



HAL
open science

Aptitude des granulats issus des bétons de déconstruction à la réutilisation, vis-à-vis du CrVI : Impact des propriétés de la matrice cimentaire et identification des mécanismes de relargage

Oumeima Ben Maaouia

► **To cite this version:**

Oumeima Ben Maaouia. Aptitude des granulats issus des bétons de déconstruction à la réutilisation, vis-à-vis du CrVI : Impact des propriétés de la matrice cimentaire et identification des mécanismes de relargage. Génie civil. Université Paris-Est, 2018. Français. NNT : 2018PESC1164 . tel-02469324

HAL Id: tel-02469324

<https://theses.hal.science/tel-02469324>

Submitted on 6 Feb 2020

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.

Ecole doctorale **Sciences & Ingénierie de l'Environnement (SIE)**

THESE

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris-Est

Discipline : Génie Civil

Présentée par

Oumeima BEN MAAOUIA

**Aptitude des granulats issus des bétons de déconstruction à la réutilisation,
vis-à-vis du Cr(VI) : Impact des propriétés de la matrice cimentaire et
identification des mécanismes de relargage**

Soutenue le 14 Décembre 2018

Thèse dirigée par :

M Rabah Hamzaoui ESTP - Université Paris-Est – Directeur de Thèse

Rapporteurs

M Ahmed Loukili Ecole Centrale de Nantes – Rapporteur

M François Buyle-Bodin Université de Lille – Rapporteur

Membres du Jury :

Mme Nadia Saiyouri Université de Bordeaux – Président du Jury

Mme Adélaïde Féraïlle Ecole Nationale des Ponts & Chaussées – Examinateur

M André Lecomte Université de Nancy – Examinateur

M Abdelkrim Bennabi ESTP- Université Paris-Est- Encadrant

M Johan Colin ESTP- Université Paris-Est- Co-Encadrant

« Rien ne naît ni ne périt, mais des choses déjà existantes se combinent, puis se séparent de nouveau. » Antoine LAVOISIER

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Institut de Recherche en Constructibilité, au sein de l'Ecole Spéciale des Travaux Publics, du Bâtiment et de l'Industrie. Il s'inscrit dans le cadre du projet national Recybéton.

Je tiens tout d'abord à remercier très chaleureusement Mme Nadia Saiyouri pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider mon jury de soutenance. Sa compétence n'a d'égal que sa gentillesse. Je souhaite remercier vivement Mr Ahmed Loukili et Mr François Buyle-Bodin d'avoir été rapporteurs de mon manuscrit. Un grand merci pour leur précieuses et éclairées observations qui m'ont aidée dans la dernière ligne droite avant la soutenance. J'adresse également mes plus vifs remerciements à Mr André Lecompte ainsi qu'à Mme Adélaïde Féraïlle d'avoir accepté d'examiner ce travail de thèse et de faire partie des membres du jury. Enfin je souhaite remercier Mr Christian Pierre non seulement pour m'avoir accueillie dans son laboratoire à Bruxelles avec Mr Michel Delaneve, mais aussi pour avoir accepté l'invitation d'assister à ma soutenance. Je n'oublie pas également Mr Laurent Izoret avec qui j'ai eu beaucoup d'échanges au lancement de la thèse, je le remercie chaleureusement. Merci à tous pour vos remarques pertinentes et conseils avisés.

Je tiens à remercier très sincèrement mes encadrants de thèse. Tout d'abord, Mr Abdelkrim Bennabi, qui a été en premier lieu mon encadrant de projet de fin d'études d'ingénieur et qui m'a soutenue pour que je puisse réaliser ce travail de thèse, il a su créer une ambiance de travail agréable et a toujours été de bon conseil. En second lieu, je remercie Mr Johan Colin, qui, avec son bon café, savait apaiser les esprits et donner plus de goût à la vie pendant ces années de thèse.

Finalement, un grand merci à mon directeur de thèse, Mr Rabah Hamzaoui, d'avoir suivi ce travail sans relâche, en veillant à surmonter toutes les contraintes possibles et à valoriser tous les efforts entrepris pendant ces trois années de thèse qui ont été extrêmement enrichissantes pour moi, scientifiquement et humainement.

Mes remerciements s'adressent aussi à Mme Sandrine Mansoutre, Directeur de l'Ecole Française du Béton, qui a financé ce travail de thèse et qui a été d'un bon conseil dans les derniers moments de thèse.

Les années de thèse sont passées rapidement grâce à des personnes qui m'ont tenu compagnie, qui ont parcouru une partie du chemin avec moi et m'ont soutenue malgré mes sautes d'humeur et parfois mes fous rires nerveux en plein travail ; Othmane qui m'a beaucoup aidé pour les essais et qui a toujours été aussi patient et passionné par ce qu'il fait, keep it up ! Claire, sans elle, on n'aurait pas pu organiser tous ces petits déjeuners anniversaires surprises, et avec qui j'ai partagé de très bons moments ! Radja, Dafni, Angélique, merci pour tout ce qu'on a partagé ensemble. Ma sœur de cheveux et ma super copine, Emma, qui m'a poussée jusqu'au bout tout en m'écoutant et me motivant. Aurélia, Dahmane, Emna, simplement merci pour tout.

Un grand Merci également à mes collègues de l'ESTP qui m'ont accueillie et m'ont adoptée pendant ces années de thèse ; Jean-Claude, Bernard, Daniel et Vincent. Je tiens à remercier Patricia pour toutes les discussions qu'on a eues, Margareta qui est toujours disponible et bienveillante et Dorothee qui est toujours là pour nous sauver.

Je tiens finalement à remercier tendrement mes parents et ma petite sœur, qui ont cru en moi, m'ont motivée et m'ont soutenue, malgré toutes les difficultés.

Last but not least, mon meilleur ami, Hamza, qui n'a pas douté de moi, m'a suivi et m'a soutenu jusqu'au bout. Merci.

Résumé

En France, on compte plus de 340 millions de tonnes de déchets de déconstruction dans le secteur du bâtiment et des travaux publics. Parmi ces déchets, susceptibles d'être valorisés à condition qu'ils soient inertes, on trouve les granulats issus de vieux bétons et notamment des bétons produits dans les années 1960. Le processus de fabrication du ciment à l'échelle industrielle était tel qu'aujourd'hui, on ne peut pas exclure que ces bétons puissent contenir du chrome hexavalent. La directive 2003/CE/53 concernant la production du ciment limite la teneur en chrome hexavalent à 2mg par kg de matière sèche. Il est par conséquent indispensable d'étudier, avant tout projet de valorisation, les interactions atmosphériques avec la matrice cimentaire et les dégradations par les eaux de pluie lors de leur mise en décharge ou durant leur cycle de vie.

Le travail de cette thèse s'inscrit dans une étude de faisabilité du recyclage des déchets de déconstruction contenant du Cr (+6) et ayant subi différents types de dégradations naturelles, notamment la carbonatation atmosphérique. Une étude d'impact environnemental a été effectuée sur la base d'essais de lixiviation sur des matériaux de types monolithique et granulaire. Une étude de l'impact du pH sur les conditions de relargage a également été réalisée. L'interprétation des résultats expérimentaux utilise des modèles cinétiques, en particulier le modèle de Côte et Constable (1987) [72], ainsi que les solutions d'interprétations graphiques des différentes normes utilisées.

La campagne expérimentale a porté sur des mortiers confectionnés à base de granulats recyclés à des taux de 30% et 100% de substitution ainsi que sur des granulats recyclés à l'état brut. Les résultats obtenus ont montré que les matériaux étudiés (mortiers ou granulats seuls) sont inertes vis à vis du relargage du chrome hexavalent. Il a été démontré également, indépendamment de l'origine des granulats recyclés, de leurs compositions chimique et minéralogique et de leur taux de substitution dans les mortiers, que le relargage du chrome hexavalent reste négligeable. De même, une étude approfondie a été menée sur la structure du chrome au sein de la matrice cimentaire sous ces deux formes stables, trivalente et hexavalente. Les résultats obtenus ont montré que le chrome a tendance à se stabiliser dans l'ettringite, sous la forme d'une structure appelée Cr-ettringite dans le cas du Cr (+6) et dans la bentonite dans le cas du Cr (+3). Enfin, il a été mis en évidence que la matrice cimentaire carbonatée a une aptitude à immobiliser le Cr (+6).

Abstract

In France, we have more than 340 Million Tons of deconstruction wastes in the field of civil and public works.

Among these wastes, which are prone to be recycled if they are inert, are aggregates from old concretes, especially concretes produced in the 1960's. The manufacturing process of cement on an industrial scale was similar to what is done today; it cannot be excluded that these concretes may contain hexavalent chromium. However, the directive 2003/CE/53 concerning the production of cement limits the content of hexavalent chromium to 2 mg per kg of dry matter, it is therefore essential to study, before any upgrading project, the atmospheric interactions with the cement matrix and the degradation by rainwater during their landfill or during their life cycle.

The work of this thesis is part of a feasibility study on the recycling of waste deconstruction containing Cr (+6) and having undergone different types of natural degradations, including atmospheric carbonation. An environmental impact study has been performed based on leaching tests on monolithic and granular materials. A study of the impact of pH on release conditions was also performed. The interpretation of the experimental results uses kinetic models, the model of Côte et Constable (1985) [72], as well as the solutions of interpretations graphs of the different standards used.

The experimental campaign focused on mortars made from aggregates recycled at 30% and 100% substitution rates as well as recycled aggregates in the state gross. The results obtained showed that the materials studied (mortars or aggregates alone) are inert with respect to the release of hexavalent chromium. It has also been shown, independently from the origin of the recycled aggregates, their chemical composition and mineralogy and their substitution rate in mortars, that the release of chromium hexavalent remains negligible. Similarly, an in-depth study was conducted on the structure of the chromium within the cementitious matrix under these two stable forms, trivalent and hexavalent. The results obtained showed that chromium tends to stabilize in ettringite, under a Cr-ettringite called structure in the case of Cr (+6) and in bentonite in the case of Cr (+3).

Finally, it has been shown that the carbonate cement matrix has an aptitude to immobilize Cr (+6).

