mortier puisque les mesures de perméabilité ont montré une baisse générale de la perméabilité pour les matériaux substitués conservés à l'air. L'interface pâte/gratulat, réputée pour être de plus faible qualité que la pâte et favoriser les transports, a certainement tiré des bénéfices de l'introduction des sédiments, notamment grâce à une meilleure hydratation et par une meilleure compatibilité entre les modules élastiques des grains et de la pâte permettant de réduire la micro fissuration induite par le retrait. La conservation de la perméabilité des mortiers conservés dans l'eau malgré la forte perméabilité des granulats de sédiments, s'explique quant à elle par le rôle des fines de sédiments dans la segmentation de la porosité capillaire et la texture des grains favorise une meilleure adhérence entre pâte de ciment et grains. Des essais de compressibilité des mortiers et une estimation de la déformabilité des granulats de sédiments eux-mêmes en fonction du taux de saturation, permettraient de compléter cette analyse. La transposition de cette étude aux mortiers de 2^{ème} phase laisse penser que certaines formulations telles que le mortier MS33 0/0.315 ne devraient pas subir de retrait excessif.

Les essais de dégradation des mortiers de 2^{ème} phase soumis aux cycles de gel/dégel et à l'agression de l'eau de mer ne peuvent pour l'instant pas faire l'objet d'une interprétation rigoureuse. Les phénomènes mis en jeu sont divers et complexes, le matériau étudié est nouveau et certaines caractéristiques des matériaux telles que la distribution du volume poreux ou la résistance à la traction, par exemple, seraient utiles pour interpréter les comportements observés. Toutefois, ces études ont permis de dégager un certain nombre de conclusion grâce au suivi de l'évolution du module élastique statique et des déformations d'échantillons prismatiques. Soumis à des cycles de gel/dégel, les mortiers substitués ont une

durabilité intermédiaire entre les mortiers de référence MN055 et MN05. Cette durabilité est directement liée au taux de substitution et donc à la proportion de granulats gélifs saturés introduits dans le matériau. La réduction de la porosité du matériau en choisissant une granulométrie plus fine permet d'augmenter très sensiblement la durabilité du matériau et d'obtenir une résistance comparable au mortier MN05. Dès lors, il devient raisonnable de penser que l'adjonction d'un réseau correctement formulé de bulles d'air, associé à une période de cure suffisamment longue avant la première exposition au gel, permettrait d'obtenir un matériau durable et résistant à la dégradation causée par la succession des cycles de gel/dégel. Ainsi, l'emploi des matériaux substitués n'est à priori pas incompatible avec un usage en extérieur dans une région subissant des hivers rigoureux.

Concernant les mortiers exposés à l'eau de mer, les résultats préliminaires montrent une dispersion importante des désordres observés et des mesures de module élastique réalisées sur les échantillons. Toutefois, les matériaux substitués résistent, dans l'ensemble, mieux que les mortiers de référence. Cette étude demande encore une campagne d'observation minutieuse au moyen notamment d'un microscope électronique à balayage et des outils qui lui sont associés (sonde EDS). Des données supplémentaires permettraient également de mieux comprendre les comportements observés : la perméabilité à l'eau, la diffusivité des ions, la résistance à la rupture et la distribution du volume des pores sont les principaux essais qu'il serait souhaitable de réaliser. Avec le recul, les conditions de séchage des échantillons lors de la partie du cycle de marnage durant lequel ils sont exposés à l'air libre, n'étaient pas suffisamment sévères. La forte détérioration du mortier MS100* soumis à seulement 5 cycles de saturation/désaturation (saturation à l'eau sous cloche à vide et séchage en étuve à 105°C) (cf. photo 4-4), laissent penser qu'une température plus élevée et une humidité relative réduite (la présence des sels marins facilite la conservation de l'humidité à l'intérieur des éprouvettes ralentissant grandement la cinétique de séchage) auraient permis d'accélérer les processus de dégradation et auraient peut être conduit à une détérioration importante de certains mortiers substitués. La réalisation de cycles de saturation (sous cloche à vide dans l'eau de mer synthétique) et de désaturation en étuve (60 ou 105°C) devrait permettre de répondre assez rapidement à ces interrogations.

Malgré la persistance de certaines inconnues, il est donc raisonnable de penser qu'une durabilité des mortiers substitués équivalente à celle de mortiers classiques peut être atteinte moyennant quelques précautions de formulation et de cure. Soulignons que par souci de ne pas perturber le comportement des mortiers lié à l'introduction des sédiments, nous n'avons eu recours à aucun ajout (entraîneur d'air, super plastifiant, réducteur d'eau, ciment « prise mer »). Or tous les matériaux à matrice cimentaires exposés à des conditions agressives font l'objet de règles de formulation strictes pour assurer leur durabilité. Le fait de devoir ajouter certains additifs aux mortiers substitués afin de garantir leur tenue dans le temps n'est donc pas un handicap économique dans la mesure où ces ajouts auraient, de toute façon, été utilisés dans le cas d'un matériau classique.

Cette étude n'a donc pas levé de contre indications majeures, que se soit en termes de performances mécanique ou de durabilité, à la valorisation des sédiments marins pour la réalisation d'ouvrages maritimes en béton non armé, tels que des blocs de défense du littoral, des récifs artificiels ou encore de petits ouvrages ne nécessitant pas de résistance particulière.

Conclusion générale

L'accumulation dans les bassins portuaires de grandes quantités de sédiments contaminés par des polluants organiques et inorganiques constitue un problème économique et environnemental majeur. De nombreuses études se sont donc intéressées à la mise au point de procédés de traitement efficaces et peu coûteux, complétés de voies de valorisation du produit traité. L'utilisation de ces solutions reste très rare, essentiellement pour des raisons financières. C'est dans ce contexte que l'entreprise SOLVAY a mis au point le procédé NOVOSOL[®] de traitement des sédiments de dragage contaminés. L'objectif de ce travail de thèse était d'évaluer la faisabilité de la valorisation, dans les matériaux à matrice cimentaire, des sédiments traités

S'agissant d'un matériau nouveau, il était nécessaire de commencer par une étude approfondie des caractéristiques particulières des sédiments traités. Les sédiments utilisés dans cette étude proviennent du port autonome de Dunkerque. Deux points de prélèvement ont été choisis en raison de leur contamination importante : il s'agit du « dock flottant sud » (DFS) et du « quai de Panama » (QdP). La stagnation des eaux, due à une situation très protégée, favorise l'accumulation de matériaux très fins, donc prédisposés à fixer la pollution. D'autre part l'activité portuaire à cet endroit, puisqu'il s'agit d'un bassin de réparation, favorise la contamination (fioul, écaillés de peinture, résidus issus du nettoyage des cales ayant contenus divers polluants). Une caractérisation environnementale des sédiments bruts et traités, a souligné le fort taux de polluants et justifié le recours à un procédé de traitement. Les tests de lixiviation ont surtout marqué les difficultés d'interprétation de leurs résultats dues à la nature même des sédiments. Ces mesures soulignent la nécessité de la mise en place d'une réglementation adaptée et de protocoles d'évaluation d'écotoxicité des sédiments afin d'aider à résoudre le problème des déblais de dragage contaminés.

L'analyse granulométrique par voie humide des sédiments « DFS » a permis d'estimer la fraction argileuse à 5%, la fraction limoneuse en représente 59% et la fraction sableuse 36%, ce qui classe le sédiment dans la catégorie des limons légèrement sableux. L'étude

chimique et minéralogique a montré la présence très majoritaire de quartz et de calcite. Cette composition n'est pas modifiée par le traitement. En revanche la fraction argileuse, dont la composition est assez variable d'un sédiment à l'autre, tend à s'homogénéiser lors du traitement. La phase majoritaire devient l'illite. Ceci procure un bénéfice pour la valorisation pour deux raisons. Tout d'abord, plus le matériau produit sera constant quel que soit le lieu de prélèvement, plus la valorisation sera facilitée : le traitement agit dans ce sens par homogénéisation de la fraction argileuse et par élimination de la matière organique (dont la teneur est très variable d'un sédiment à un autre) au cours de l'étape de calcination. D'autre part l'illite est une argile qualifiée de non gonflante, c'est-à-dire peu réactive à l'eau comparée aux autres types d'argiles contenus dans le sédiment brut, ce qui procure un bénéfice indéniable pour la valorisation. Des essais d'équivalent de sable et au bleu de méthylène confirment ces résultats. La caractérisation physique a débuté par une observation de la géométrie et de la texture des granulats. A l'échelle macroscopique, les sédiments traités sont des granulats brun-orangés dont la forme est façonnée par le processus de traitement. Ils sont à la fois anguleux, roulés, fortement poreux, recouverts d'une pellicule de fines et assez friables. Les granulats sont en fait le résultat de l'agglomération de particules fines lors du traitement et la taille des grains est totalement dépendante des opérations de manutention réalisées au cours du traitement. A l'échelle microscopique les grains ont une structure comparable aux plus gros grains. Les observations au microscope électronique à balayage montrent que les éléments plus fins sont également constitués par l'agglomération de particules plus petites. Une analyse granulométrique laser et la mesure de la surface spécifique confirment ces observations. Les conséquences de cette structure sont une porosité atteignant 65% dans les plus gros grains, une masse volumique moyenne de 1.3g/cm^3 et un coefficient d'absorption d'eau à 24h de 45%.

Ces caractéristiques les rapprochent des granulats légers et dans une moindre mesure des granulats issus du recyclage du béton de démolition avec lesquels ils partagent une porosité et une absorption d'eau importante ainsi qu'une certaine fragilité, comparés aux granulats classiques. Ces similitudes vont être très utiles à l'interprétation des résultats d'essais.

L'objectif de l'étude expérimentale de valorisation était l'évaluation du comportement des sédiments traités dans les matériaux cimentaire. La démarche adoptée pour l'étude de valorisation a consisté à étudier la faisabilité pratique de la mise en œuvre et le comportement de mortiers dans lesquels des sédiments traités ont été utilisés en substitution du sable. L'influence des conditions de cure et de divers paramètres de formulation tels que le taux de substitution, la granulométrie de celle-ci, la pré-saturation des grains a été évaluée. L'étude a mis en évidence les contraintes de mise en œuvre liées à la forte absorption d'eau par les granulats et le difficile contrôle de la granulométrie du mélange malaxé et de sa teneur en eau libre. La porosité et la masse volumique sont largement dépendantes du ratio de substitution et de sa granulométrie. Il en ressort que ces deux paramètres peuvent être assez facilement maîtrisés pour s'adapter à des contraintes de valorisation. La porosité varie ainsi de 18.4% à 51.5% et la masse volumique de 2.09 à 1.33 g/cm^3 pour les mortiers MS330/0.315 et MS100*. On pourra imaginer l'utilisation de ces matériaux comme isolant grâce à leur porosité. La légèreté du matériau est elle aussi un atout potentiel pour la valorisation, et pourra être maîtrisée par l'emploi d'une formulation adaptée. L'étude des performances mécaniques a montré un maintien de la résistance à la compression et, dans certaines conditions, une amélioration (jusqu'à 42% comparé au mortier de référence). Les gains les plus importants ont été obtenus en cure à l'air pour un taux de substitution de 33%. La taille de la substitution s'est révélée être un paramètre décisif. L'étude bibliographique a mis en évidence le rôle de l'interface pâte granulat et de la cure interne. L'utilisation des granulats

légers peut améliorer la qualité de cette zone et l'adhérence entre la pâte et le granulat. Les mortiers substitués sont également moins sensibles que les mortiers classiques à la dessiccation subie par le matériau en cure à l'air, ce qui ouvre des voies pour l'utilisation de fines de sédiments traitées pré-saturées pour prévenir les chutes de performances de certains matériaux. Le module élastique est plus sensible à la présence des sédiments que ne l'est la résistance à la compression. La présence des granulats de sédiments le réduit sensiblement comparé aux mortiers de références. A taux de substitution équivalents les tendances sont les mêmes que celles observées pour la résistance à la compression.