Sommaire

Premier Chapitre	Etat des connaissances	4
1	Les matériaux cimentaires	6
1.1	Le ciment Portland ordinaire	6
1.1.1	Etat de l'eau dans une pâte cimentaire durcie	8
1.1.1.1	L'eau capillaire / libre	8
1.1.1.2	L'eau adsorbée	8
1.1.1.3	L'eau chimiquement liée	9
1.1.2	Composition de la solution interstitielle	9
1.1.3	Le réseau poreux : description multi-échelle	11
1.1.4	Conclusion	13
1.2	Les métaux lourds dans les ciments industriels	14
1.2.1	Les métaux lourds	14
1.2.1.1	Présence du chrome au cours de la clinkérisation	14
1.2.1.2	Présence du chrome au cours de l'hydratation	16
1.2.2	Le chrome	16
1.2.2.1	Généralités	16
1.2.2.2	Présence et Rétention du chrome au cours de la clinkérisation	19
1.2.2.3	Présence et Rétention du chrome au cours de l'hydratation	20
i.	Immobilisation du Cr dans les gels CSH	21
ii.	Immobilisation du Cr dans des structures d'ettringite	22
1.2.2.4	Conclusions	23
1.3	Mécanismes physico-chimiques	25
1.3.1	Phénomènes physico-chimiques	25
1.3.1.1	Les réactions de dissolution/précipitation	25
1.3.1.2	Les réactions de complexation	26
1.3.2	Phénomènes de transport dans un milieu poreux	27
1.3.2.1	Le transport par advection	28
1.3.2.2	Le transport par diffusion	28
1.3.2.3	Transport par interactions électrostatiques	31
1.3.2.4	Couplage Chimie- Transport	31
1.3.3	Bilan des modes de transport	32
1.4	Modélisation des phénomènes de lixiviation	33

Sommaire

1.4.1	La lixiviation	34
1.4.2	Modèle de diffusion – réactions chimiques dans un milieu poreux	35
1.4.2.1	Approche simplifiée : Diffusion sans réaction chimique	35
1.4.2.2	Approche de diffusion avec réaction chimique	38
1.4.3	Bilan des modèles	41
1.4.4	Application à la matrice cimentaire	41
1.4.4.1	Description phénoménologique	41
1.4.4.2	Modèle de dissolution- diffusion à fronts rentrants	42
1.5	Bilan	44
2	<i>Produits & Déchets de Construction</i>	45
2.1	Introduction	45
2.2	Cadre réglementaire	46
2.2.1	Critères et procédures d'admission des déchets dans les décharges	46
2.2.2	Les déchets de C&DW	47
2.3	Les produits de construction	47
2.4	Evaluation de l'impact environnemental	48
2.5	Les essais de lixiviation	50
2.5.1	Quelques normes	52
2.5.2	Bilan	55
	<i>Deuxième Chapitre Matériaux & Méthodes</i>	56
1	<i>Matériaux</i>	58
1.1	Eprouvettes de pâte de ciment	58
1.2	Eprouvettes de mortiers	59
1.2.1	Préparation des échantillons de granulats recyclés	59
1.2.1.1	Concassage	59
1.2.1.2	Granulats carbonatés et non-carbonatés	62
1.2.1.3	Confection des éprouvettes de mortier	63
1.2.1.4	Formulation des mortiers	64
2	<i>Méthodes Expérimentales</i>	67
2.1	Propriétés physiques	67
2.1.1	Masse volumique	67

Sommaire

2.1.2	Teneur en eau	69
2.1.3	Propriétés structurales	69
2.1.3.1	La diffraction des Rayons X	69
2.1.3.2	La fluorescence des Rayons X	71
2.1.3.3	Analyse thermogravimétrique (ATG)	73
2.2	Les essais de lixiviation	74
2.2.1	Les essais de caractérisation de base	74
2.2.1.1	Les essais normés NEN 7345 & NEN 7347	74
2.2.1.2	Les essais de conformité EN 12457-2/2002 [68]	77
2.2.1.3	Essai d'influence du pH sur la lixiviation XP CEN/TS 15864 [69]	78
2.2.1.4	Analyse Spectroscopie Ultraviolet-Visible	80
i.	Principe de fonctionnement	80
ii.	Spéciation du chrome hexavalent	82
iii.	Calibration de l'appareil	83
2.2.1.5	Lixiviation dynamique : LEACHCRETE	84
2.3	Récapitulatif	88
Troisième Chapitre Caractérisation & Validation		89
1	Matériaux – Caractérisation & Confection	90
1.1	Caractéristiques physico-chimiques des granulats recyclés	90
1.1.1	Composition chimique : Fluorescence des rayons X	90
1.1.2	Caractérisation des phases cristallines : Diffraction des rayons X	91
1.1.2.1	Avant carbonatation	91
1.1.2.2	Après carbonatation	92
1.1.3	Analyses thermogravimétriques	92
1.2	Propriétés physiques des SR (sables recyclés)	95
1.2.1	Analyse granulométrique NF EN 933-1	95
1.2.2	Absorption d'eau	96
1.2.3	Conclusion	97
1.3	Confection des échantillons	97
1.3.1	Les pâtes cimentaires ordinaires et les pâtes cimentaires dopées	97
1.3.2	Les mortiers	98
1.3.3	Conclusion	98
2	Les essais de lixiviation	100

2.1	Interprétation des résultats expérimentaux	100
2.1.1	Description phénoménologique	100
2.1.2	Résultats & interprétations	101
2.1.2.1	Représentations Graphiques	102
2.1.2.2	Détermination du coefficient de diffusion effectif	106
2.1.2.3	Modélisation cinétique de la lixiviation	107
2.1.2.4	Conditions expérimentales des essais : Température et pH	108
2.1.2.5	Faisabilité des essais ; cinétique diffusionnelle du Calcium	108
2.1.3	Essais monolithiques NEN 7345	109
2.1.3.1	Pâtes cimentaires	110
2.1.3.2	Echantillons de Mortiers à base de RCA	112
2.1.3.3	Reproductibilité des essais	112
i.	Mortier à base de granulats recyclés SR_PV72	113
ii.	Mortiers à base de granulats recyclés SR_QI68	114
2.1.4	Essais Granulaires NEN 7347	116
2.1.5	Paramètres métriques pour l'interprétation des résultats de lixiviation	119
2.2	Conclusions	120
Quatrième Chapitre Le Relargage du Cr (+6)		122
1	Le relargage du Chrome Hexavalent des Matrices cimentaires des bétons de déconstruction	123
1.1	Le relargage du chrome hexavalent en fonction du pH	123
1.1.1	La Courbe de Titration Acide des granulats recyclés	123
1.1.2	Le Relargage du Cr (+6) en fonction du pH	125
1.1.3	Discussions	126
1.2	Mécanismes du relargage du chrome hexavalent	129
1.2.1	Essais monolithiques NEN 7345	129
1.2.1.1	Résultats expérimentaux	129
i.	Mortiers à base de granulats recyclés SR_PV72	129
ii.	Mortiers à base de granulats recyclés SR_QI60	130
1.2.1.2	Calcul des pentes de trajets	131
1.2.1.3	Calcul des coefficients de diffusion apparents	132
1.2.1.4	Conclusion	134
1.2.2	Essais Granulaires NEN 7347	136
1.2.2.1	Résultats expérimentaux	136

Sommaire

i.	Mortiers à base de granulats recyclés SR_PV72	136
ii.	Mortiers à base de granulats recyclés SR_QI68	136
1.2.2.2	Conclusion	139
1.2.3	Le relargage en fonction de la conductivité électrique et le pH	139
1.3	Conclusion	141
1.4	Modèle cinétique de relargage	142
1.4.1	Essais monolithiques NEN 7345	143
1.4.1.1	Résultats de la modélisation cinétique	143
i.	Mortiers à base de granulats recyclés SR_QI68	143
ii.	Mortiers à base de granulats recyclés SR_PV72	144
1.4.1.2	Discussions	145
1.4.2	Résultats de la modélisation des essais granulaires	146
1.4.2.1	Résultats de la modélisation cinétique	146
i.	Mortiers à base de granulats recyclés SR_PV72	146
ii.	Mortiers à base de granulats recyclés SR_QI68	147
1.4.2.2	Discussions	148
1.4.3	Conclusions	149
1.5	Comparaison des résultats des essais sur échantillons monolithiques et échantillons granulaires	150
1.6	La résistance à la dégradation des échantillons carbonatés	151
1.7	Caractérisation minéralogique : le Cr dans l'ettringite	152
1.7.1	Analyse des diffractogrammes	153
1.7.2	Discussions	157
1.7.3	Conclusions	161
1.8	Essais de conformité	161
1.9	Autres Essais - Essais de lixiviation dynamique – LEACHCRETE	163
1.9.1	Description du protocole expérimental et Résultats	163
1.9.2	Conclusion	168
<i>Cinquième Chapitre</i>	<i>Conclusions & Perspectives</i>	169
<i>Bibliographie</i>		172
<i>Annexes</i>		179
1	<i>Interprétations des Résultats de Lixiviation</i>	181

1.1	Courbes de lixiviation mesurée cumulée et lixiviation cumulée arithmétique:	
	interprétation graphique NEN 7345 & NEN 7347	181
1.2	Interprétations des Résultats expérimentaux	182
1.2.1	Courbe de lixiviation cumulées en fonction du temps et détermination des pentes	182
i.	Pâte cimentaire ordinaire	182
ii.	Pâte cimentaire dopée	183
1.2.1.1	Exemples Feuilles de calcul Fractions cumulées lixiviées Calcium	184
i.	Echantillon Pâte cimentaire Référence	184
ii.	Echantillon Pâte cimentaire Dopée	185
iii.	Echantillon MRSR_QI30%NC	186
iv.	Echantillon MRSR_QI30%C	187
v.	Echantillon MRSR 1972 100%NC	188
1.2.2	Exemples Feuilles de calcul Fractions cumulées lixiviées Cr (+6)	189
i.	MR 1972 30%NC NEN 7345	189
2	Analyses Diffraction Rayons X	190
2.1	Ettringite	190
2.2	Bentorite	192
2.3	Cr-Ettringite	193
3	Fiches Techniques	194
3.1	Sable du Boulonnais	194
3.2	FDES Solution Chrome Etalon	195
3.3	Limite de Détection ICP-OES CRIC-Bruxelles pour dilution 10x	198
3.4	Limite de Détection ICP-OES CRIC-Bruxelles pour dilution 1x	200
4	Publications & Communications Scientifiques	202

Liste des Figures

FIGURE 1 : ETAT DE L'EAU DANS LES CSH [12].....	9
FIGURE 2: CONCENTRATION DES IONS CALCIUM EN FONCTION DE L'OH- DANS LA SOLUTION INTERSTITIELLE [21]	11
FIGURE 3 : CARACTERISATION MULTI-ECHELLE D'UN MATERIAU CIMENTAIRE [22]	12
FIGURE 4 : DIAGRAMME EH-PH DU CHROME (III) OU (VI) A 25°C EN FONCTION DE L'EAU INTERSTITIELLE DE CIMENT PORTLAND OU DE CIMENT LAITIER (BFS= BLAST FURNACE SLAG (LAITIER DE HAUT FOURNEAU) [17,33].....	19
FIGURE 5: DISTRIBUTION DES FORMES COMPLEXES DES IONS ALUMINIUM EN SOLUTION, EN FONCTION DU PH, CALCULE AVEC PHREEQC [51].....	27
FIGURE 6 : FLUX PENETRANT ET SORTANT AU TRAVERS UN ELEMENT DE VOLUME.....	29
FIGURE 7 : PRESENTATION SCHEMATIQUE DES MECANISMES DE TRANSFERT DE MATIERE [53]	35
FIGURE 8 : MODELE A FRONT DE SOLUBILISATION OU A FRONT RENTRANT [53].....	39
FIGURE 9 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UNE PATE DE CIMENT LIXIVIEE D'APRES F.ADENOT [51]	43
FIGURE 10 : STATION DE DISTRIBUTION CIMENT CALCIA – QUAI D'IVRY - 1968	57
FIGURE 11 : HOTEL PARIS PORTE DE VERSAILLES DATANT DE 1972.....	57
FIGURE 12 : CONCASSEUR A MACHOIRES RETSCH BB 50.....	60
FIGURE 13 : ECHANTILLONS CONCASSES 0-4 MM.....	60
FIGURE 14: TAMISEUSE MECANIQUE	61
FIGURE 15 : DIFFERENTS GRANULATS RECYCLES UTILISES LORS DE LA CAMPAGNE EXPERIMENTALE SN : SABLE NATUREL; SR_PV72 : SABLE RECYCLE P. D'ITALIE; SR_QI68 : SABLE RECYCLE DU QUAI D'IVRY	61
FIGURE 16: BLOCS DE BETONS ANCIENS PULVERISES DE PHENOLPHTALEINE.....	62
FIGURE 17: PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE PREPARATION DES GRANULATS RECYCLES ; (A) : PULVERISATION A LA PHENOLPHTALEINE A L'ETAT INITIAL ; (B) : MISE EN ENCEINTE DE CARBONATATION DES GRANULATS A 20% CO ₂ ; (C) : COMPARAISON DU FRONT DE CARBONATATION PAR PULVERISATION A LA PHENOLPHTALEINE : LES ECHANTILLONS A GRANULARITE > 4 CM (A GAUCHE) NECESSITENT UN TEMPS DE CARBONATATION PLUS IMPORTANT QUE LES ECHANTILLONS (A DROITE) < 4 CM POUR LESQUELS UNE CARBONATATION TOTALE EST OBSERVEE A APRES 5 JOURS.	63
FIGURE 18 : TABLE A SECOUSSES	66
FIGURE 19 : ARMOIRE HERMETIQUE.....	66
FIGURE 20 : MORTIERS PREPARES	66
FIGURE 21 : MISE EN PLACE DES PYCNOMETRES DANS LE BAIN THERMOSTATE.....	68
FIGURE 22 : GEOMETRIE EXPLIQUANT LA LOI DE BRAGG PAR ANALOGIE A LA REFLEXION	70
FIGURE 23 : SCHEMA D'UN DIFFRACTOMETRE	71
FIGURE 24: APPAREIL DE DIFFRACTION BRUKER S2 PHASER	71

Liste des Illustrations

FIGURE 25: APPAREIL DE FLUORESCENCE X BRUKER S2 RANGER	72
FIGURE 26 : APPAREIL ATG METTLER.....	73
FIGURE 27 : ESSAI DE LIXIVIATION SUR ECHANTILLON MONOLITHIQUE SUIVANT LA NORME NEN 7345	76
FIGURE 28 : DIFFERENTES ETAPES DE PREPARATION D'UN ESSAI DE LIXIVIATION POUR UN ECHANTILLON GRANULAIRE SELON LA NORME NEN 7347 : (A) PREPARATION DE L'ECHANTILLON AVEC SATURATION A L'EAU DEMINERALISEE ; (B) COMPACTAGE DE L'ECHANTILLON A L'AIDE D'UNE DAME DE 200 G ET 20 CM DE HAUTEUR DE CHUTE ; (C) MISE EN PLACE DE L'ECHANTILLON ET DES BILLES DE VERRE A UNE EPAISSEUR DE 2 CM ; (D) MISE EN PLACE DE L'ECHANTILLON PREPARE DANS UN SCEAU REMPLI D'EAU DEMINERALISEE	77
FIGURE 29: ESSAI DE LIXIVIATION DE CONFORMITE EN 12457-2 SUR ECHANTILLONS DE GRANULATS RECYCLES.....	78
FIGURE 30: SCHEMA DE FONCTIONNEMENT D'UN SPECTROPHOTOMETRE A DOUBLE FAISCEAU.....	81
FIGURE 31 : DPCI (DIPHENYL CARBAZYDE)	82
FIGURE 32 : DPCO (DIPHENYL CARBAZONE)	82
FIGURE 33: SPECTRES D'ABSORBANCE POUR DES SOLUTIONS DE Cr (+3) 50 MG/L ET DE Cr (+6)-DIPHENYL CARBAZYDE 0,05MG/L – POUR DES LONGUEURS D'ONDE COMPRISES ENTRE 300 ET 900 NM [60]	83
FIGURE 34: SOLUTIONS ETALONS POUR LA CALIBRATION DU SPECTROPHOTOMETRE	84
FIGURE 35: SCHEMA DE PRINCIPE DU CTG-LEACHCRETE [17].....	86
FIGURE 36: DISPOSITIFS DE LEACHCRETE MIS A DISPOSITION AU CRIC.....	86
FIGURE 37 : APPAREIL D'ICP-OES MIS A DISPOSITION AU CRIC	87
FIGURE 38: PREPARATION DES ECHANTILLONS PRELEVES A ANALYSER	88
FIGURE 39 : DIFFRACTOGRAMME DE L'ECHANTILLON DE SR_PV72 AVANT CARBONATATION	91
FIGURE 40 : DIFFRACTOGRAMME DE L'ECHANTILLON DE SR_PV72 APRES CARBONATATION	92
FIGURE 41: (A) ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE ATG DES ECHANTILLONS SR_NON CARBONATES ;.....	93
FIGURE 42 : COURBE GRANULOMETRIQUE DES RCA ET DU SABLE NATUREL UTILISES DANS LA CONFECTION DES ECHANTILLONS.....	96
FIGURE 43 : PROCESSUS DE LIXIVIATION D'UN MATERIAU CIMENTAIRE [64].....	101
FIGURE 44: DIFFERENTS TRAJETS DES ECHEANCES DE L'ESSAI DE LIXIVIATION : DEBUT 1-4, MILIEU 3-6 ; TOTAL 2-7 ; FIN 5-8	103
FIGURE 45: RELARGAGE PAR DIFFUSION ET RELARGAGE PAR DIFFUSION APRES RESISTANCE INITIALE [72-73]	105
FIGURE 46: RELARGAGE PAR DIFFUSION APRES DISSOLUTION SURFACIQUE RAPIDE [72-73]	105
FIGURE 47: RELATION LINEAIRE ENTRE LE RELARGAGE ET LE TEMPS DE LIXIVIATION CUMULE [72,73].....	106
FIGURE 48 : COURBES DE LIXIVIATION CUMULEE MESUREE ET ARITHMETIQUE DU CALCIUM EN FONCTION DU TEMPS (JOURS) ET COURBE DE REGRESSION LINEAIRE DE PENTE 0.5	110
FIGURE 49 : FRACTIONS CUMULEES LIXIVIEES DU CALCIUM FCL EN FONCTION DE LA RACINE CARREE DU TEMPS	111

Liste des Illustrations

FIGURE 50 : FRACTIONS CUMULEES LIXIVIEES DU CALCIUM EN FONCTION DE LA RACINE CARREE DU TEMPS POUR LES ECHANTILLONS DE MORTIERS A BASE DE SR_PV72 NON CARBONATES (NC) ET CARBONATES (C) A DES TAUX DE SUBSTITUTION DE 30% ET 100%	113
FIGURE 51: LIXIVIATION CUMULEE ARITHMETIQUE EN FONCTION DU TEMPS POUR LES ECHANTILLONS DE MORTIERS A BASE DE GRANULATS RECYCLES SR_QI68 NON CARBONATES (NC) ET CARBONATES (C) A DES TAUX DE SUBSTITUTION DE 30% ET 100%	114
FIGURE 52 : FRACTIONS CUMULEES LIXIVIEES DU CALCIUM ($\pm 0.1\%$) (%) EN FONCTION DE LA RACINE CARREE DU TEMPS POUR LES ECHANTILLONS DE MORTIER A BASE DE GRANULATS RECYCLES SR_QI68 NON CARBONATES (NC) ET CARBONATES (C) A DES TAUX DE SUBSTITUTION DE 30% ET 100%	115
FIGURE 53 : COURBES DE LIXIVIATIONS CUMULEES MESUREES ET ARITHMETIQUES CALCULEES SELON LA NORME NEN 7347 EN FONCTION DU TEMPS DE LIXIVIATION, EN ECHELLE LOG-LOG ; ET COURBE RELIANT LES POINTS DE DONNEES EN PENTE = 0.5 POUR LES ECHANTILLONS DE MORTIER A BASE DE GRANULATS RECYCLES SR_QI68 NON CARBONATES (NC) ET CARBONATES (C) A DES TAUX DE SUBSTITUTION DE 30% ET 100%.....	117
FIGURE 54: COURBE DE LIXIVIATION CUMULEE MESUREE (MG/M ²) DU CALCIUM EN FONCTION DE LA RACINE CARREE DU TEMPS (JR ^{1/2}) POUR TOUS LES ECHANTILLONS DE MORTIER A BASE DE SR_QI68	118
FIGURE 55: LIXIVIATION CUMULEE DU CALCIUM MESUREE EN FONCTION DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE (DS/M) DE L'ELUAT MESUREE APRES CHAQUE ECHEANCE DE L'ESSAI DE LIXIVIATION	120
FIGURE 56: COURBE DE TITRATION ACIDE POUR LES ECHANTILLONS DE GRANULATS RECYCLES CARBONATES ET NON-CARBONATES	125
FIGURE 57: COURBE DU RELARGAGE DU Cr (+6) EN FONCTION DU PH POUR LES ECHANTILLONS DE GRANULATS RECYCLES CARBONATES ET NON-CARBONATES	126
FIGURE 58: DIAGRAMME DE POURBAIX DU CHROME [49]	128
FIGURE 59: CONCENTRATION CUMULEE LIXIVIEE (MG/KG) DU Cr (+6) EN FONCTION DU TEMPS (JOURS) POUR LES ECHANTILLONS DE MORTIER A BASE DE GRANULATS RECYCLES SR_PV72 NON CARBONATES (NC) ET CARBONATES (C) A DES TAUX DE SUBSTITUTION DE 30% ET 100%.....	130
FIGURE 60: MASSE CUMULEE LIXIVIEE DU Cr (+6) EN FONCTION DE LA RACINE CARREE DU TEMPS POUR LES ECHANTILLONS DE MORTIER A BASE DE GRANULATS RECYCLES SR_QI60 NON CARBONATES (NC) ET CARBONATES (C) A DES TAUX DE SUBSTITUTION DE 30% ET 100%.....	131
FIGURE 61: FRACTIONS CUMULEES LIXIVIEES DU Cr (+6) EN FONCTION DE LA RACINE CARREE DU TEMPS POUR LES ECHANTILLONS DE MORTIERS A BASE A BASE SR_PV72 NON CARBONATES (NC) ET CARBONATES (C) A DES TAUX DE SUBSTITUTION DE 30% ET 100%.....	133