Cette étude a également montré les difficultés rencontrées pour interpréter certains résultats en raison des incertitudes sur plusieurs paramètres de formulation parmi lesquels on citera l'estimation de la quantité d'eau libre et de la quantité d'eau restant à l'intérieur des granulats, la quantité d'eau évaporée en cours de séchage, la quantité de fines relarguée pendant le malaxage et les modifications de granulométrie subies par le mélange granulaire. Une campagne expérimentale dédiée à l'étude de ces paramètres permettrait de corrélérer la résistance du matériau obtenu à l'évolution de la formulation. Ainsi, il deviendrait possible de viser une résistance (et plus généralement un ensemble de performances et de caractéristiques) requise pour une voie de valorisation donnée.

La conservation des performances mécaniques des formulations réalisées avec substitution du sable par les sédiments marins ayant été démontrée, il était nécessaire d'étudier la durabilité des matériaux obtenus. Cette étude était motivée par les caractéristiques des matériaux obtenus : ils sont très poreux, les granulats utilisés sont fragiles et utilisés pré-saturés, le module d'élasticité est plus faible. L'étude de durabilité a consisté, dans un premier temps, à mesurer certains indicateurs tels que le retrait de dessiccation ou la perméabilité au gaz. Les résultats de cette étude ont montré une forte augmentation du retrait de dessiccation des échantillons de 1^{ère} phase (jusqu'à 9 fois celui du mortier de référence). Ceci s'explique par la plus grande déformabilité des grains de sédiments et du matériau dans son ensemble, une quantité d'eau totale présente lors du gâchage directement proportionnelle au taux de substitution, des dimensions d'éprouvettes réduites et une atmosphère sèche rendant très rapide le départ de l'eau à un moment où le matériau est encore très déformable. La conséquence la plus visible est l'apparition de fissures sur des poutres des formulations MS66* et MS100* certainement dues au gradient d'humidité important entre la surface et le cœur du matériau. Ces fissures laissent craindre une augmentation de la perméabilité des mortiers substitués réduisant la capacité du matériau à résister aux environnements agressifs. Toutefois, ces désordres semblent être localisés à la surface du mortier puisque les mesures de perméabilité à l'argon ont montré une baisse générale de la perméabilité pour les matériaux substitués conservés à l'air et un maintien de ce paramètre pour les échantillons conservés à l'eau. Une qualité accrue de l'interface pâte/granulat, une meilleure hydratation grâce au phénomène de cure interne, une meilleure compatibilité entre les modules élastiques des grains et de la pâte réduisant la microfissuration induite par le retrait, sont autant d'explications possibles à la baisse de la perméabilité en cure à l'air. Le maintien de la perméabilité des mortiers conservés dans l'eau malgré la forte perméabilité des granulats de sédiments, s'explique quant à elle par le rôle des fines de sédiments dans la segmentation de la porosité capillaire et de la texture des grains favorisant une meilleure adhérence entre pâte de ciment et grains. Les conclusions de cette étude sont potentiellement applicables aux mortiers de 2^{ème} phase. Ainsi, certaines formulations telles que le mortier MS33 0/0.315, ne devraient pas subir de retrait excessif en raison de leur porosité modérée et de leur module élastique comparable au mortier de référence. Des essais complémentaires sont nécessaires pour le confirmer. La mesure de la résistance à la traction permettrait par exemple de prévoir

les déformations acceptables avant l'apparition des premiers désordres. La mise en œuvre des matériaux par compactage permettrait également de réduire les quantités d'eau nécessaires et donc vraisemblablement le retrait.

La complexité des phénomènes mis en jeu lors de la dégradation des matériaux cimentaires, a motivé la mise en place de protocoles de dégradation fonction des conditions d'exposition supposées des matériaux valorisés. L'étude de la résistance des mortiers substitués soumis à l'agression de l'eau de mer a été entreprise ainsi que l'évaluation de leur résistance aux cycles de gel/dégel. La rudesse du climat en période hivernale sur le littoral de Dunkerque et l'usage probable de nos matériaux en extérieur, voir au contact de la mer, justifiaient que l'on se préoccupe de ces modes de dégradation. Quelques conclusions ont été avancées grâce au suivi de l'évolution du module élastique statique et des déformations d'échantillons prismatiques. Soumis à des cycles de gel/dégel, les mortiers substitués ont une durabilité supérieure à celle d'un mortier classique de rapport E/C 0.55 et inférieure à celle d'un mortier de rapport E/C 0.5. Cette durabilité est directement liée au taux de substitution et donc à la proportion de granulats gélifs saturés introduits dans le matériau. L'utilisation de granulats non pré-saturés ne permet pas d'améliorer cette résistance en raison de la forte vitesse d'absorption de l'eau par les granulats de sédiments. La réduction de la porosité du matériau en choisissant une granulométrie plus fine permet en revanche d'augmenter très sensiblement la durabilité du matériau et d'obtenir une résistance comparable au mortier MN05. Dès lors, il devient raisonnable de penser que l'adjonction d'un réseau correctement formulé de bulles d'air, associé à une période de cure suffisamment longue avant la première exposition au gel, permettrait d'obtenir un matériau durable et résistant à la dégradation causée par la succession des cycle de gel/dégel. Ainsi, l'emploi des matériaux substitués n'est à priori pas incompatible avec un usage en extérieur dans une région subissant des hivers rigoureux.

Les résultats préliminaires de l'étude du comportement des mortiers exposés à l'eau de mer montrent une dispersion importante des désordres observés et des mesures de module élastique réalisées sur les échantillons. Toutefois, les matériaux substitués résistent, dans l'ensemble, mieux que les mortiers de référence. La forte détérioration du mortier MS100* soumis à quelques cycles de saturation/désaturation laissent toutefois penser que les cycles de marnage peuvent se révéler, à terme, néfaste pour les matériaux substitués. Le choix d'une formulation de mortier peu perméable, de porosité modérée et disposant de performance mécaniques correctes, combiné à l'utilisation d'un ciment adéquat devrait aboutir à l'obtention d'un matériau durable. La conservation immergée des matériaux ne pose a priori pas de problème.

Ce travail de thèse a donc montré la faisabilité de l'utilisation de sédiments traités comme matière première pour la confection de matériaux à matrice cimentaire. La maîtrise de certains paramètres de formulation permet l'obtention d'une porosité, d'une masse volumique et d'une résistance voulue. Le respect des conditions de cure et l'ajout d'additifs appropriés comme des réducteurs d'eau ou des entraîneurs d'air devraient permettre l'obtention de matériaux durable dans des conditions agressives.

La présence de chlorures dans les sédiments traités est le paramètre le plus limitant pour la valorisation. Leur emploi dans des blocs de béton armés est à proscrire, ou alors en quantités très limitées ce qui n'est économiquement pas compatible avec les quantités à écouler. La confection de blocs de défense du littoral (type tétrapodes), de récifs artificiels,

de blocs préfabriqués (compressés ou non), sont des voies de valorisation crédibles. La fabrication d'éléments préfabriqués servant à l'isolation de bâtiments est également envisageable. Il pourrait également s'avérer intéressant de tirer partie du fait que les granulats de sédiment sortent totalement secs du processus de traitement. La commercialisation de sacs de mortier prêt à l'emploi est également une piste. La principale contrainte économique et technique de cette filière étant de sécher le sable utilisé dans le mélange.

Il faut toutefois souligner que certains essais sont encore nécessaires à la compréhension des mécanismes observés et l'exploitation des résultats de l'étude de durabilité n'est pas aboutie. Les principales caractéristiques à déterminer sont la résistance à la traction, la distribution du volume poreux, le retrait de dessiccation et la perméabilité des mortiers de 2^{ème} phase. L'observation au MEB des mortiers exposés à l'eau de mer fait partie des objectifs à court terme. Par ailleurs, il est nécessaire de s'assurer que les conclusions tirées de l'étude des mortiers sont transposables aux bétons. Certains paramètres de formulation n'ont également pas été testés et il convient de vérifier que la quantité de ciment, la nature du sable (siliceux ou calcaire) et surtout la provenance des sédiments, ne modifient pas de manière excessive le comportement des matériaux substitués.

Références bibliographiques

- [AFGC 2004] Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages: maîtrise de la durabilité vis-à-vis de la corrosion des armatures et de l'alcali-réaction : état de l'art et guide pour la mise en oeuvre d'une approche performantielle et prédictive sur la base d'indicateurs de durabilité / AFGC, Groupe de travail Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages - Indicateurs de durabilité. - [Bagneux] (c/o SETRA, 46 Av. Aristide-Briand, 92225 Cedex) : AFGC, 2004 (44-La Paquelais : Impr. Vanden). - 252 p. : ill., couv. ill. ; 24 cm. - (Documents scientifiques et techniques / AFGC).
- [AFNOR 1990] Granulats – Mesures des masses volumiques, de la porosité, du coefficient d'absorption et de la teneur en eau des gravillons et cailloux. P 18-554. Décembre 1990.
- [AFNOR 1990-b] Granulats – Mesures des masses volumiques, de la porosité, du coefficient d'absorption et de la teneur en eau des sables. P 18-555. Décembre 1990.
- [AFNOR 1996] Essais pour déterminer les caractéristiques mécaniques et physiques des granulats - Partie 1 : détermination de la résistance à l'usure (micro-Deval) NF EN 1097-1. Novembre 1996. Indice de classement P18-650-1.
- [AFNOR 1997] Granulats : Définitions, conformité, spécifications. XP P 18-540. Octobre 1997. Indice de classement P 18-540.
- [AFNOR 1998] Déchets : essai de lixiviation. NF XP X 31-210. Mai 1998.
- [AFNOR 1999] Essais pour déterminer les caractéristiques géométriques des granulats - Partie 8 : évaluation des fines. Équivalent de sable. NF EN 933-8. Août 1999. Indice de classement : P18-622-8.
- [AFNOR 1999-b] Essais pour déterminer les caractéristiques géométriques des granulats - Partie 9 : qualification des fines. Essai au bleu de méthylène. NF EN 933-9. Août 1999. Indice de classement : P18-622-9.
- [AITCIN 1998] P.C. Aïtcin, A. Neville, P. Acker. Les différents types de retrait du béton. Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, vol. 215, ref. 4184, 1998, p.41-51.
- [ALDUAJI 1999] J. Alduaij, K. Alshaleh, M.N. Haque, K. Ellaithy. Lightweight concrete in hot coastal areas. Cement & Concrete Composites, 21, 1999, pp 453-458.
- [ALZIEU 1999] C. Alzieu. Gestion des sédiments portuaires. Dans : Dragage et environnement marin : Etat des connaissances. Editions Ifremer, 223 p., 1999, ISBN 2-84433-014-2.
- [ANSARI 2000] Dr. F. Ansari, Dr. A. Maher, A. Luke, G.Y. Zhang, P. Szary. Recycled materials in Portland cement concrete. Report n° FHWA 2000-03 for the Federal Highway Administration (U.S.).
- [AUBERT 2002] J.-E., Aubert. Valorisation d'une cendre d'incinérateur d'ordures ménagères traitée par le procédé REVASOL® dans des bétons hydrauliques. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse.
- [AUBERT 2003] J.E. Aubert. Utilisation de déchets dans les bétons: exemple des cendres volantes d'incinérateurs d'ordures ménagères. Actes: XXIèmes rencontres universitaires de Génie Civil. La Rochelle. 2-3 Juin 2003.
- [BABUT 2001] M. Babut et Y. Perrodin. Evaluation écotoxicologique de sédiments contaminés ou de matériaux de dragage : (I) Présentation et justification de la démarche,