Liste des Illustrations

FIGURE 62: MASSE CUMULEE LIXIVIEE (MG/KG) EN FONCTION DU TEMPS (JOURS) POUR LES ECHANTILLONS DE MORTIER A BASE DE GRANULATS RECYCLES SR_PV72 NON-CARBONATES (NC) ET CARBONATES (C) A DES TAUX DE SUBSTITUTION DE 30% ET 100%	136
FIGURE 63: LIXIVIATION CUMULEE MESUREE (MG/M ²) DU CR (+6) EN FONCTION DU TEMPS (JOURS) POUR LES ECHANTILLONS DE MORTIER A BASE DE GRANULATS RECYCLES SR_QI60 NON-CARBONATES (NC) ET CARBONATES (C) A DES TAUX DE SUBSTITUTION 30% ET 100%, AINSI QUE LES COURBES LINEAIRES RELIANT CES POINTS	137
FIGURE 64: FRACTIONS CUMULEES LIXIVIEES (F.C.L) DU CR (+6) EN FONCTION DE LA RACINE CARREE DU TEMPS POUR LES ECHANTILLONS DE MORTIER A BASE DE GRANULATS RECYCLES SR_QI68 NON-CARBONATES (NC) ET CARBONATES (C) A DES TAUX DE SUBSTITUTION 30% ET 100%.....	138
FIGURE 65: MASSE CUMULEE LIXIVIEE DU CR (+6) EN FONCTION DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DU LIXIVIAT (dS/M) POUR LES RESULTATS EXPERIMENTAUX DE LIXIVIATION NEN 7347 POUR LES ECHANTILLONS DE MORTIER A BASE DE GRANULATS RECYCLES SR_QI68 NON-CARBONATES (NC) ET CARBONATES (C) A DES TAUX DE SUBSTITUTION 30% ET 100%.....	140
FIGURE 66: MASSE CUMULEE LIXIVIEE (MG/KG) DU CR (+6) EN FONCTION DU PH DE L'ELUAT – RESULTATS NEN 7347 POUR LES ECHANTILLONS DE MORTIER A BASE DE GRANULATS RECYCLES SR_QI68 NON-CARBONATES (NC) ET CARBONATES (C) A DES TAUX DE SUBSTITUTION 30% ET 100%.....	141
FIGURE 67: COURBES DE FRACTIONS CUMULEES LIXIVIEES (F.C.L) DU RELARGAGE DU CR (+6) EN FONCTION DU TEMPS (SECONDES) POUR LES ECHANTILLONS DE MORTIER A BASE DE GRANULATS RECYCLES SR_QI68 NON-CARBONATES (NC) ET CARBONATES (C) A DES TAUX DE SUBSTITUTION 30% ET 100%.....	143
FIGURE 68: COURBES DE FRACTIONS CUMULEES LIXIVIEES (F.C.L) DU RELARGAGE DU CR (+6) EN FONCTION DU TEMPS (SECONDES) POUR LES ECHANTILLONS DE MORTIER A BASE DE GRANULATS RECYCLES SR_PV72 NON-CARBONATES (NC) ET CARBONATES (C) A DES TAUX DE SUBSTITUTION 30% ET 100%.....	146
FIGURE 69: COMPARAISON DES RESULTATS DE LIXIVIATION DU CR (+6) SELON LES DEUX NORMES NEN 7345-MONOLITHIQUE ET NEN 7347-GRANULAIRE	150
FIGURE 70: COMPARAISON DES RESULTATS DE LIXIVIATION POUR DES MORTIERS A BASE DE GRANULATS RECYCLES NON-CARBONATES ET CARBONATES SELON LA NORME NEN 7345	151
FIGURE 71: DIFFRACTOGRAMMES DES POUDRES DE PATE CIMENTAIRE ORDINAIRE (OPC), PATE CIMENTAIRE DOPEE (OPC 100 PPM) ET DE GRANULATS RECYCLES (RCA 1972).....	154
FIGURE 72 : ZOOM SUR LES PICS D'ETTRINGITE, ET DE BENTORITE POUR LES ECHANTILLONS DE PATES CIMENTAIRES ORDINAIRE ET DOPEE A 15.9°	158
FIGURE 73 : RESULTATS EXPERIMENTAUX DES ESSAIS DE LIXIVIATION DE CONFORMITE SELON LA NORME NF EN 12457-2	162
FIGURE 74: ECHANTILLONS APRES ESSAIS DE LIXIVIATION	163

Liste des Illustrations

FIGURE 75: DISPOSITIFS DE LEACHCRETE AVEC UN PH 7.....	164
FIGURE 76: PHOTO ECHANTILLON MRSN-REF SURFACE INFERIEURE.....	165
FIGURE 77: GRAPHE DE RELARGAGE DE Cr TOTAL / Cr (+6) LORS DES ESSAIS DE LIXIVIATION DYNAMIQUE	167
FIGURE 78: LIXIVIATION CUMULEE EN FONCTION DU TEMPS DE LIXIVIATION CUMULE	168

Liste des Illustrations

Liste des Tableaux

TABLEAU 1: COMPOSITION CHIMIQUE PRINCIPALE DE CIMENT	8
TABLEAU 2: CLASSEMENT DES MATERIAUX D'INCORPORATION DES METAUX LOURDS (M. ACHTERNBOSH & AL., 2003) [28].....	15
TABLEAU 3 : CONCENTRATIONS DU CHROME DANS DIFFERENTS TYPES DE DECHETS [37]	20
TABLEAU 4 : COMPARAISON DES ESSAIS DE LIXIVIATION SUR MATERIAUX GRANULAIRES	53
TABLEAU 5 : COMPARAISON DES ESSAIS DE LIXIVIATION SUR MATERIAUX MONOLITHIQUES.....	54
TABLEAU 6 : COMPOSITION CHIMIQUE DU CEM I 52,5.....	58
TABLEAU 7 : FORMULATIONS DES MORTIERS UTILISES DANS LA CAMPAGNE EXPERIMENTALE.....	64
TABLEAU 8: OPERATIONS DE MALAXAGE DU MORTIER.....	65
TABLEAU 9 : CALCUL ET EXPRESSION DES RESULTATS.....	68
TABLEAU 10: TEMPERATURE DE DECOMPOSITION DES CONSTITUANTS DE BETON D'APRES LE GUIDE LCPC N°58.....	74
TABLEAU 11: PARAMETRES DES ESSAIS DE LIXIVIATION [66-67]	75
TABLEAU 12 : COMPOSITION CHIMIQUE DES DIFFERENTS ECHANTILLONS DE GRANULATS RECYCLES SR_PV72 ET SR_QI68	90
TABLEAU 13 : RESULTATS DES ESSAIS D'ABSORPTION D'EAU POUR LES GRANULATS RECYCLES SR_PV72 ET SR_QI68	97
TABLEAU 14 : POROSITE OUVERTE A 28 JOURS DES ECHANTILLONS DE MORTIERS CONFECTIONNES AU LABORATOIRE..	98
TABLEAU 15 : <i>TABLEAU RECAPITULATIF DES ECHANTILLONS ET ESSAIS</i>	99
TABLEAU 16 : DIFFERENTES VALEURS DES PENTES DES TRAJETS DES ESSAIS DE LIXIVIATION POUR LES PATES CIMENTAIRES PC_REF ET PATE CIMENTAIRE DOPEE PC_DOPE	111
TABLEAU 17: CALCULS DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION A PARTIR DE LA VALEUR DE LA PENTE ET DE LA METHODE DE LA NORME DES ESSAIS DE LIXIVIATION	112
TABLEAU 18: VALEURS DES PENTES ET DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION EFFECTIF POUR LES ECHANTILLONS DE MORTIERS A BASE DE GRANULATS RECYCLES SR_PV72 NON CARBONATES (NC) ET CARBONATES (C) A DES TAUX DE SUBSTITUTION DE 30% ET 100%.....	113
TABLEAU 19 : CALCUL DES PENTES DES TRAJETS SELON LA NORME NEN 7345	115
TABLEAU 20 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION APPARENTS DETERMINES AVEC LA PENTE DE LA COURBE POUR LES ECHANTILLONS DE MORTIER A BASE DE GRANULATS RECYCLES SR_QI68 NON CARBONATES (NC) ET CARBONATES (C) A DES TAUX DE SUBSTITUTION DE 30% ET 100%.....	116
TABLEAU 21 : VALEURS DES PENTES ($\pm 0.01\%$) POUR LES DIFFERENTS TRAJETS DES ESSAIS DE LIXIVIATION NEN 7347 POUR TOUS LES ECHANTILLONS CONFECTIONNES A PARTIR DE GRANULATS RECYCLES SR_PV72 ET SR_QI68 NON CARBONATES (NC) ET CARBONATES (C) A DES TAUX DE SUBSTITUTION DE 30% ET 100%.....	118

Liste des Illustrations

TABLEAU 22 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION POUR LES ECHANTILLONS DE MORTIER A BASE DE GRANULATS RECYCLES A BASE DE GRANULATS RECYCLES SR_QI68 NON CARBONATES (NC) ET CARBONATES (C) A DES TAUX DE SUBSTITUTION DE 30% ET 100%	119
TABLEAU 23 : DIFFERENTES VALEURS DES PENTES (± 0.01) DES TRAJETS SUIVANT LES COURBES DE LIXIVIATION CUMULEES ARITHMETIQUES EN FONCTION DU TEMPS (NEN 7345) POUR LES ECHANTILLONS DE MORTIERS A BASE DE GRANULATS RECYCLES SR_PV72 ET SR_QI68 NON CARBONATES (NC) ET CARBONATES (C) A DES TAUX DE SUBSTITUTION DE 30% ET 100%	131
TABLEAU 24 : VALEURS DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION APPARENT ET COEFFICIENT DE CORRELATION DES COURBES DES FRACTIONS CUMULEES LIXIVIEES EN FONCTION DE LA RACINE CARREE DU TEMPS POUR LES ECHANTILLONS DE MORTIERS A BASE A BASE SR_PV72 NON CARBONATES (NC) ET CARBONATES (C) A DES TAUX DE SUBSTITUTION DE 30% ET 100%	133
TABLEAU 25 : MECANISMES DE LIXIVIATION DETERMINES SELON LA NORME NEN 7345 ; DISS=DISSOLUTION, DIFF=DIFFUSION POUR LES DIFFERENTS ECHANTILLONS DE MORTIER A BASE DE GRANULATS RECYCLES SR_PV72 ET SR_QI68 NON CARBONATES (NC) ET CARBONATES (C) A DES TAUX DE SUBSTITUTION DE 30% ET 100% ..	134
TABLEAU 26: VALEURS DES DIFFERENTS COEFFICIENTS DE DIFFUSION EFFECTIFS (M^2/s) POUR LE Cr (+6) SELON NEN 7345	135
TABLEAU 27 : VALEURS DES DIFFERENTES PENTES (± 0.02) DES COURBES DE LIXIVIATION ARITHMETIQUE POUR CHAQUE TRAJET DE L'ESSAI DE LIXIVIATION POUR LES ECHANTILLONS DE MORTIER A BASE DE GRANULATS RECYCLES SR_PV72 ET SR_QI68 NON-CARBONATES (NC) ET CARBONATES (C) A DES TAUX DE SUBSTITUTION 30% ET 100%	137
TABLEAU 28 : DIFFERENTES VALEURS DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION EFFECTIFS POUR LES ECHANTILLONS DE MORTIER A BASE DE GRANULATS RECYCLES SR_PV72 ET SR_QI68 NON-CARBONATES (NC) ET CARBONATES (C) A DES TAUX DE SUBSTITUTION 30% ET 100%	139
TABLEAU 29: PARAMETRES DU MODELE DE COTE (1987) [72] OBTENUS POUR LE RELARGAGE DU Cr (+6) POUR LES ECHANTILLONS DE MORTIER A BASE DE GRANULATS RECYCLES SR_QI68 NON-CARBONATES (NC) ET CARBONATES (C) A DES TAUX DE SUBSTITUTION 30% ET 100%	144
TABLEAU 30 : PARAMETRES DU MODELE DE COTE (1987) [72] OBTENUS POUR LE RELARGAGE DU Cr (+6) POUR LES ECHANTILLONS DE MORTIER A BASE DE GRANULATS RECYCLES SR_PV72 NON-CARBONATES (NC) ET CARBONATES (C) A DES TAUX DE SUBSTITUTION 30% ET 100%	144
TABLEAU 31 : VALEURS DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION APPARENTS	145
TABLEAU 32 : VALEURS DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION APPARENTS	145

Liste des Illustrations

TABLEAU 33 : PARAMETRES DU MODELE DE COTE ET AL (1987) [72] OBTENUS POUR LE RELARGAGE DU Cr (+6) POUR LES ECHANTILLONS DE MORTIER A BASE DE GRANULATS RECYCLES SR_PV72 NON-CARBONATES (NC) ET CARBONATES (C) A DES TAUX DE SUBSTITUTION DE 30% ET 100%	147
TABLEAU 34 : PARAMETRES DU MODELE DE COTE ET AL (1987) [72] OBTENUS POUR LE RELARGAGE DU Cr (+6) POUR LES ECHANTILLONS DE MORTIER A BASE DE GRANULATS RECYCLES SR_QI68 NON-CARBONATES (NC) ET CARBONATES (C) A DES TAUX DE SUBSTITUTION 30% ET 100%.....	147
TABLEAU 35 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION APPARENT ET EFFECTIF, CALCULES RESPECTIVEMENT SELON LA METHODE DE LA MODELISATION (COTE & AL) [72] ET DE LA NORME NEN 7345 & NEN 7347	148
TABLEAU 36 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION APPARENT ET EFFECTIF, CALCULES RESPECTIVEMENT SELON LA METHODE DE LA MODELISATION (COTE & AL) [72] ET DE LA NORME NEN 7345 & NEN 7347	149
TABLEAU 37 : TABLEAU RECAPITULATIF DES DIFFERENTES VALEURS DE PICS	156
TABLEAU 38: PARAMETRES DES MAILLES	157
TABLEAU 39 : PARAMETRES DE MAILLE POUR LES STRUCTURES ETTRINGITE, BENTORITE ET CR-ETTRINGITE SELON LES FICHES PDF RESPECTIVEMENT #41-1451, #33-0248 ET #41-0218, AINSI QUE LES DIFFERENTES VALEURS APRES CALCUL DU FIT POUR LES DIFFERENTS DFFRACTOGRAMMES	160
TABLEAU 40 : CRITERES DE MISE EN DECHARGE DE DECHETS CONTENANT DU CHROME SELON LA DIRECTIVE 1999/31/CE, DECISION DE 2003/33/CE	162
TABLEAU 41 : VALEURS DE PH ET APPARENCE SURFACIQUE A LA FIN DES ESSAIS DE LIXIVIATION	165

Liste des Symboles et notations

Liste des symboles et notations utilisées

Symboles	Définition	Dimension
A	Surface géométrique de l'échantillon	m ²
a_i	Activité thermodynamique d'une espèce	mol/l
C _{0,i}	Concentration du constituant initiale	mg/l
C _{sat}	Concentration à la saturation de l'espèce dans la solution interstitielle	mg/l
C _H	Concentration de l'acide de la solution lixivante	mol H ⁺ /l
D _{a,i}	Coefficient de diffusion apparent	m ² /s
D _{e,i}	Coefficient de diffusion effectif	m ² /s
E _i	Lixiviation mesurée par intervalle de temps	mg/m ²
E _i [*]	Lixiviation cumulée mesurée	mg/m ²
f _{mo,i}	Fraction mobile de l'espèce i	
F.C. L	Fractions cumulées lixiviées	%
K _s	Constante d'équilibre d'une espèce solide	
k ₁	Paramètre de la modélisation cinétique de dissolution	
k ₂	Paramètre de la modélisation cinétique de dissolution	
k ₃	Paramètre de la modélisation cinétique de diffusion	
k ₄	Paramètre de la modélisation cinétique de réaction chimique	
k _{sp}	Coefficient de solubilité	
J	Flux de la matière diffusée	kg/m ² . s
L/S	Rapport Liquide/solide	l/kg

Liste des Symboles et notations

$M_0(t)$	Masse de l'espèce diffusante initiale totale	mg/kg
$M_i(t)$	Masse cumulée lixiviée	mg/kg
Q	Produit d'activité d'une espèce solide	
r_c	Pente des courbes linéaires	
p	Porosité ouverte d'une matrice	
pH	Potentiel hydrogène	
pk	Potentiel acide	
S	Surface de l'échantillon	m ²
S_o	Quantité de l'espèce sous forme solide dans la matrice	mg/kg
S_i	Quantité de l'espèce i dans le solide (immobile)	m/l
r_c	Pente de courbe	
t	Temps de lixiviation	
T	Tortuosité des pores	
v	Vecteur vitesse du fluide	
V	Volume de lixiviat	L ³
ρ	Masse volumique	kg/m ³
β	Capacité de neutralisation acide du matériau	
γ_i	Coefficient d'activité de l'espèce i	
τ	Constrictivité des pores	
μ	Conductivité électrique	dS/m
Ψ	Potentiel électrique	V

Introduction Générale

Le béton est le premier matériau de construction dans le monde avec une production annuelle mondiale de plus de 6 milliards de mètres cubes soit un mètre cube de béton pour chaque habitant de la planète. L'utilisation très répandue du béton est due au faible coût de production du ciment et la facilité de mise en œuvre sur chantier. En parallèle, la France produit chaque année environ 260 millions de tonnes de déchets du BTP, avec un volume de déchets de béton correspondant à environ 20 millions de tonnes, dont 80 % finissent en matériaux pour l'industrie routière.

Les bétons de déconstruction, qui datent des années 60 et 70, peuvent avoir été produits avec des ciments contenant des quantités plus ou moins importantes de substances nocives pour l'être humain et l'environnement dont le chrome hexavalent. Le contrôle de la teneur en chrome hexavalent, métal lourd en traces, dans le ciment, a été mis en place suite à l'enregistrement de plusieurs cas d'eczéma de personnes ayant été en contact permanent avec le ciment. Le contrôle est en effet mis en place par la directive 2003/CE/53, et limite la teneur en chrome hexavalent à 2 mg par kg de ciment sec. La directive mise en vigueur récemment, ne concerne pas les matériaux issus de la déconstruction. Les anciens bétons peuvent contenir d'importantes teneurs en chrome hexavalent.

Les produits de construction ont un cycle de vie comprenant la production, la mise en place, l'utilisation ainsi que la déconstruction, et potentiellement leur recyclage. Durant leur cycle de vie, les matériaux peuvent subir plusieurs phénomènes de dégradation tels que les attaques extérieures par les eaux de pluie, la lixiviation mais aussi la carbonatation. Les mêmes phénomènes peuvent avoir lieu aussi durant la déconstruction et la mise en décharge de ces matériaux. Ainsi, les bétons de déconstruction, après une vie d'utilisation et potentiellement une exposition aux phénomènes de carbonatation et lixiviation, peuvent subir les mêmes mécanismes lors de la mise en décharge.

Les produits de construction peuvent alors être considérés, à la fin de leur cycle de vie, comme déchets mais aussi potentiellement comme nouveaux produits de construction en génie civil.

Ce travail de thèse vient se placer dans les deux cas de figure, afin d'étudier la faisabilité du recyclage de ces matériaux, qui peuvent contenir du chrome hexavalent dans la matrice cimentaire, mais aussi qui ont subi des phénomènes de dégradation, notamment de la carbonatation. On étudie alors cette faisabilité sur des échantillons de bétons de

Introduction Générale

déconstruction bruts, et donc granulaires, mais aussi sur des produits de construction à base de ces granulats, carbonatés et non-carbonatés, à l'état granulaire et monolithique.

Pour la réalisation de nos essais expérimentaux, on utilise des matériaux issus de deux sites différents, que l'on prépare au laboratoire et auxquels on fait subir aussi de la carbonatation accélérée. D'un point de vue environnemental, l'étude de la faisabilité du recyclage se fait selon un protocole expérimental basé sur des essais de lixiviation réalisés sur des échantillons granulaires et monolithiques. Ainsi, les objectifs de ce travail expérimental sont :

- D'étudier le relargage du chrome hexavalent des matrices cimentaires de bétons de déconstruction ayant subi ou pas de la carbonatation tout au long de leur cycle de vie ;
- De vérifier la faisabilité du recyclage de granulats de bétons de déconstruction qui peuvent contenir du chrome hexavalent.