- Etude financée par le ministère de l'équipement et les Voies Navigables de France, 2001.
- [BACKSTROM 1958] J.E. Backstrom, R.W. Burrows, R.C. Mielenz et V.E. Volkodoff. Origin, evolution, and effects of the air void system in concrete. 3. Influence of water-cement ratio and compaction. J. Amer. Concr. Inst., 1958, 30, 3, pp 359-375 (ACI Proc., 55).
- [BARON 1982] J. Baron. Les retraits de la pâte de ciment. Dans: J. Baron et R. Sauterey. Le béton hydraulique. Paris, Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1982. ISBN: 2-85978-033-5.
- [BARRA 1996] M. Barra de Oliveira et E. Vasquez. The influence of retained moisture in aggregates from recycling on the properties of new hardened concrete. Waste Management, Vol.16, Nos 1-3, 1996, pp 113-117.
- [BEAUCHAMP 2003] J. Beauchamp. La Pollution littorale. D.E.S.S. Qualité et Gestion de l'Eau, Université de Picardie Jules Verne. Site internet <http://www.u-picardie.fr/beauchamp/cours.qge/pol-litt/pol-litt.htm> mis à jour le 5 juillet 2003
- [BENTHUR 2001] A. Bentur et al. Prevention of autogenous shrinkage in high-strength concrete by internal curing using wet lightweight aggregates. Cement and Concrete Research 31 (2001), pp. 1587–1591.
- [BOISSON 1999] J. Boisson, A. Ruttens, M. Mench, J. Vangronsveld. Evaluation of hydroxyapatite as a metal immobilizing soil additive for the remediation of polluted soils. Part 1. Influence of hydroxyapatite on metal exchangeability in soil, plant growth and plant metal accumulation. Environmental Pollution, n°104, pp 225-233, 1999.
- [BONNET 2000] C. Bonnet. Développement de bioessais sur sédiments et applications à l'étude, en laboratoire, de la toxicité de sédiments dulçaquicoles contaminés. Thèse de doctorat. Université de Metz, UFR Sciences fondamentales et appliquées. Septembre 2006.
- [BONNET 2003] S. Bonnet. Effet de l'incorporation des granulats caoutchouc sur la résistance à la fissuration des mortiers. Actes: XXIèmes rencontres universitaires de Génie Civil. La Rochelle. 2-3 Juin 2003.
- [BOUCARD 2004] L. Boucard, Z. Lafhaj, F. Skoczylas. River sediments contaminated by heavy metals and organic compounds: characterisation, treatment and valorization. Proceedings: International RILEM Conference on the Use of Recycled Materials in Buildings and structures. 8-11 November 2004. Barcelona, Spain.
- [BOUCARD 2006] L. Boucard. Traitement et valorisation des sédiments fluviaux. Thèse de doctorat. Université des Sciences et Techniques de Lille. Mars 2006.
- [BOURNONVILLE 2002] B. Bournonville, Stabilisation des métaux lourds dans les cendres volantes d'incinération – Comportement rhéologique, cinétique de phosphatation et évaluation du procédé. Thèse, Université de Perpignan, 2002.
- [BOURNONVILLE 2004] Bournonville, B., A. Nzihou, P. Sharrock, G. Depelsenaire. Stabilisation of heavy metal containing dusts by reaction with phosphoric acid: study of the reactivity of fly ash. Journal of Hazardous Materials B116 (2004) pp 65–74.
- [BOUTOUIL 1998] M. Boutouil. Traitement des vases de dragage par solidification/stabilisation à base de ciment et additifs. Thèse de doctorat, Université du Havre, 276 p., 1998.

- [BUIL 1992] M. Buil et J.P. Ollivier. Conception des bétons : la structure poreuse. Dans : J. Baron et J.P. Ollivier. La durabilité des bétons. Presses de l'école nationale des Ponts et chaussées, 1992, Paris. ISBN : 2-85978-184-6.
- [BURLION 2003] N. Burlion, I. Yurtdas, F. Skoczylas. Comportement mécanique et séchage de matériaux à matrice cimentaire. Revue Française de Génie Civil, 7 (2), 2003, pp. 145-165.
- [BURLION 2003-b] N. Burlion, F. Skoczylas et T. Dubois. Induced anisotropic permeability due to drying of concrete. Cement and Concrete Research, 33, 2003, pp. 679-687.
- [CARLES 1992] A. Carles-Gibergues et M. Pigeon. La durabilité des bétons en ambiance hivernale rigoureuse. Dans : J. Baron et J.P. Ollivier. La durabilité des bétons. Presses de l'école nationale des Ponts et chaussées, 1992, Paris. ISBN : 2-85978-184-6.
- [CHEN 2005] S.-B. Chen, Y.-G. Zhu, Y.-B. Ma et G. McKay. Effect of bone char application on Pb bioavailability in a Pb-contaminated soil. Environmental pollution, Volume 139, Issue 3, February 2006, pp. 433-439.
- [CHIA 2002] K.S. Chia et M.-H. Zhang. Water permeability and chloride penetrability of high-strength lightweight aggregate concrete. Cement and Concrete Research, Volume 32, Issue 4, April 2002, pp. 639-645.
- [CLOZEL 2003] B. Clozel-Leloup et Ph. Freyssinet. Valeurs guides intervenant dans la gestion des sédiments et méthodologie d'élaboration de ces valeurs: synthèse bibliographique. Paris: BRGM, 2003.
- [CLARK1977] J. Clark. Coastal Ecosystems Management. New York, John Wiley, 1977.
- [COLOMBO 2003] P. Colombo, G. Brusatin, E. Bernardo et G. Scarinci. Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products. Current Opinion in Solid State and Materials Science, Volume 7, Issue 3, June 2003, Pages 225-239.
- [COQUILLAT 1986] G. Coquillat. Influence des caractéristiques physiques et mécaniques des granulats légers sur les propriétés des bétons légers de structure. Dans : M. Arnoux et M. Virlogeux. Granulats et bétons légers : Bilan de dix ans de recherche. Edition : Presses de l'école nationale des Ponts et chaussées. 1986. ISBN : 2-85978-086-6.
- [CORINALDESI 2004] V. Corinaldesi, G. Moriconi. Self-compacting concrete: a great opportunity for recycling materials. Proceedings: International RILEM Conference on the Use of Recycled Materials in Buildings and structures. 8-11 November 2004. Barcelona, Spain.
- [CRANNELL 2000] B.S., Crannell, T.T. Eighmy, J.E. Krzanowski, J.D. Eusden Jr., E.L. Shaw, C.A. Francis. Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion bottom ash using soluble phosphate. Waste Management 20 (2000) pp 135-148
- [DAMIEN 2003] A. Damien. Guide du traitement des déchets. 2ème édition, Industrie et technologies, série : environnement, Editions DUNOD, Paris. ISBN 2 10 006974 8.
- [Décret 2002-540] Décret n° 2002-540 du 18 Avril 2002 relatif à la classification des déchets, JO du 20 Avril 2002, pp 7074-7088.
- [DEFAY 1951] R. Defay, I. Prigogine. Tension superficielle et adsorption. Desoer, Liège, 1951.

- [DERIE 1996] R. Derie. A new way to stabilize fly ash from municipal incinerators. *Waste Management*, Volume 16, Issue 8, 1996, Pages 711-716.
- [DE SOUZA 2004] F.C. Torres de Souza, D. Rodrigues Jr., M. Borges Silva, M.J. Estefano de Oliveira, H.J. Cornelis Voorwald. Mortar modified with rubber tires. *Proceedings: International RILEM Conference on the Use of Recycled Materials in Buildings and structures*. 8-11 November 2004. Barcelona, Spain.
- [DREUX 1998] G. Dreux et J. Festa. *Nouveau guide du béton et de ses constituants*. Huitième édition. Editions Eyrolles. 1998. ISBN : 2-212-10231-3.
- [DUPAIN 2000] R. Dupain, R. Lanchon, J.C. Saint Arroman. *Granulats, sols, ciments et bétons – Caractérisation des matériaux de génie civil par les essais en laboratoire*. 2ème édition conforme aux normes européennes. Editions Educaviv. 2000 ISBN : 2-7135-2064-9.
- [DUVAL 1992] R. Duval et H. Hornain. *La durabilité du béton vis-à-vis des eaux agressives*. Dans : J. Baron et J.P. Ollivier. *La durabilité des bétons*. Presses de l'école nationale des Ponts et chaussées, 1992, Paris. ISBN : 2-85978-184-6.
- [EIGHMY 1997] T. Taylor Eighmy, Bradley S. Crannell, Leslie G. Butler, Frank K. Cartledge, Earl F. Emeryc, Daniel Oblas, James E. Krzanowski, J. Dykstra Eusden Jr, Elisabeth L. Shaw, Carl A. Francis. Heavy Metal Stabilization in Municipal Solid Waste Combustion Dry Scrubber Residue Using Soluble Phosphate. *Environ. Sci. Technol.*, n°31, pp 3330-3338, 1997.
- [EIGHMY 1998] T. Taylor Eighmy, Bradley S. Crannell, James E. Krzanowski, Leslie G. Butler, Frank K. Cartledge, Earl F. Emeryc, J. Dykstra Eusden Jr, Elisabeth L. Shaw, Carl A. Francis. Characterization and phosphate stabilization of dusts from the vitrification of MSW combustion residues. *Waste Management*, n°18, 1998, pp 513-524.
- [EL OUENZERFI 2004] R. El Ouenzerfi, C. Goutaudier, M.T. Cohen-Adad, G. Panczer, M.T. Ayedi and N.K. Ariguib. Solubilité de l'uranium dans les solutions solides d'apatite phospho-silicatée. *J. Phys. IV France* 113 (2004) 111.
- [ELSHARIEF 2005] A. Elsharief, M.D. Cohen et J. Olek. Influence of lightweight aggregate on the microstructure and durability of mortar. *Cement and Concrete Research*, 35 (2005), pp. 1368-1376.
- [EPA 1992] EPA (U.S. Environmental Protection Agency). *Evaluating Environmental effects of dredged material management alternatives – A technical framework*. EPA842-B-92-008, Novembre 1992.
- [FNTP 2001] Fédération Nationale des Travaux Publics. *Sous-produits et excédents de chantiers : propositions et solutions*. Nov. 2001. Lien internet : <http://www.fntp.fr/publications/img/10/publi75.pdf>
- [GAGNE 2004] R. Gagné. Cour de l'université de Sherbrooke. *Durabilité et réparation du béton*. GCI 714. Disponible sur le site de l'université de Sherbrooke : <http://www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci714/>
- [GALETAKIS 2004] M. Galetakis et S. Raka. Utilization of limestone dust for artificial stone production: an experimental approach. *Minerals Engineering*, Volume 17, Issue 2, February 2004, Pages 355-357.