Ainsi, le travail de thèse s'organise autour de trois parties :

- Nous proposons d'abord d'établir un état des connaissances générales, ayant une relation avec les processus de dégradation de la matrice cimentaire soumise à des essais de lixiviation. Cette partie bibliographique est fortement confortée par les deux premières annexes. Nous présentons également les différents essais de lixiviation utilisés dans plusieurs études antérieures et montrons notre choix selon quelques critères que nous présentons en parallèle.
- Par la suite, dans le second chapitre, nous présentons les différents matériaux utilisés dans la campagne expérimentale, mais aussi les méthodes de caractérisation physico-chimique ainsi que la mise en place des essais de lixiviation.
- La présentation des résultats expérimentaux est établie sur deux chapitres. Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux qui ont conduit à la validation du protocole expérimental : Matériaux – Confection & Validation. Le quatrième chapitre traite du cœur du sujet : les résultats expérimentaux concernant le relargage du chrome hexavalent des matrices cimentaires des mortiers à base de granulats recyclés.

Introduction Générale

Le schéma d'étude de la page suivante reprend ces différentes étapes :

Objectif : Etude du relargage du chrome hexavalent de la matrice cimentaire des bétons de déconstruction : faisabilité du recyclage

I. Recueil bibliographique :

- Propriétés physico-chimiques de la matrice cimentaire
- Mécanismes de relargage des métaux lourds de la matrice cimentaire
- Essais de lixiviation sur matériaux de construction & méthodologie

II. Matériaux & Méthodes :
Caractérisation des matériaux
et confection des échantillons

III. Validation du protocole
expérimental

IV. Application du protocole expérimental aux échantillons de mortiers à base de granulats recyclés : Essai de lixiviation sur échantillons monolithique et échantillons granulaires

V. Résultats des essais de la campagne expérimentale :

- Identification des mécanismes de relargage & calcul des coefficients de diffusion apparent et effectif via différentes méthodes d'interprétation des résultats de lixiviation
→ Nouvelle base de données pour les matériaux à base de granulats recyclés
- Etude de l'influence des conditions d'essais sur le relargage
- Etude de la rétention du Cr (6+) dans la matrice cimentaire

Premier Chapitre Etat des connaissances

« La connaissance s'acquiert par l'expérience, tout le reste n'est que de l'information. » Albert EINSTEIN

La durée de vie d'un ouvrage en béton dépend fortement de sa résistance aux attaques extérieures et donc de sa durabilité environnementale. La dégradation des ouvrages de génie civil est fortement liée à la composition du ciment utilisé. Ainsi, elle est aussi liée aux différents phénomènes physico-chimiques qui peuvent avoir lieu entre le ciment, représentant une barrière entre les agents dégradants, et l'environnement, tout au long du cycle de vie d'un ouvrage. Cette barrière cimentaire peut être dans certains cas en contact permanent avec les eaux de ruissellement ou les eaux de pluie et est donc sujette à des gradients de concentration ; on parle alors de phénomène de lixiviation. Le scénario le plus néfaste pour les ouvrages correspond au contact avec des eaux déionisées constamment renouvelées.

L'évaluation de l'impact environnemental des produits de construction et aussi des déchets de déconstruction induit principalement l'étude de leurs comportements au contact avec une solution lixivante (pH neutre ou acide), et donc de celle du relargage des éléments potentiellement toxiques. Plusieurs auteurs [1-6] ont cherché à étudier le comportement à la lixiviation des granulats recyclés par des essais de lixiviation au laboratoire en utilisant des granulats recyclés d'origines diverses.

Afin de pouvoir étudier le comportement des granulats recyclés, contenant potentiellement des métaux lourds dans leurs matrices cimentaires, il faudrait tout d'abord connaître la composition initiale de ces granulats, le comportement de la matrice cimentaire face à ce phénomène et les différents mécanismes en jeu, spécifiques à ces matériaux.

Comme préalable à l'étude de la lixiviation, une étude bibliographique est consacrée aux matériaux cimentaires, à la présence des métaux lourds dans une matrice cimentaire ordinaire et aux différents phénomènes physico-chimiques qui peuvent s'y produire.

Dans la seconde partie de ce chapitre, on dresse l'inventaire des différentes réglementations concernant les produits de construction, les déchets du BTP mais aussi les différentes normes des essais de lixiviation au laboratoire.

1 Les matériaux cimentaires

« Il a révélé les causes, il a établi les règles, il a créé l'art. » Le Baron Louis
Jacques Thénard sur Louis VICAT

Cette première partie du manuscrit est consacrée à la présentation des matériaux cimentaires, La chimie des ciments joue un rôle important dans notre étude, car elle constitue la base de la compréhension des différents mécanismes qu'on va évoquer par la suite, plus spécifiquement la dégradation de la matrice cimentaire et la présence des métaux lourds au sein de la matrice cimentaire. Ainsi, on retrouve principalement dans cette partie, une présentation du ciment Portland ordinaire, les métaux lourds dans la matrice cimentaire et leur incorporation de l'étape de clinkérisation à celle d'hydratation et les différents modes de transport lors des processus de dégradation.

1.1 Le ciment Portland ordinaire

Le Français Louis Vicat, découvre en 1817 les principes chimiques des ciments par le biais de la théorie de l'hydraulicité et définit les règles de fabrication du ciment hydraulique. Il est considéré comme l'inventeur du ciment moderne, mais il publie ses travaux sans prendre de brevets. C'est en 1824 que l'Ecossois Joseph Aspdin fait breveter le ciment "Portland", obtenu à partir d'un procédé de calcination combinant la cuisson de calcaire et d'argile dans des fours alimentés au charbon.

Le ciment Portland ordinaire est le produit que l'on obtient en réduisant en poudre le clinker auquel on ajoute diverses formes de sulfate de calcium (gypse/plâtre), du calcaire ainsi que divers produits d'addition au choix du fabricant.

Les principales phases minéralogiques présentes dans les ciments Portland anhydres sont [7-11] :

- L'alite (forme impure de silicate tricalcique : Ca_3SiO_5 , noté C_3S),
- La bélite (forme impure de silicate dicalcique : Ca_2SiO_4 , noté C_2S),

Les matériaux cimentaires

- Les aluminates tricalciques ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, noté C_3A),
- Les alumino-ferrites calciques ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$, noté C_4AF),
- Le gypse ($\text{C}\bar{\text{S}}$)
- La chaux libre (CaO notée C).

La pâte de ciment, obtenue après contact avec l'eau, est initialement une suspension des grains de ciment dans l'eau, dans laquelle on observe la formation d'hydrates au cours de ce qu'on appelle l'étape d'*hydratation*. Il se forme alors un corps poreux composé de phases solides et de vides. Ces vides sont en majorité remplis d'eau ; de l'eau qui provient de l'eau de gâchage ou de l'extérieur et qui va former ce qu'on appelle la *solution interstitielle*. L'eau des pores est en parfait équilibre avec la phase solide.

Les réactions d'hydratation conduisent à la formation des différents hydrates. L'hydratation de l'alite (C_3S) est très importante du fait que son produit d'hydratation est à l'origine d'une grande partie des propriétés développées par la suite par la pâte cimentaire. Ces produits d'hydratation sont la portlandite ou chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ notée CH , qui se trouve sous la forme de fines plaquettes hexagonales, et les silicates de calcium hydratés, plus connus sous le nom de gels C-S-H . En parallèle, la bélite (C_2S) subit des réactions d'hydratation plus lentes et donne naissance aux mêmes produits d'hydratation. Les gels CSH qui se présentent sous la forme de fibres composées de lamelles enroulées sur elles-mêmes, constituent la structure de base des produits cimentaires. Ils confèrent à ces derniers leur résistance et sont responsables de la prise. Ces propriétés ont non seulement pour conséquence la cohésion de la matrice cimentaire mais aussi à des échelles plus fines :

- L'enchevêtrement des cristaux formés ;
- L'existence des ponts de matières solides (cristallines) ou liquide (eau de constitution) ;
- Le développement de forces superficielles (liaison hydrogène ou de Van der Waals).

D'autres produits d'hydratation jouent aussi un rôle dans la cohésion des produits cimentaires mais à faible degré, notamment les produits d'hydratation des aluminates comme l'ettringite (AFt) et les monosulfoaluminates (AFm). Les proportions des différents produits d'hydratation dépendent de la composition chimique du liant. Par exemple, on retrouve dans une pâte cimentaire à base de ciment Portland ordinaire les proportions massiques suivantes (Tableau 1) :

Tableau 1: Composition chimique principale de ciment

Composants	C-S-H	CH	AFm / AFt	Pores	Composants solubles
% massiques	40-50	20-25	10-20	10-20	0-5

On considère que la résistance mécanique est fortement liée à la présence de l'eau dans la matrice cimentaire qui joue un rôle important dans la cohésion des C-S-H. On présente dans ce qui suit les différents états de l'eau présente dans une pâte de ciment durcie.

1.1.1 Etat de l'eau dans une pâte cimentaire durcie

La pâte de ciment durcie obtenue après processus d'hydratation est en parfait équilibre chimique au cours du temps, du fait de la présence d'une solution interstitielle saturant le réseau de pores. Cette solution maintient l'équilibre qui a pour conséquence l'évolution du réseau poreux, influençant donc les caractéristiques du transport diffusif de la matrice cimentaire. L'eau présente dans les matériaux cimentaires intervient donc à différents niveaux. Elle peut être dans un état fluide dans le réseau capillaire poreux, ou se trouver à la surface des feuillettes des CSH ou encore faire partie de leur composition chimique. Pour cette raison, on peut distinguer trois types d'eau présente dans la matrice cimentaire d'une pâte durcie⁹⁻¹¹.

1.1.1.1 L'eau capillaire / libre

L'eau capillaire, évaporable par séchage à 105°C, se trouve dans les pores capillaires, au-delà des couches d'eau adsorbées. Ces pores résultent principalement de l'eau présente entre les grains de ciment, qui est consommée au fur et à mesure du processus d'hydratation. Cette eau n'est pas soumise aux effets de surface du solide.

1.1.1.2 L'eau adsorbée

Contrairement à l'eau capillaire, cette eau est soumise aux effets de surface des solides. En effet, elle peut être adsorbée physiquement et être alors soumise aux forces de type Van der Waals, ou chimiquement et donc des électrons sont mis en commun entre l'eau et la surface solide. Dans ce cas, la structure de la molécule d'eau est modifiée par rupture de la liaison covalente O-H.