- [GARDNER 2004] K.H. Gardner, E.A. Stern, Status of Ex-Situ and In-Situ Treatment Methods, <http://www.bnl.gov/wrdadcon>
- [GAUDON 1986] P. Gaudon, R. Struillou. Recherches sur la résistance mécanique des granulats légers. Dans M. Arnoux et M. Virlogeux. Granulats et bétons légers : Bilan de dix ans de recherche. Edition : Presses de l'école nationale des Ponts et chaussées. 1986. ISBN : 2-85978-086-6.
- [GEODE 2000] Arrêté du 14 juin 2000 (J.O du 10 Août 2000) relatif aux niveaux de référence à prendre en compte lors d'une analyse de sédiments marins ou estuariens présents en milieu naturel ou portuaire.
- [GEYSEN 2004] D. Geysen, K. Imbrechts, C. Vandecasteele, M. Jaspers, G. Wauters. Immobilization of lead and zinc in scrubber residues from MSW combustion using soluble phosphates. Waste Management 24 (2004) 471–481.
- [GIRODET 1996] C. Girodet. Endommagement des mortiers sous sollicitations thermo-mécaniques : influence des caractéristiques des matériaux sur la résistance au gel interne des bétons. Thèse de doctorat ès sciences. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1996.
- [GOKCE 2004] A. Gokce, S. Nagataki, T. Saeki, M. Hisada. Freezing and thawing resistance of air-entrained concrete incorporating recycled coarse aggregate: The role of air content in demolished concrete. Cement and Concrete Research, 34, 2004, pp 799–806.
- [GOUTIERE 1987] I. Goutierre. Nouvel appareil de cisaillement circulaire pour les argiles très peu denses in-situ. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Paris, 287 p., 1987.
- [HADJIEVA
-ZAHARIEVA 1998] R. Hadjieva-Zaharieva. Durabilité des bétons à base de granulats recyclés. Thèse de doctorat en génie civil, Université d'ARTOIS, pp. 1344. 1998.
- [HAGUENAUER 1995] Haguenauer B., Nion S., Schreiner D., Albouy M. L'apatite des dents de requin fossiles de 60 millions d'années, garante du piégeage des métaux toxiques ou radioactifs. Dans : J.M. Cases et F. Thomas, éditeurs. Actes du congrès international sur les Procédés de Solidification et de Stabilisation des déchets. 28 Novembre – 1 Décembre 1995, Nancy, France.
- [HAQUE 2004] M.N. Haque, H. Al-Khaiat, O. Kayali. Strength and durability of lightweight concrete. Cement & Concrete Composites, 26, 2004, pp 307-314.
- [HAMER 2002] K. Hamer et V. Karius. Brick production with dredged harbour sediments. An industrial-scale experiment. Waste Management, Volume 22, Issue 5, August 2002, Pages 521-530.
- [HAMER 2003] K. Hamer, A. Haderl, T. Muschalla, J. Schröter et G.r Timmer. Light Weight Aggregates made from Dredged Harbour Sediments: Leaching Behaviour of Inorganic Pollutants and Constructional Characteristics. J Soils & Sediments 2003 (OnlineFirst): 1 – 8.
- [HAMER 2004] K. Hamer. Dredged material treatment technologies in Europe - Role of reuse- and Remediation Technologies. Oral communication for the "Sediments" conference, Ravenna, 9 June 2004. (WP4_ws04_Hamer.pdf)
- [HANSEN 1986] T.C. Hansen. Recycled aggregates and recycled aggregate concrete. Second state-of -the- art report developments 1945-1985, RILEM technical committee-37- DRC, Demolition And Recycling Of Concrete, pp. 201-246. 1986.

- [HARNIK 1979] A.B. Harnik, U. Meier, A. Rösli. Combined Influence of Freezing and De-icing Salt on Concrete – Physical Aspects. Proceedings of the First International Conference on Durability of Building Materials and Components, Ottawa, Canada, 1978, pp 474-484.
- [HASNI 1999] L. Hasni. Possibilités d'utilisation des ultrafines naturelles dans le béton hydraulique. Les techniques de l'industrie minérale: Traitement et valorisation des fines et ultrafines. N°2, 2ème trimestre 1999.
- [HEARN 1999] N. Hearn. Effect of shrinkage and load-induced cracking on water permeability of concrete. ACI Materials Journal, 96, 1999, pp 234-241.
- [HENDRIKS 2004] C.F Hendriks, G.M.T. Janssen. Reuse and recycling of building materials. Proceedings: International RILEM Conference on the Use of Recycled Materials in Buildings and structures. 8-11 November 2004. Barcelona, Spain.
- [Hettiarachchi 2001] G. M. Hettiarachchi, G. M. Pierzynski, and M. D. Ransom. In Situ Stabilization of Soil Lead Using Phosphorus. J. Environ. Qual. n°30, pp 1214–1221, 2001.
- [HOLM 2000] T.A. Holm et T.W. Bremner. Innovations for Navigation Projects Research Program : State-of-the-Art Report on High-Strength, High-Durability Structural Low-Density Concrete for Applications in Severe Marine Environments. U.S Army Corp of Engineers. ERDC/SL TR-00-3 (TR INP-00-2). Août 2000. Consulté sur internet en Février 2006 : <http://www.escsi.org/pdfdocs/State%20of%20the%20Art%20Report.pdf>
- [HUSSAIN 2003] H. Hussain, D. Levacher. Recyclage de béton de démolition dans la fabrication des nouveaux bétons. Actes: XXIèmes rencontres universitaires de Génie Civil. La Rochelle. 2-3 Juin 2003.
- [IFEN 2000] Institut français de l'environnement, « Etat des milieux : Chap. 15 : Qualité des eaux marines », 2000, <http://www.ifen.fr/donIndic/Indicateurs/perf2000/fiches.htm#milieux>
- [IFREMER 2003] Rejet de dragages: analyse des textes réglementaires. www.ifremer.fr, Dossier: « Dragage et environnement Marin », coordonateur: Claude Alzieu.
- [IMO 1972] International Maritime Organization, « Convention on the Prevention of Marine Pollution by Dumping of Wastes and Other Matter - London Convention », 29 décembre 1972.
- [IMO 1995] International Maritime Organization, « Cadre pour l'évaluation des déblais de dragage », Résolution LC.52 (18), adoptée le 8 décembre 1995.
- [IN VIVO 2002] In Vivo, Agence de l'eau Artois Picardie, Pôle de compétence, « Méthode de gestion de réutilisation de traitement des sédiments pollués », document de synthèses dans le cadre d'un projet d'étude européen LIFE, http://www.eau-artois-picardie.fr/rubrique.php3?id_rubrique=139
- [INYANG 2003] H.I. Inyang. Framework for recycling waste in construction. Journal of environmental engineering. October 2003. 887-898.
- [IUPAC 1985] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol et T. Siemieniewska. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. IUPAC, Pure and Appl. Chem. 57, p. 603-19 (1985).

- [JOCE 2003/33/CE] Décision du conseil du 19 décembre 2002 établissant des critères et des procédures d'admission des déchets dans les décharges, conformément à l'article 16 et à l'annexe II de la directive 1999/31/CE.
- [KATZ 2003] A. Katz. Properties of concrete made with recycled aggregate from partially hydrated old concrete. *Cement and Concrete Research*, 33, 2003, pp 703-711.
- [KATZ 2004] A. Katz et K. Kovler. Utilization of industrial by-products for the production of controlled low strength materials (CLSM). *Waste Management*, Volume 24, Issue 5, 2004, Pages 501-512.
- [KHATIB 2005] J.M. Khatib. Properties of concrete incorporating fine recycled aggregate. *Cement and Concrete Research*, n°35 (2005), pp. 763-769.
- [KILIC 2003] A. Kiliç, C.D. Atis, E. Yasar et F. Özcan. High-strength lightweight concrete made with scoria aggregate containing mineral admixtures. *Cement and Concrete Research*, Volume 33, Issue 10, October 2003, Pages 1595-1599.
- [KLINKENBERG 1941] L.J. Klinkenberg. The permeability of porous media to liquids and gases. *API Drilling and Production Practices*, 1941, pp. 200-213.
- [KRIBI 2005] S. Kribi. Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage. Thèse de doctorat. Lyon : chimie Lyon. 2005. 220p.
- [L'YAVANC 1999] J. L'Yavanc, C. Alzieu et J.-L. Mauvais. Les dragages sur le littoral français. Dans : *Dragage et environnement marin : Etat des connaissances*. Editions Ifremer, 223 p., 1999, ISBN 2-84433-014-2.
- [LAFHAJ 2006] Z. Lafhaj, M. Samara, L. Boucard, F. Agostini, F. Skoczylas. Polluted river sediments: characterization, treatment and valorization. *Proceedings of the First Euro Mediterranean in Advances on Geomaterials and Structures*. Hammamet, 3-5 May 2006. Tunisia.
- [LAPERCHE 1996] V., Laperche, S.J. Traina, P. Gadam, and T.J. Logan. Chemical and Mineralogical Characterizations of Pb in a Contaminated Soil: Reactions with Synthetic Apatite. *Environ. Sci. Technol.* 1996, 30, pp 3321-3326
- [LEVY 2004] S. M. Levy, P. Helene. Durability of recycled aggregates concrete: a safe way to sustainable development. *Cement and Concrete Research*, Volume 34, Issue 11, November 2004, pp. 1975-1980
- [LIN 2004] Y.H. Lin, Y.Y. Tyan, T.P. Chang et C.Y. Chang. An assessment of optimal mixture for concrete made with recycled concrete aggregates. *Cement and Concrete Research*, Volume 34, Issue 8, August 2004, Pages 1373-1380.
- [LINDSAY 1979] W.L., Lindsay. *Chemical equilibria in soils*. John Wiley & Sons, New York, NY.
- [LION 2004] M. Lion. Influence de la température sur le comportement poromécanique ou hydraulique d'une roche carbonatée et d'un mortier Etudes expérimentales. Thèse de doctorat. Université des Sciences et Technologies de Lille, Laboratoire de Mécanique de Lille (UMR CNRS 8107), Ecole Centrale de Lille. Juillet 2004.
- [LO 1999] Y. Lo, X.F. Gao et A.P. Jeary. Microstructure of pre-wetted aggregate on lightweight concrete. *Building and Environment*, n°34, pp. 759-764, 1999.
- [LO 2004] T.Y. Lo et H.Z. Cui. Effect of porous lightweight aggregate on strength of concrete. *Materials Letters*, Volume 58, Issue 6, February 2004, pp. 916-919.

- [Loi 75-633] Loi n° 75-633 du 15 Juillet 1975 relative à l'élimination des déchets et la récupération des matériaux (JO du 16 Juillet 1975).
- [Loi JOCE L 203/18] Décision du conseil du 23 Juillet 2001 modifiant la décision 2000/532/CE de la Commission en ce qui concerne la liste des déchets, JOCE L 203/18 du 28 Juillet 2001.
- [LOOSVELDT 2002] H. Loosveldt, Z. Lafhaj, F. Skoczylas. Experimental study of gas and liquid permeability of a mortar. *Cement and Concrete Research*, 32, 2002, pp 1357–1363.
- [LURA 2004] P. Lura et J. Bisschop. On the origin of eigenstresses in lightweight aggregate concrete. *Cement & Concrete Composites*, 26, 2004, pp 445–452.
- [LYDON 1995] F.D. Lydon. Effect of coarse aggregate and water/cement ratio on intrinsic permeability of concrete subject to drying. *Cement and Concrete Research*, Volume 25, Issue 8, December 1995, pp 1737-1746.
- [MA 1993] QI Ying Ma, Samuel J. Traina, and Terry J. Logan. In Situ Lead Immobilization by Apatite. *Environ. Sci. Technol.* 1993, 27, 1803-1810.
- [MA 1994-a] Q., Ma, Y., Logan, T. J., Traina, S. J., Ryan, J. A. Effects of NO₃-, Cl-, F-, SO₄2-, and CO₃2- on Pb²⁺ Immobilization by Hydroxyapatite. *Environ. Sci. Technol.* 1994, n°28, 408.
- [MA 1994-b] Q., Ma, Y., Traina, S. J., Logan, T. J., Ryan, J. A. Effects of Aqueous Al, Cd, Cu, Fe(II), Ni, and Zn on Pb Immobilization by Hydroxyapatite. *Environ. Sci. Technol.* 1994, n°28, 1219.
- [MANNINO 2002] I. Mannino, S. Soriani & G. Zanetto. Management of Port Dredged Material: an Environmental-Political Issue. Littoral 2002, The Changing Coast. EUROCOAST / EUCC, Porto – Portugal, Ed. EUROCOAST – Portugal, ISBN 972-8558-09-0, p. 75-79.
- [MAROT 1997] F. Marot. Caractérisation et traitement de sédiments de dragage contenant des polluants métalliques. Thèse de doctorat. Université du Havre, Novembre 1997.
- [MASO 1967] J.C. Maso. La nature minéralogique des agrégats, facteur essentiel de la résistance des bétons à la rupture et à l'action du gel. Thèse de doctorat ès sciences. Université de Toulouse, 1967.
- [MASO 1982] J.C. Maso. La liaison pâte-granulats. Dans: J. Baron et R. Sauterey. Le béton hydraulique. Paris, Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1982. ISBN: 2-85978-033-5.
- [MAZLOOM 2004] M. Mazloom , A.A. Ramezani pour et J.J. Brooks. Effect of silica fume on mechanical properties of high-strength concrete. *Cement and Concrete Composites*, Volume 26, Issue 4, May 2004, Pages 347-357.
- [MEHTA 1980] P.K. Mehta. Performance of concrete in marine environment. ACI SP-65, pages 1–20, 1980.
- [MEHTA 1986] P.K. Mehta. Concrete: structure, properties and material. Prentice-Hall, Ed., 1986, pp 105-169.