1.1.1.3 L'eau chimiquement liée

Faisant partie intégrante de la composition des gels CSH, cette dernière forme d'eau est liée chimiquement lors des réactions d'hydratation. Au sein même des CSH, l'eau est présente sous trois occurrences différentes, schématisées dans la Figure 1.

- L'eau hydroxyle (groupement OH) : liée aux atomes Si et Ca à la surface des feuillets
- L'eau interfoliaire (ou interfeuille) : liée aux feuillets par des groupements hydroxyles. Elle intervient alors dans la cohésion de la lamelle.
- L'eau inter-lamellaire : fixée sur la surface des lamelles par un hydroxyle, ou liée à d'autres molécules d'eau.

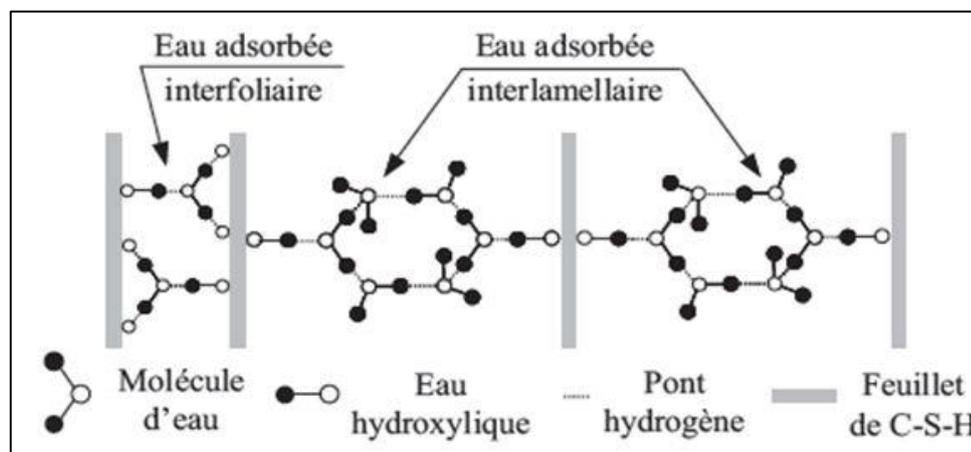


Figure 1 : Etat de l'eau dans les CSH [12]

L'eau joue un rôle essentiel dans le comportement mécanique de la pâte cimentaire ainsi que pour les propriétés de transport qui y ont lieu, notamment la diffusion. En effet, en ce qui concerne la durabilité, l'eau, sous ses différentes formes, permet la migration et la diffusion des agents agressifs provenant de l'extérieur ou de l'intérieur du matériau à travers l'espace poreux [13].

1.1.2 Composition de la solution interstitielle

La solution d'hydratation est rapidement saturée juste après le gâchage. Afin de déterminer sa composition chimique, il existe deux méthodes qui dépendent de l'état d'avancement de l'hydratation.

- Au début de l'hydratation : une filtration ou une centrifugation peuvent être réalisées.

- A un état très avancé de l'hydratation: extraction de la solution interstitielle au moyen de l'application d'une très haute pression [14-16]

La composition de cette solution dépend fortement du type de ciment utilisé lors de la formulation des bétons, mais aussi des conditions d'exposition comme la carbonatation ou la pénétration des sels de déverglaçage qui peuvent la changer.

On va s'intéresser à la composition de la solution interstitielle d'une pâte cimentaire à base de CEM I ; le CEM I sera utilisé dans la campagne expérimentale de l'étude.

Lorsque la matrice cimentaire est attaquée par une eau déminéralisée faiblement chargée, des gradients de concentration apparaissent entre la surface du matériau et son cœur.

La composition de la solution interstitielle caractérisée par une force ionique importante à cause de la présence de nombreuses espèces favorise ces gradients [17].

Les hydrates formés lors du processus d'hydratation jouent un rôle important dans la composition de la solution interstitielle ; cette solution maintient son équilibre avec la phase solide tout au long du cycle de vie du matériau cimentaire.

Au début de l'hydratation, on peut avoir une forte concentration en ions calcium qui diminue au fur et à mesure de la précipitation du produit d'hydratation, la portlandite. Contrairement à la concentration des sulfates, qui ne cesse d'augmenter jusqu'à sept jours d'hydratation, une augmentation de la concentration des phases monosulfoaluminates au détriment de l'ettringite est observée. Les alcalins, Na^+ et K^+ , présents au tout début des réactions d'hydratation, sont relargués lors de la dissolution des phases anhydres (alite et bélite) et se maintiennent à une concentration à peu près constante [14].

Une pâte cimentaire hydratée à base de ciment Portland ne voit pas la composition de sa solution interstitielle évoluer après pratiquement six mois d'hydratation et se caractérise par une forte concentration en alcalins, de l'ordre de 100 à 300 mmol/l, d'où un pH basique élevé (entre 12,5 et 13,5) [18-19].

Plusieurs auteurs [20,21] ont essayé d'établir la relation entre la concentration totale des ions calcium dans la solution interstitielle en fonction de la concentration en ions OH^- disponibles aussi dans la solution poreuse. L'ensemble des résultats a été résumé par *A. Moragues & al* (1987) [21] qui ont conclu que l'évolution de la concentration en ions calcium en fonction de

la concentration en ions OH^- suit la courbe établie par *Frattini & al (1949, 1951)* [21], donnée dans la Figure 2 suivante (courbe A), et ceci uniquement en absence d'ions $(\text{SO}_4)^{2-}$ où l'on peut observer la précipitation de $\text{Ca}(\text{OH})_2^0$. La courbe B représente le cas contraire, en présence d'ions $(\text{SO}_4)^{2-}$, où l'on peut observer une précipitation de CaSO_4 jusqu'à une concentration en $[\text{OH}^-]=0.09 \text{ mol/L}$. Il a été généralement conclu que la concentration des ions hydroxyles OH^- varie dans un béton ordinaire entre 0.1 M et 0.9 M, avec une présence importante d'alcalins tels que NaOH et KOH lui donnant une forte basicité.

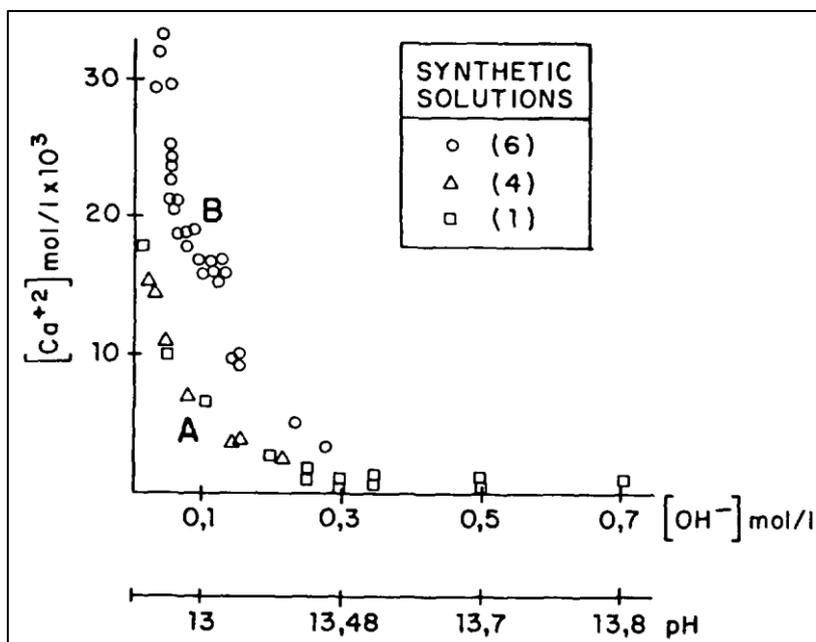


Figure 2: Concentration des ions calcium en fonction de l' OH^- dans la solution interstitielle [21]

1.1.3 Le réseau poreux : description multi-échelle

Un milieu poreux est généralement défini comme étant un milieu solide contenant des pores ; les pores sont des espaces vides, dispersés de manière plus ou moins homogènes au sein de la matrice, pouvant être interconnectés ou séparés. Ces espaces, dont les formes et les dimensions sont d'une grande diversité, constituent ainsi un réseau poreux, ce qui offre un grand nombre de possibilités pour le cheminement d'un fluide, lors des phénomènes de dégradation des matrices cimentaires.

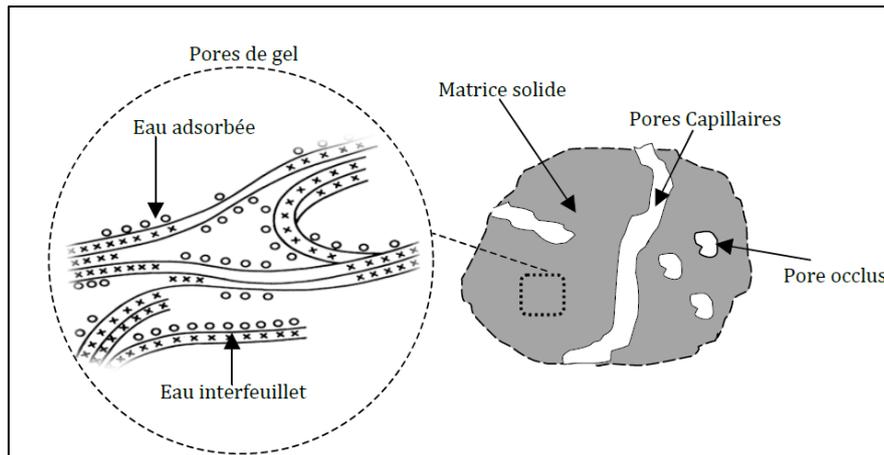


Figure 3 : Caractérisation multi-échelle d'un matériau cimentaire [22]

La matrice cimentaire est obligatoirement *poreuse* du fait que la quantité stœchiométrique d'eau nécessaire à l'hydratation complète de ces composants anhydres est toujours inférieure à la quantité d'eau introduite lors des formulations des pâtes cimentaires, mortiers ou bétons pour des raisons de mise en œuvre. On va alors retrouver nécessairement une phase aqueuse et une phase gazeuse après évaporation d'une certaine quantité d'eau [23,24]. Ces pores peuvent varier de la nano-porosité à la macroporosité [24] et peuvent être classés en différentes familles selon leurs dimensions comme schématisé dans la Figure 3:

- *Les cavernes/la porosité occluse* : d'une taille qui peut aller jusqu'à l'ordre du millimètre, elles sont dues à des bulles d'air occluses lors du malaxage ;
- *Les pores capillaires* : ce sont les vides entre les hydrates et les phases anhydres, ils sont généralement saturés par la solution interstitielle. La taille des pores est comprise entre 0.1 et 10 μm . Cette porosité diminue avec l'avancement des réactions d'hydratation et le rapport E/C. Elle est définie comme le rapport entre le volume des vides accessibles à l'eau et le volume apparent de la pâte de ciment. Les pores capillaires sont créés à partir du surplus d'eau qui n'a pas pu réagir avec le ciment.