- [MESBAH 1999] H.A. Mesbah, F. Buyle-Bodin. Efficiency of polypropylene and metallic fibres on control of shrinkage and cracking of recycled aggregate mortars. *Construction and Building Materials*, 13, 1999, pp 439-447.
- [MIRANDA 2005] L.F.R. Miranda et S.M.S. Selmo. CDW recycled aggregate renderings: Part I - Analysis of the effect of materials finer than 75µm on mortar properties. *Construction and Building Materials*, In Press, Corrected Proof, Available online 13 June 2005.
- [MIRANDA 2005-b] L.F.R. Miranda et S.M.S. Selmo. CDW recycled aggregate renderings: Part II - Analysis of the effect of materials finer than 75µm under accelerated aging performance. *Construction and Building Materials*, In Press, Corrected Proof, Available online 4 June 2005.
- [MIRZA 2002] F.A. Mirza et P. Soroushian. Effects of alkali-resistant glass fiber reinforcement on crack and temperature resistance of lightweight concrete. *Cement and Concrete Composites*, Volume 24, Issue 2, April 2002, Pages 223-227.
- [MITANI 2003] H. Mitani. Variations volumiques des matrices cimentaires aux très jeunes âges : approche expérimentale des aspects physiques et microstructuraux. Thèse de doctorat, spécialité : structures et matériaux. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées. 2003.
- [MORANVILLE 2003] M. Moranville et D. Damidot. La pathologie des bétons. Ecole thématique « matériaux cimentaires ». 19-24 Octobre 2003. La Colle-sur-Loup.
- [MULLIGAN 2001] C.N. Mulligan, Raymond N. Yong and Bernard F. Gibbs, An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 85, Issues 1-2, 30 July 2001, Pages 145-163.
- [NAKAMURA 1999] S. Nakamura. An inter industry approach to analyzing economic and environmental effects of the recycling of waste. *Ecological Economics*, Volume 28, Issue 1, January 1999, Pages 133-145.
- [NEHDI 2003] M. Nehdi et J. Sumner. Recycling waste latex paint in concrete. *Cement and Concrete Research*, Volume 33, Issue 6, June 2003, Pages 857-863.
- [NEUVILLE 2000] A.M. Neuville. Propriétés des bétons. Editions Eyrolles. 2000. 806pp. ISBN : 2-212-01320-5.
- [NEUVILLE 2000-b] A.M. Neuville. Bétons spéciaux. Dans : Propriétés des bétons. Editions Eyrolles. 2000. 806pp. ISBN : 2-212-01320-5.
- [NEUVILLE 2000-c] A.M. Neuville. La résistance du béton. Dans : Propriétés des bétons. Editions Eyrolles. 2000. 806pp. ISBN : 2-212-01320-5.
- [NEUVILLE 2000-d] A.M. Neuville. Différents types de liants hydrauliques. Dans : Propriétés des bétons. Editions Eyrolles. 2000. 806pp. ISBN : 2-212-01320-5.
- [NEUVILLE 2000-e] A.M. Neuville. Elasticité, retrait et fluage. Dans : Propriétés des bétons. Editions Eyrolles. 2000. 806pp. ISBN : 2-212-01320-5.
- [NEUVILLE 2000-f] A.M. Neuville. Propriétés des granulats. Dans : Propriétés des bétons. Editions Eyrolles. 2000. 806pp. ISBN : 2-212-01320-5.
- [NEUVILLE 2000-g] A.M. Neuville. Effet du gel-dégel et des ions chlore sur le béton. Dans : Propriétés des bétons. Editions Eyrolles. 2000. 806pp. ISBN : 2-212-01320-5.

- [NEUVILLE 2000-h] A.M. Neville. Durabilité du béton. Dans : Propriétés des bétons. Editions Eyrolles. 2000. 806pp. ISBN : 2-212-01320-5.
- [NRIAGU 1973] J.O., Nriagu, 1973. Lead orthophosphates—II. Stability of chloropyromorphite at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 37:367–377.
- [NRIAGU 1974] J.O., Nriagu, 1974. Lead orthophosphates—IV. Formation and stability in the environment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, n°38, pp 887–898.
- [NRIAGU 1984] J.O., Nriagu, 1984. Formation and stability of base metal phosphates in soils and sediments. p. 318–329. In J.O. Nriagu and P.B. Moore (ed.) *Phosphate minerals*. Springer–Verlag, London, UK.
- [NZIHOU 2002] A., Nzihou, P., Sharrock. Calcium phosphate stabilization of fly ash with chloride extraction. *Waste Management*, n°22, 2002, pp 235–239.
- [OIKONOMOU 2004] Nik. D. Oikonomou. Recycled concrete aggregates. *Cement & Concrete Composites*, Volume 27, Issue 2, February 2005, pp. 315-318
- [OLIVARES 2004] F. Hernández-Olivares et G. Barluenga. Fire performance of recycled rubber-filled high-strength concrete. *Cement and Concrete Research*, Volume 34, Issue 1, January 2004, Pages 109-117.
- [OLLIVIER 1995] J.P. Ollivier, J.C. Maso, et B. Bourdette. Interfacial Transition Zone in Concrete. *Advanced Cement Based Material*, 2 (1995), pp.30-38.
- [OLORUNSOGO 2002] F.T. Olorunsogo, N. Padayachee. Performance of recycled aggregate concrete monitored by durability indexes. *Cement and Concrete Research*, 32, 2002, pp 179–185.
- [OSPAR 1998] Décision 98/249/CE du conseil. JO L 104 du 03/04/1998.
- [OSPAR 2000] Commission OSPAR 2000. « Bilan de santé 2000. Commission OSPAR », Londres. 108 + vii pp. ISBN 0 946956 53 7 ou <http://www.ospar.org/fr/html/qsr2000/qfc0.htm>
- [PADMINI 2001] A.K. Padmini, K. Ramamurthy et M.S. Mathews. Behaviour of concrete with low-strength bricks as lightweight coarse aggregate. *Magazine of Concrete Research*, 2001, 53, No. 6 Décembre, 367-375.
- [PAN 2003] S.C. Pan, D.H. Tseng, C.C. Lee et C. Lee. Influence of the fineness of sewage sludge ash on the mortar properties. *Cement and Concrete Research*, Volume 33, Issue 11, November 2003, Pages 1749-1754.
- [PARK 2004] S.B. Park et B.C. Lee. Studies on expansion properties in mortar containing waste glass and fibers. *Cement and Concrete Research*, Volume 34, Issue 7, July 2004, Pages 1145-1152.
- [PETROV 2003] N. Petrov. Effets combinés de différents facteurs sur l'expansion des bétons causée par la formation différée de l'ettringite. Thèse de doctorat ès sciences appliquées, spécialité Génie civil. Université de Sherbrooke (Québec), Canada, 2003.
- [PIANTONE 2003] P., Piantone, F. Bodéan, R. Derie, G. Depelsenaire. Monitoring the stabilization of municipal solid waste incineration fly ash by phosphation: mineralogical and balance approach. *Waste Management* 23, 2003, pp 225–243.

- [PIERCE 2003] C. E. Pierce et M. C. Blackwell. Potential of scrap tire rubber as lightweight aggregate in flowable fill. *Waste Management*, Volume 23, Issue 3, 2003, Pages 197-208.
- [PINET 1999] P.R. Pinet. *Invitation to Oceanography*. 2nd ed. Sudbury, Mass., Jones and Bartlett Publishers, 556 pp.
- [POON 2002] C.S. Poon, S.C. Kou et L. Lam. Use of recycled aggregates in molded concrete bricks and blocks. *Construction and Building Materials*, Volume 16, Issue 5, July 2002, Pages 281-289.
- [POON 2004] C.S. Poon, Z.H. Shui, L. Lam, H. Fok et S.C. Kou. Influence of moisture states of natural and recycled aggregates on the slump and compressive strength of concrete. *Cement and Concrete Research*, 34, 2004, 31-36.
- [POON 2004-b] C.S. Poon, Z.H. Shui, L. Lam. Effect of microstructure of ITZ on compressive strength of concrete prepared with recycled aggregates. *Construction and Building Materials*. 18 (2004), pp. 461–468
- [PRASAD 2000] M. Prasad, S.S. Amritphale, S. Saxena, N. Chandra and T.C. Rao. Attenuation of heavy metal ions by lean grade phosphorite (Technical note). *Minerals Engineering*, Vol. 13, No. 12, pp. 1301-1305, 2000
- [REGOURD 1981] M. Regourd. Chemical durability of concrete. Dans: *Contemporary European Concrete Research*, Stockholm, 1981, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Ed., Stockholm, pp 121-142.
- [REGOURD 1982] M. Regourd. La résistance du béton aux altérations physiques et chimiques. Dans: J. Baron et R. Sauterey. *Le béton hydraulique*. Paris, Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1982. ISBN: 2-85978-033-5.
- [REMOND 2002] S. Rémond, P. Pimienta et D. P. Bentz. Effects of the incorporation of Municipal Solid Waste Incineration fly ash in cement pastes and mortars: I. Experimental study. *Cement and Concrete Research*, Volume 32, Issue 2, February 2002, Pages 303-311.
- [ROBBE 1989] D. Robbe. Stratégie d'évaluation – échelle spatio-temporelle, relation entre les sites d'immersion et les zones de sédimentation. Actes du séminaire international sur les aspects environnementaux liés aux activités de dragages, Nantes, France, 27 Novembre – 1er Décembre 1989, 335-346.
- [RØNNING 2001] T.F. Rønning. Freeze-Thaw Resistance of Concrete Effect of : Curing Conditions, Moisture Exchange and Materials. Mémoire de Thèse. The Norwegian Institute of Technology, Division of Structural Engineering, Concrete Section, Trondheim, 2001.
- [SAADI 2003] L.A. Saadi. Méthodologie de contrôle de l'homogénéité et de la perméabilité des barrières argileuses. Thèse de doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. 13 Octobre 2003.
- [SAGOE 2001] K.K. Sagoe-Crentsil, T. Brown et A.H. Taylor. Performance of concrete made with commercially produced coarse recycled concrete aggregate. *Cement and Concrete Research*, Volume 31, Issue 5, May 2001, Pages 707-712.
- [SAMARA 2006] M. Samara. Rapport interne pour l'entreprise Solvay. 1er semestre 2006.

- [SAXENA 2005] S., Saxena, S.F. D'Souza. Heavy metal pollution abatement using rock phosphate mineral. *Environment International*, Volume 32, Issue 2, Marine Pollution and Ecotoxicology, February 2006, pp. 199-202.
- [SCHNEIDER 2001] G. Schneider. Boues de curage des cours d'eau. *Le Courrier de l'Environnement de l'INRA*, 43, 146-147. <http://www.inra.fr/dpenv/curage.htm#1A>
- [SCI ENG 2003] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation*. Doc. P 1 050. Date de parution 03/2003.
- [SEAMAN 2001] J.C., Seaman, J. Samuel Arey, and Paul M. Bertsch. Immobilization of Nickel and Other Metals in Contaminated Sediments by Hydroxyapatite Addition. *J. Environ. Qual.*, n°30, pp 460-469, 2001.
- [SEDNET 2004] Sednet: European Sediment Research Network. Contaminated sediments in European river basins. 29 Décembre 2004. www.sednet.org
- [SEDRAN 2004] T. Sedran, G. Mauget, G. Depelsenaire, V. Mauduit. Recycling stabilized fly ashes from municipal solid waste incineration facility in road hydraulic material. *Proceedings: International RILEM Conference on the Use of Recycled Materials in Buildings and structures*. 8-11 November 2004. Barcelona, Spain.
- [SIDDIQUE 2003] R. Siddique. Effect of fine aggregate replacement with Class F fly ash on the abrasion resistance of concrete. *Cement and Concrete Research*, Volume 33, Issue 11, November 2003, Pages 1877-1881.
- [SIDDIQUE 2004] R. Siddique et T.R. Naik. Properties of concrete containing scrap-tire rubber - an overview. *Waste Management*, Volume 24, Issue 6, 2004, Pages 563-569.
- [STARK 1993] J. Stark, H.-M Ludwig. Freeze-thaw resistance and de-icing salt resistance of concrete made with cements of different C3A contents. *Rilem international workshop on the resistance of concrete to scaling due to freezing in the presence of de-icing salts*, Québec, 1993, pp 93-108.
- [STARK 1996] J. Stark, U. Knaack. Freeze and Freeze-De-icing Salt Resistance of Concrete containing Cement Rich in Granulated Blast Furnace Slag. *Papier présenté à une conférence de la Rilem TC-117 à Espoo, Finlande*, Aout 1996.
- [SU 2001] N. Su, Z.H. Chen et H.Y. Fang. Reuse of spent catalyst as fine aggregate in cement mortar. *Cement and Concrete Composites*, Volume 23, Issue 1, February 2001, Pages 111-118.
- [TAHA 2004] R. Taha, A. Al-Rawas, K. Al-Jabri, A. Al-Harthy, H. Hassan et S. Al-Oraimi, An overview of waste materials recycling in the Sultanate of Oman. *Resources, Conservation and Recycling*, Volume 41, Issue 4, July 2004, Pages 293-306.
- [TANG 1993] L. Tang et L.-O. Nilsson. A study of the relationship between air permeability and chloride diffusivity in concrete. *Durability of building materials and components* 6, E&FN Spon, pp 249-258.
- [TASONG 1999] W.A. Tasong, C.J. Lynsdale et J.C. Cripps. Aggregate-cement paste interface: Part I. Influence of aggregate geochemistry. *Cement and Concrete Research*. 29 (1999), 1019-1025.
- [TAY 2002] J.H. Tay, K.Y. Show et S.Y. Hong. Concrete aggregates made from sludge-Marine Clay mixes. *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol. 14, No. 5, October 1, 2002.

- [THEODORATOS 2002] P. Theodoratos, N. Papassiopi, A. Xenidis. Evaluation of monobasic calcium phosphate for the immobilization of heavy metals in contaminated soils from Lavrion. *Journal of Hazardous Materials B94*, pp 135–146, 2002.
- [THORMARK 2001] C. Thormark. Conservation of energy and natural resources by recycling building waste. *Resources, Conservation and Recycling*, Volume 33, Issue 2, September 2001, Pages 113-130.
- [TOPCU 1997] I. B. Topçu. Physical and mechanical properties of concretes produced with waste concrete. *Cement and Concrete Research*, Volume 27, Issue 12, December 1997, Pages 1817-1823.
- [UNESCO 2003] The Integrated, Strategic Design Plan for the Coastal Ocean Observations Module of the Global Ocean Observing System GOOS Report No. 125; IOC Information Documents Series N°1183, UNESCO 2003.
- [UNPG 1997] Les granulats. Document pédagogique réalisé dans le cadre de la Convention Générale de Coopération signée entre le Ministère de l'Education Nationale et l'UNICEM. Conseiller technique : Union Nationale des Producteurs de Granulats. 1997.
- [USACE 1983] U.S Army Corp of Engineers, « Dredging and dredged material disposal », Washington D.C, 25 March 1983, EM 1110-2-5025.
- [VALLS 2004] S. Valls, A. Yagüe, E. Vázquez et C. Mariscal. Physical and mechanical properties of concrete with added dry sludge from a sewage treatment plant. *Cement and Concrete Research*, Volume 34, Issue 12, December 2004, Pages 2203-2208.
- [VIDALIE 1977] J.F. Vidalie. Relation entre propriétés physico-chimiques et les caractéristiques mécaniques des sols compressibles. Rapport de recherche LCPC, n° 65, 1977.
- [VIRLOGEUX 1986] M. Virlogeux. Généralités sur les caractères des bétons légers. Dans M. Arnoux et M. Virlogeux. *Granulats et bétons légers : Bilan de dix ans de recherche*. Edition : Presses de l'école nationale des Ponts et chaussées. 1986. ISBN : 2-85978-086-6.
- [VIRLOGEUX 1986-b] M. Virlogeux. Fabrication, contrôle et mise en œuvre du béton léger de structure. Dans M. Arnoux et M. Virlogeux. *Granulats et bétons légers : Bilan de dix ans de recherche*. Edition : Presses de l'école nationale des Ponts et chaussées. 1986. ISBN : 2-85978-086-6.
- [WANG 2001] Y.M. Wang, T.C. Chen, K.J. Yeh, M.F. Shue. Stabilization of an elevated heavy metal contaminated site. *Journal of Hazardous Materials B88*, pp 63–74, 2001.
- [WASSERMAN 1996] R. Wasserman et A. Bentur, Interfacial interactions in lightweight aggregate concretes and their influence on the concrete strength, *Cement and Concrete Composites*, Volume 18, Issue 1, 1996, Pages 67-76.
- [WEBER 1997] S. Weber and H.W. Reinhardt. A new generation of high performance concrete: concrete with autogenous curing. *Advanced Cement Based Materials*, 6 (1997), pp. 59-68.
- [YANG 2005] J., Yang, D., Mosby. Field assessment of treatment efficacy by three methods of phosphoric acid application in lead-contaminated urban soil. *Science of the total environment*, sous presse en Mars 2006.

- [YURTDAS 2003] I. Yurtdas. Couplage comportement mécanique et dessiccation des matériaux à matrice cimentaire : étude expérimentale sur mortiers. Thèse de doctorat. Université des Sciences et Techniques de Lille, Laboratoire de Mécanique de Lille (UMR CNRS 8107), Ecole Centrale de Lille. Octobre 2003.
- [ZAHARIEVA 2004] R. Zaharieva, F. Buyle-Bodin, E. Wirquin. Frost resistance of recycled aggregate concrete. *Cement and Concrete Research*, 34, 2004, pp 1927–1932.
- [ZAKARIA 1996] M. Zakaria et J. G. Cabrera. Performance and durability of concrete made with demolition waste and artificial fly ash-clay aggregates. *Waste Management*, Volume 16, Issues 1-3, 1996, Pages 151-158.

Annexes

Annexe I

Valeurs limites pour l'admission de déchets en décharges pour déchets inertes, non dangereux et dangereux. Limites pour un test de lixiviation sur la base d'un ratio Liquide/Solide de 10 L/kg, correspondant à la norme française XP 31-210 aujourd'hui remplacée par la norme EN 12457-2.

Composant (matière sèche en mg/kg)	Valeurs limites pour mise en décharge pour déchets inertes	Valeurs limites pour mise en décharge pour déchets non dangereux	Valeurs limites pour mise en décharge pour déchets dangereux
As	0.5	2	25
Ba	20	100	300
Cd	0.04	1	5
Cr (total)	0.5	10	70
Cu	2	50	100
Hg	0.01	0.2	2
Mo	0.5	10	30
Ni	0.4	10	40
Pb	0.5	10	50
Sb	0.06	0.7	5
Se	0.1	0.5	7
Zn	4	50	200
Chlorures	800	15000	25000
Fluorures	10	150	500
Sulfates	1000	20000	50000
Indice Phénols	1	-	-
COT	500	800	1000
Fraction soluble	4000	60000	100000

Annexe II

Source : <http://mars.reefkeepers.net/Articles/EauDeMer.html>

LA COMPOSITION DE L'EAU DE MER NATURELLE ET ARTIFICIELLE

Bernard Capel - V2.0 - Septembre 99

Avant propos

Cet article remplace la version de l'année dernière sous une forme plus synthétique et plus lisible, en tenant compte de nouvelles données publiées notamment sur Aquarium Frontiers: <http://www.animalnetwork.com/fish/aqfm/default.asp>

Introduction

Cet article est la compilation et la normalisation des données chiffrées de divers articles publiés par des chimistes ou biologistes professionnels reconnus dans le monde aquariophile, tels que Randy Homes-Farley et Craig Bingman, et de données officielles fournies par un industriel du sel synthétique.

Dans un tableau, on détaille par famille les quantités de chaque composant de l'eau de mer. Les valeurs sont en **mg/L** et concernent des échantillons de salinité **35 ppt** soit une densité de **1023 à 25°C**. Les mesures ont été obtenues par les méthodes les plus modernes : plasma, chromatographie et spectrométrie.

- Une première colonne mesure l'eau de mer naturelle (NSW),
- Une deuxième colonne publie les chiffres donnés par Aquarium System et concerne le sel Instant Ocean,
- Une troisième colonne enfin donne les mesures de laboratoire pour le sel Instant Ocean.

D'autres sels ont été analysés dans les articles mentionnés, avec des différences importantes sur certains éléments, mais globalement cependant assez semblables en ce qui concerne les éléments (soi-disant) trace. On se reportera au site d'Aquarium Frontiers pour en savoir plus. Instant Ocean étant de loin le plus utilisé du moins en Europe, c'est lui qui a été choisi pour cet article.

Après le tableau on trouvera quelques commentaires sur les résultats et un échange de mails avec Aquarium Systems.

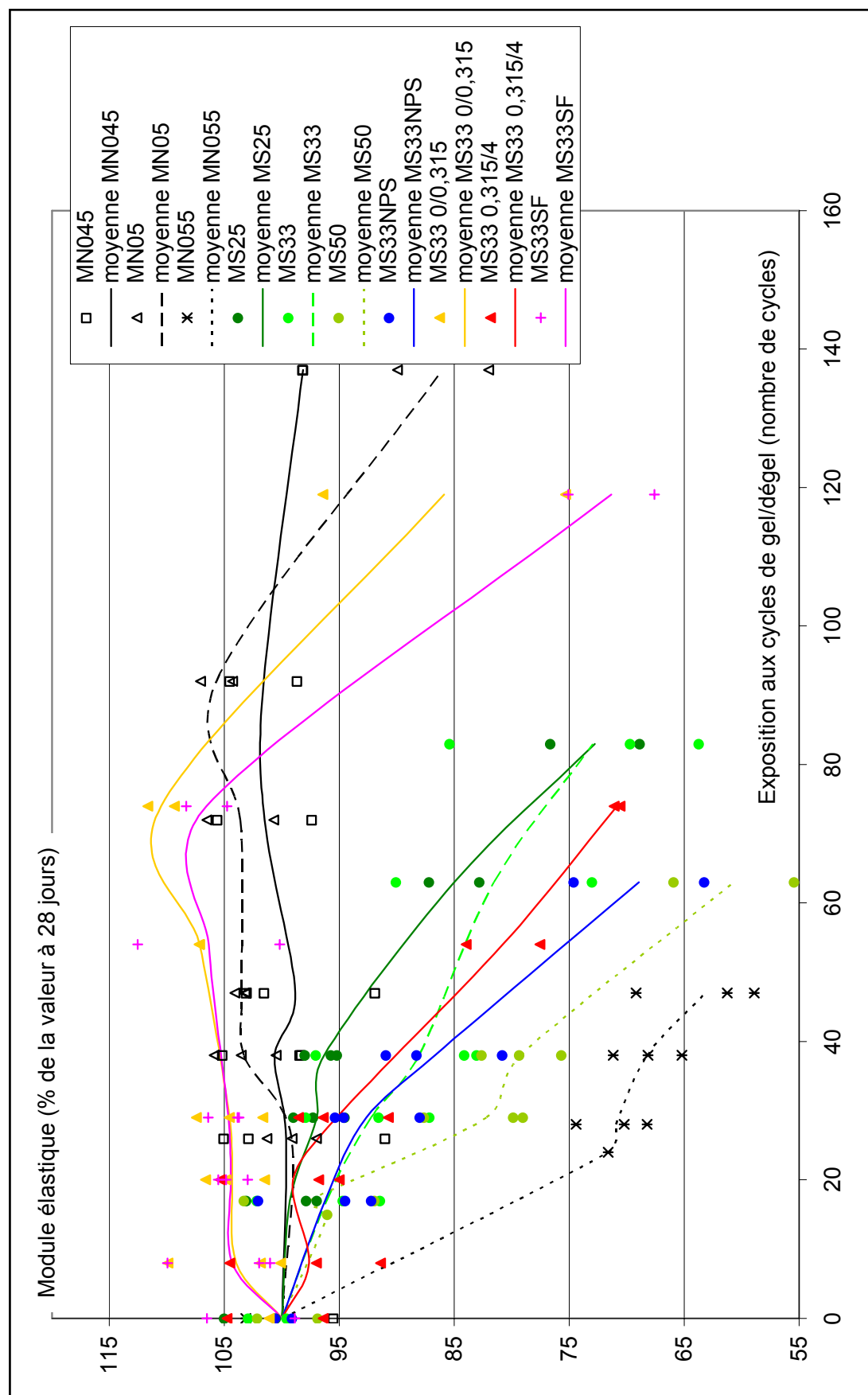
Résultats

Salinité = 35 ppt - T = 25°C - valeurs en mg/litre				
NOM	FORMULE	Eau de mer naturelle	INSTANT par Aquarium Systems	INSTANT Mesuré
ELEMENTS MAJEURS				
Chlore	Cl	19 497	19 251	18 894
Sodium	Na	11 049	10 757	10 861
Sulfate	SO4	2 750	2 659	2 259
Magnésium	Mg	1 318	1 317	1 293
Calcium	Ca	422	398	369

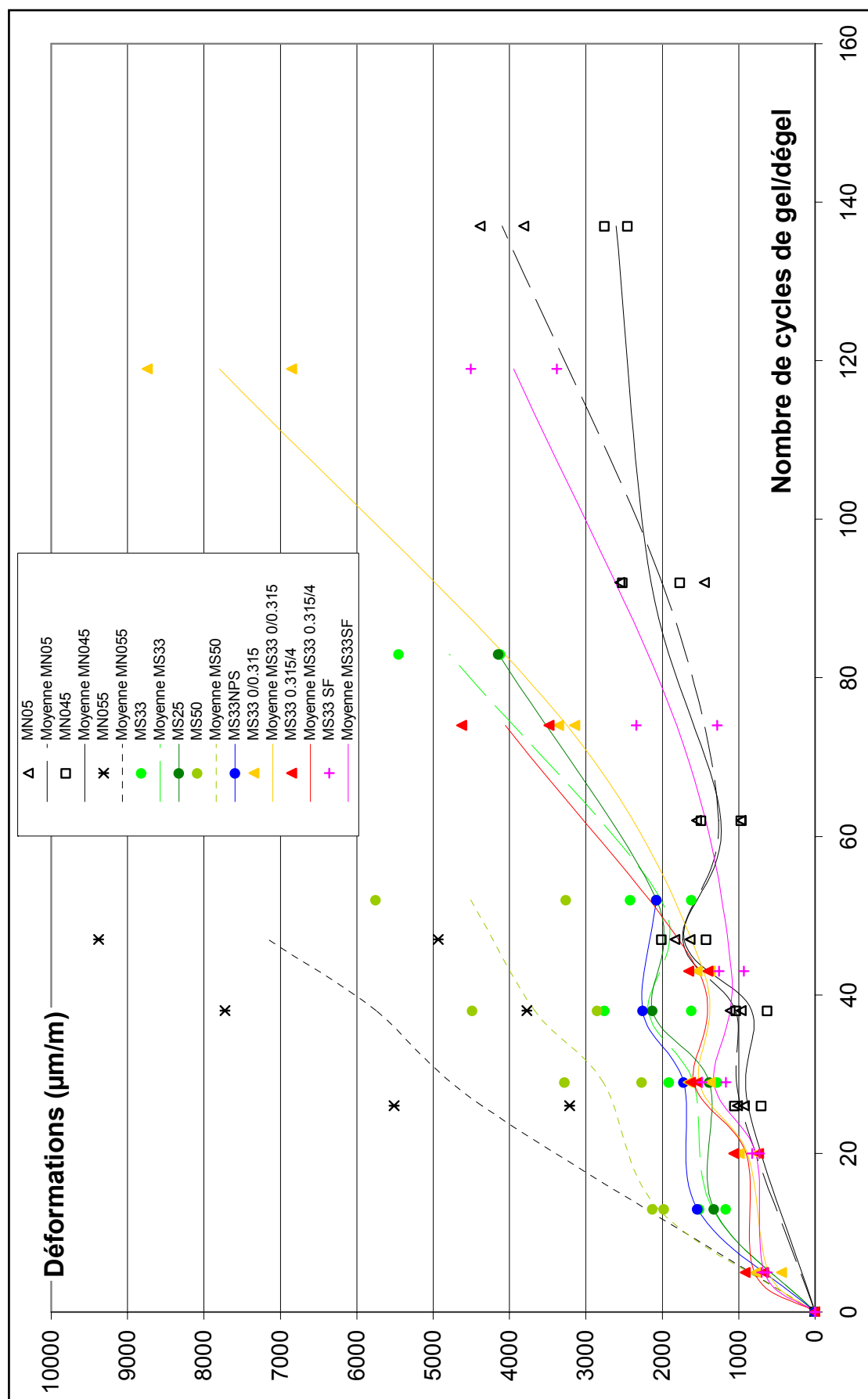
Potassium	K	408	402	376
Brome	Br	67	2.3	0.0
Strontium	Sr	8.1	8.6	17
Borates	BO3	25.3	32.4	26.5
Fluor	F	1.3	<0.05	0.0
ELEMENTS TRACES				
Lithium	Li	0.14	0.18	0.38
Silicium	Si	0.14	non mesuré	0.46
Rubidium	Rb	0.12	Traces	non mesuré
Iode	I (I , IO ₃)	0.06	0.22	non mesuré
Barium	Ba	0.01	<0.05	0.01
Molybdène	Mo	0.01	<0.01	0.18
Vanadium	V	0.002	<0.04	0.15
Aluminium	Al	< 0.001	<0.04	6.6
Zinc	Zn	< 0.001	<0.02	0.03
Cuivre	Cu (74% CuCO ₃)	< 0.001	<0.03	0.12
Fer	Fe	< 0.001	<0.03	0.01
Nickel	Ni	< 0.001	<0.04	0.10
Chrome	Cr	< 0.001	<0.0006	0.40
Manganèse	Mn	< 0.001	<0.01	0.07
Cobalt	Co	< 0.001	<0.05	0.08
Argent	Ag	< 0.001	non mesuré	0.25
Plomb	Pb	< 0.001	<0.005	0.45
Cadmium	Cd	< 0.001	<0.02	0.03
Arsenic	As	non mesuré	<0.0002	non mesuré
Etain	Sn	non mesuré	Traces	non mesuré
Antimoine	Sb	non mesuré	Traces	non mesuré
Selenium	Se	non mesuré	Traces	non mesuré
SYSTEME TAMPON et COMPOSES CARBONES à pH 8.2				
Carbone organique	TOC :C	0.6	non mesuré	0.36

Gaz carbonique	CO ₂ + H ₂ CO ₃	0.5	non mesuré	0.5
Carbonates	CO ₃	12.2	non mesuré	11.6
Bicarbonate	HCO ₃	108	192	111
COMPOSES AZOTES				
Ammonium	NH ₄ :N	0.003	non mesuré	0.15
Nitrite	NO ₂ :N	0.002	non mesuré	non mesuré
Nitrate	NO ₃ :N	0.003	0.0	0.01
Azote organique	DON :N	0.14	non mesuré	0.04
Azote gazeux	N ₂	11	non mesuré	non mesuré
COMPOSES PHOSPHORES				
Phosphore organique	DOP :P	0.006	non mesuré	0.003
Phosphates	PO ₄ :P	0.006	0.0	0.002

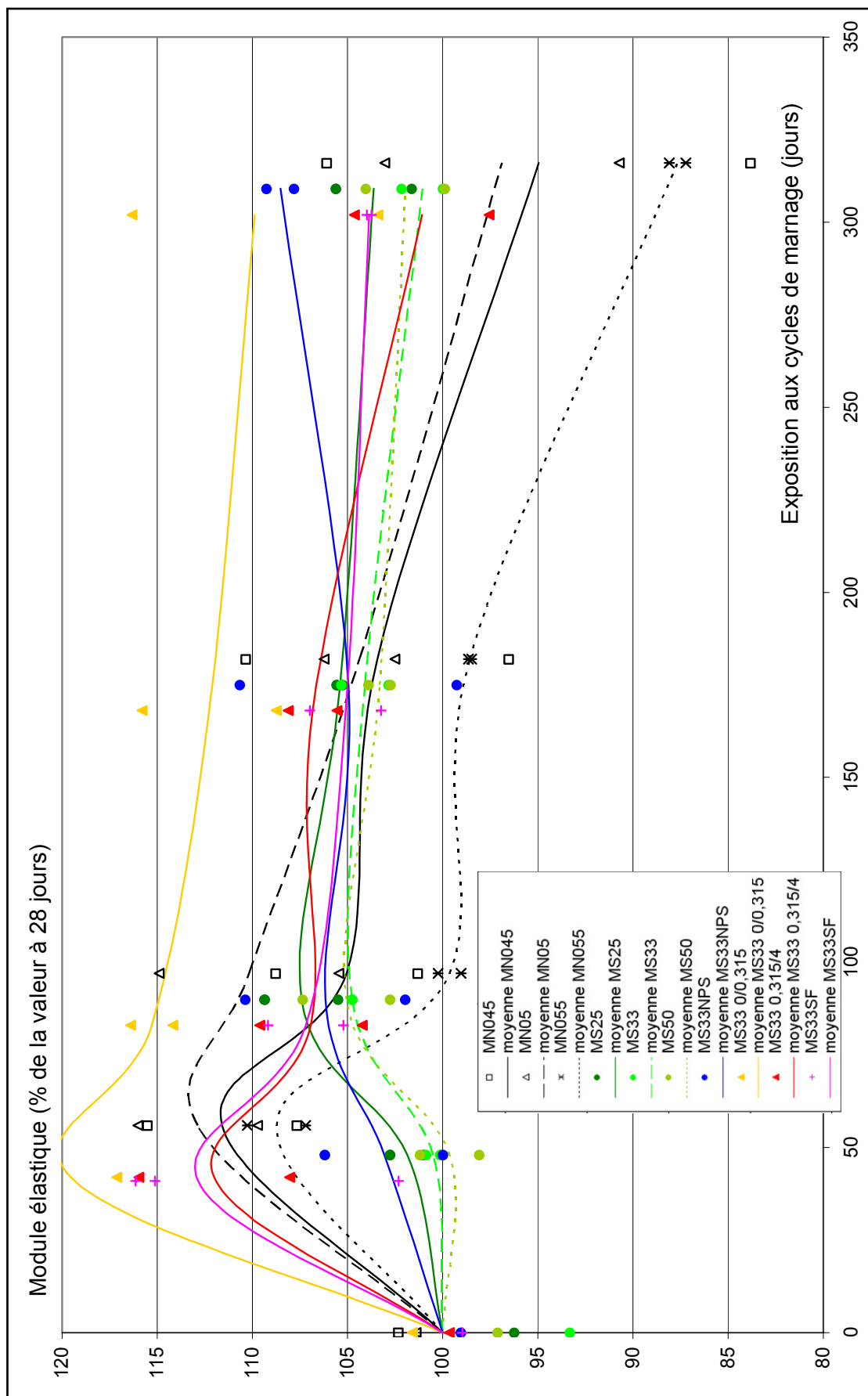
Annexe III



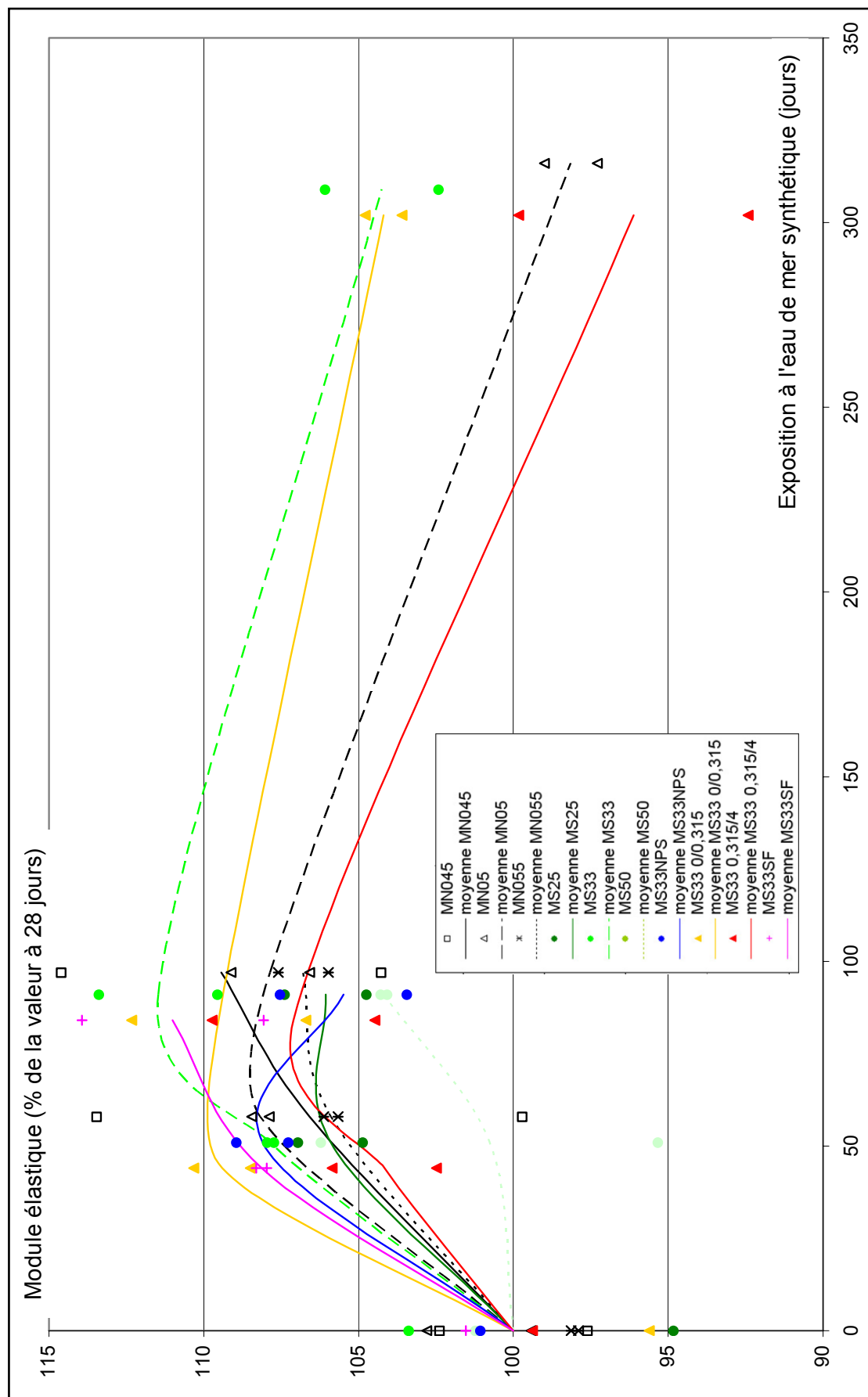
Annexe IV



Annexe V



Annexe VI



Annexe VII

Observations visuelles des éprouvettes soumises aux cycles de marnage.



Mortier MN045



Mortier MN05



Mortier MN055



Mortier MS25



Mortier MS33



Mortier MS50



Mortier MS33NPS



Mortier MS33 0/0.315



Mortier MS33 0.315/4



Mortier MS33SF

Mémo récapitulatif des formulations utilisées dans l'étude de valorisation et de leurs principales caractéristiques

1^{ère} phase : objectif de cette phase : « découverte » du comportement des sédiments marins dans un mortier au travers d'une étude de substitution du sable d'un mortier par 33, 66 et 100% de sédiments marins de même granulométrie. Faisabilité de la mise en œuvre, identification des principales caractéristiques physiques (porosité, masse volumique) et mécanique (résistance à la compression, module d'Young), identification des problèmes liés à la durabilité (retrait de dessiccation, perméabilité).

Mise en œuvre (cf. [chapitre 3.2.b p. 82](#) et [chapitre 3.3 page 89](#))

	Taux de substitution (% en volume)	Ciment (CEM II/B-M (LL-S) 32,5 R) (kg)	Sable de Seine classique (kg)	Sable de sédiments (kg)	Eau totale (kg)	Affaissement au cône (cm)
MN*	0	450	1350	0	247.00	8
MS33*	33	450	899	225	279.90	9
MS66*	66	450	450	450	380.19	8.5
MS100*	100	450	0	675	507.85	9

Principales caractéristiques des mortiers :

	Porosité à l'eau à 28 jours (%) (p. 95)	Masse volumique à l'eau à 28 jours (g/cm ³) (p. 92)	Résistance à la compression (MPa) cure de 28 jours à l'eau (p. 98)	Perméabilité intrinsèque (x10 ⁻¹⁷ m ²) après 28 jours de cure à l'eau (p. 149)	Perméabilité intrinsèque (x10 ⁻¹⁷ m ²) après 28 jours de cure à l'air (p. 149)	Retrait (µm/m) environ 110 jours de cure sèche (p. 142)
MN*	20.34	1.99	36	0.77	7.28	600
MS33*	28.64	1.84	42	0.81	1.83	1450
MS66*	39.87	1.60	37	2.44	4.02	2950
MS100*	51.49	1.33	35	2.78	4.13	4790

2^{ème} phase : essais complémentaires pour l'interprétation des résultats de 1^{ère} phase et étude de la durabilité : les résultats de 1^{ère} phase ont guidé le choix des formulations.

Confirmation de l'optimum de substitution à 33%, impact de la formulation sur les principales caractéristiques (porosité, masse volumique, résistance à la compression, module d'Young), étude de la durabilité : résistance aux cycles de gel/dégel et à l'eau de mer.

Mise en œuvre (cf. [chapitre 3.2.b p. 82](#) et [chapitre 3.3 page 89](#))

	Taux de substitution (% en volume)	Ciment (CEM I 52.5 N CP2) (kg)	Sable de Seine classique (kg)	Sable de sédiments (kg)	Eau totale (kg)	Affaissement au cône (cm)
MN045	0	450	1350	0	202.50	2.1
MN05	0	450	1350	0	225.00	8.1
MN055	0	450	1350	0	247.50	15.5
MS25	25	450	1012.5	168.8	249.26	7.8
MS33	33	450	890	225	257.35	10.6
MS50	50	450	675	337.5	274.08	7.8
MS33NPS	33	450	890	225 ⁽¹⁾	263.10	11.5
MS33 0/0.315	33	450	890	225 ⁽²⁾	233.45	10.1
MS33 0.315/4	33	450	890	225 ⁽³⁾	303.75	10.2
MS33SF	33	450	890	225 ⁽⁴⁾	251.15	8.9

⁽¹⁾ : granulats non pré saturés avant mise en œuvre. ⁽²⁾ : substitution en volume de 33% du sable mais uniquement de la fraction inférieure à 0.315mm. ⁽³⁾ : substitution en volume de 33% du sable mais uniquement de la fraction comprise entre 0.315 et 4 mm. ⁽⁴⁾ : substitution en volume de 33% du sable mais en utilisant des sédiments lavés au préalable sur un tamis de 80µm.

Principales caractéristiques des mortiers :

	Porosité à l'eau à 28 jours (%) (p. 96)	Masse volumique à l'eau à 28 jours (g/cm ³) (p. 95)	Résistance à la compression (MPa) cure de 28 jours à l'eau (p. 102)	Module élastique statique (GPa) cure de 28 jours à l'eau (p. 108)
MN045	15.30 ^(*)	2.05 ^(*)	46	31.3
MN05	17.32	2.12	59	34.6
MN055	18.36	2.10	55	34.6
MS25	20.87	2.06	62	32.2
MS33	22.19	2.03	63	31.2
MS50	25.69	1.96	58	28.3
MS33NPS	23.33	1.98	55	29.2
MS33 0/0.315	18.41	2.09	66	32.0
MS33 0.315/4	25.04	1.92	44	25.1
MS33SF	20.57	2.04	67	29.1

^(*) : Valeurs sujettes à caution : une forte porosité due à un mauvais serrage n'a pu être prise en compte. La saturation des échantillons sous cloche à vide ne permettant pas de saturer ces vides trop bien isolés de la pâte.

Résumé

L'accumulation des sédiments au fond des cours d'eau et des ports pose un problème économique et environnemental. En effet, les particules les plus fines fixent une contamination à la fois organique (HAP, PCB, hydrocarbures) et inorganique (métaux lourds). Une législation de plus en plus sensible à la protection de l'environnement régit désormais le dragage et le relargage des sédiments. La société Solvay a mis au point un procédé de traitement baptisé Novosol®, basé sur l'immobilisation des métaux lourds par phosphatation et sur l'élimination des matières organiques par calcination.

La valorisation des sédiments traités comme granulats de substitution dans les matériaux à matrice cimentaire fait l'objet de ce travail de thèse.

La caractérisation de ces granulats a révélé une porosité et une absorption d'eau très élevées. Constitués par l'agglomération de particules plus fines ils se révèlent friables. Cependant, utilisés en substitution d'un sable de Seine classique pour la confection d'un mortier, l'étude expérimentale de valorisation a montré des gains de résistance à la compression uniaxiale, et ce, même pour une substitution complète du sable. Ces gains ont été attribués au phénomène de cure interne, à l'amélioration de l'interface pâte granulat ainsi qu'à un effet filler. Cela pourrait également expliquer la réduction observée de la perméabilité au gaz. La déformabilité des granulats conduit toutefois à un retrait de dessiccation élevé. Une formulation appropriée permet également l'obtention d'un matériau durable vis-à-vis, notamment, du gel/dégel ou de l'exposition à l'eau de mer.

La valorisation dans les matériaux cimentaires est donc envisageable.

Mots clés : sédiments marins, déblais de dragage, pollution, déchets, valorisation, environnement, matériaux cimentaires, mortier, granulats légers, durabilité, gel/dégel, eau de mer.

Abstract

Dredging is a necessary maintenance operation on harbours, access channels and rivers. Dredged volumes are significant and heavy metals and organic pollutants contaminate a large part of them. Their management has become an environmental and economical concern for a large number of countries. The Novosol® process, developed by Solvay, offers a reliable solution for the treatment of sediments. This process is divided into two distinct parts: phosphatization to stabilise heavy metals and calcinations in order to eliminate organic matter. As a result, sediments, treated like this, can be regarded as a new product which could be valorisable.

The feasibility of sand substitution in cementitious materials has been investigated in this study.

A characterisation study of this new material was performed and has revealed a low strength, a high porosity and amount of absorbed water, and a coating of fine particles. For both strength and permeability, standard levels of performances were reached for substituted mortars. This was attributed to the improvement of compactness, hydration and paste aggregate interface quality. Characteristics such as high porosity and drying shrinkage have underlined the restrictions on application area.

A durability study focused on the impact of various parameters on the performances and resistance to aggressive conditions such as freeze/thawing cycles or sea water exposure was performed. It demonstrated the importance of the granulometry of the substitution to reduce porosity and increase material durability.

The study proved the practical feasibility of treated sediment introduction in cement based materials and the quality of the produced material.

Keywords: harbour sediments, dredged material, pollution, waste, valorization, environment, cementitious material, mortar, lightweight aggregates, durability, freeze/thawing, sea water.