La porosité accessible à l'eau est considérée comme un indicateur de durabilité, puisqu'elle conditionne tout échange avec le milieu extérieur, notamment la migration des agents agressifs au sein de la structure poreuse du béton [25]. Cette porosité peut être interconnectée par les micropores ;

- *Les pores des hydrates* : dans ce cas on parle de nano-porosité. C'est une porosité intrinsèque aux hydrates qui est peu influencée par la morphologie des gels C-S-H. Elle est constante pour une pâte complètement hydratée, quel que soit le rapport E/C.

Les matériaux cimentaires

La mesure de la taille des pores des pâtes cimentaires est généralement réalisée à l'aide des essais de porosimétrie par intrusion au mercure. Cette technique nous donne la distribution des volumes poreux en fonction des diamètres de pores.

1.1.4 Conclusion

Dans cette première partie, on a introduit les différentes caractéristiques d'un ciment Portland hydraté, essentiellement les propriétés intrinsèques (la distribution poreuse) et les états de l'eau dans une pâte de ciment. On a vu qu'il est important de prendre en compte la composition de la solution interstitielle qui joue un rôle important dans les mécanismes de transport de matière, le rapport E/C et surtout le type du ciment utilisé. Tous ces paramètres vont être au cœur des équilibres chimiques de la solution interstitielle lorsqu'elle sera sujette aux attaques externes qui peuvent causer sa dégradation, via des mécanismes physico-chimiques couplés à des processus de transport. Dans la suite du manuscrit, on va présenter d'une manière générale les mécanismes physico-chimiques qui peuvent avoir lieu au sein d'un matériau **poreux, saturé, isotrope** et **homogène**. Par la suite, on va étudier ces phénomènes au sein d'une matrice cimentaire.

Mais tout d'abord, à partir de la littérature, nous allons faire l'inventaire des différents métaux lourds qui peuvent se trouver dans les matrices cimentaires industrielles, leurs effets sur l'hydratation et leurs interactions et comportements à la lixiviation.

1.2 Les métaux lourds dans les ciments industriels

« La toxicologie des métaux n’ayant cessé de se développer au cours de ces dernières années et notamment celle des métaux de densité élevée, de nombreux auteurs ont pris l’habitude de désigner sous le nom de « métaux lourds » tous les métaux ayant une connotation toxique... Malheureusement la spécialisation forcenée dont nous sommes actuellement témoins dans le domaine scientifique risque d’entraîner une parcellisation des connaissances encore plus préjudiciable à la toxicologie qu’à d’autres disciplines ». Claude BOUDENE

Dans cette partie, on s’intéresse aux différents métaux lourds qui peuvent se trouver en traces dans le clinker d’un ciment Portland, leurs origines et leurs modes de fixation dans les matrices cimentaires lors des phénomènes d’hydratation puis on décrira le chrome dans ses deux états de valences les plus stables : le chrome trivalent et le chrome hexavalent.

1.2.1 Les métaux lourds

« Métal lourd » désigne « *tout composé d'antimoine, d'arsenic, de cadmium, de chrome hexavalent, de cuivre, de plomb, de mercure, de nickel, de sélénium, de tellure, de thallium et d'étain ainsi que ces matériaux sous forme métallique, pour autant qu'ils soient classés comme substances dangereuses* ».

« *La toxicité est la mesure de la capacité d'une substance chimique, radionucléide, molécule organique, etc. à provoquer des effets néfastes et mauvais pour la santé ou la survie chez toute forme de vie* ».

Dans ce qui suit, on décrit la présence du chrome dans la matrice cimentaire de l’étape de clinkérisation, les occurrences de présence jusqu’à l’étape d’hydratation de la matrice et donc les différents mécanismes qui interviennent lors de la rétention du chrome.

1.2.1.1 Présence du chrome au cours de la clinkérisation

Dans les ciments ordinaires, les métaux lourds qui font l’objet d’investigations sont les suivants : le mercure, le thallium, le cadmium, le plomb, l’argent, l’arsenic, le nickel, le baryum, le béryllium, le chrome, le zinc, le cuivre et le vanadium.

Les matériaux cimentaires

On distingue trois sources principales de ces métaux lourds dans les ciments industriels qui sont [17]:

- Les matières premières du cru et les combustibles fossiles (charbon ou coke de pétrole)
- Les déchets de co-incinération
- Les ajouts autres que le clinker dans les différents types de ciments (laitier de hauts fourneaux, cendres volantes...) (NF P 15-301)

Selon plusieurs études [26,27], la grande majorité des métaux provient du cru, donc des matières premières, mais aussi des ajouts traditionnels (cendres volantes d'incinération par exemple).

M. Achternbosh & al., (2003) [28] ont proposé une classification des matières premières utilisées dans le processus de clinkérisation selon leurs origines. On retrouve cette classification dans le Tableau 2 :

Tableau 2: Classement des matériaux d'incorporation des métaux lourds (M. Achternbosh & al., 2003) [28]

<i>Classe</i>	<i>Exemples de matériaux</i>
Matières premières primaires	Calcaire, marne calcaire, pierre d'argile, de sable
Combustibles réguliers	Houille, lignite, le coke de pétrole, l'huile de schiste
Combustibles secondaires	Les pneus usagés, les huiles usées, les déchets de bois, les fractions de déchets municipaux, industriels et commerciaux, déchets de papier, déchets plastiques, textiles automobiles, mélanges de papier / plastique
Matières premières secondaires	Le minerai de fer, matériaux de fer et d'acier, sable de fonderie, les cendres brûlantes du processus, les cendres volantes de charbon

Additifs	Gypse naturel, anhydrite, gypse de désulfuration des gaz, cendres volantes, schistes bitumineux, sables de fonderie
Produits intermédiaires et finaux	Ciment clinker, ciment Portland, ciment de haut fourneau
Agrégats de béton et d'additifs	Basalte, laitiers de haut fourneau, cendres volantes de charbon, sables, graviers

L'incorporation des métaux lourds dans les ciments, dépend fortement de la température de réaction en phase solide, selon les matières utilisées pour les gaz de combustion dans le foyer principal (à 1700°C) ou dans les foyers secondaires de pré-calcination (à 850°C). En effet, durant l'étape de clinkérisation, les gaz de combustion ont tendance à transporter la poussière solide qui peut contenir certains éléments volatils. Sachant que la majorité des ajouts minéraux incorporés dans la matrice cimentaire durant cette étape sont réfractaires, ils vont subir plusieurs cycles volatilisation/condensation [17]. La quantité d'air qui conditionne l'atmosphère de cuisson dans les fours (oxydante ou réductrice) joue un rôle important dans l'incorporation des métaux lourds qui peuvent être facilement influencés par ces conditions. Ce taux d'oxygène est pratiquement propre à chaque usine et produit ainsi des conditions de cuisson qui peuvent être oxydantes (la majorité des cas) ou légèrement réductrices [17].

1.2.1.2 Présence du chrome au cours de l'hydratation

Les éléments peu volatils (V, Zn, Ba, **Cr**, et Cu) sont incorporés en partie dans la phase CSH et en partie dans AFm (Co, Zn, **Cr**, Cu, Ni). Cette répartition des éléments traces peut être modifiée par diffusion avec l'âge de la pâte de ciment durcie qui augmente au cours du temps.

1.2.2 Le chrome

1.2.2.1 Généralités

Le chrome est le 21^{ème} élément le plus abondant sur la croûte terrestre avec une concentration moyenne de 100 ppm (part par million). Il peut être émis par les aérosols des éruptions volcaniques mais aussi par l'altération de plusieurs types de roches minérales comme par exemple la chromite FeCr_2O_4 ou la magnétite $(\text{Fe, Cr})_3\text{O}_4$ [26,29].

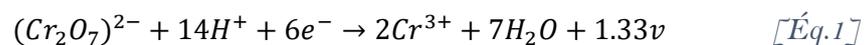
Les matériaux cimentaires

La chromite, espèce minérale du groupe des spinelles (oxydes minéraux), est reconnue pour sa forte résistance aux hautes températures et pressions avec une température de fusion avoisinant les 1900°C. Pour ces caractéristiques bien spécifiques, la chromite est devenue importante dans l'industrie de la production de briques réfractaires dans les revêtements des hauts fourneaux, ainsi que dans la métallurgie pour la production d'aciers inoxydables et d'alliages. Le chrome joue aussi un rôle important dans l'industrie chimique comme catalyseur et dans les procédés de teinture et de tannage du cuir. Cette utilisation diverse produit désormais d'importantes quantités de déchets qu'on peut trouver sous forme liquide, solide ou gazeuse. En fait, les teneurs élevées du chrome hexavalent trouvé dans l'environnement sont principalement le résultat de pollutions industrielles [26]. Les principales sources d'émissions du chrome dans l'environnement sont l'industrie de fabrication du ciment, la combustion des gaz naturels, les industries métallurgiques et les industries chimiques.

Les propriétés chimiques et toxicologiques du chrome changent selon son état de valence. Les états de valence du chrome les plus répandus sont les états 0 (chrome métal), 3 et 6.

Le chrome divalent est instable dans beaucoup de composés, il s'oxyde rapidement dans l'air en chrome trivalent. Les états de valence (+ 4 et +5) sont des états intermédiaires dans la conversion entre les états trivalent et hexavalent.

Dans les sols, il peut se trouver sous les deux formes stables : le chrome trivalent, Cr (+3) et le chrome hexavalent, Cr (+6). Le chrome, en particulier le Cr (+6), peut rester libre dans la solution contaminée quand le ciment Portland n'est pas mélangé avec un agent réducteur. La relation d'oxydo-réduction entre les états hexavalent et trivalent est décrite par l'équation 1 suivante :



Avec $E^\circ(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1.33v$: le potentiel redox ;

La différence de potentiel électrique entre les états reflète les fortes propriétés oxydantes du chrome hexavalent et le besoin substantiel en énergie pour oxyder les chromes trivalents en chromes hexavalents. La distribution des composés du chrome trivalent et du chrome hexavalent dépend du potentiel redox, du pH, de la présence de substances oxydantes ou réductrices, de la cinétique des réactions d'oxydoréduction, de la formation de complexes de Cr (+3) ou de sels de chrome(3+) insolubles, ainsi que de la concentration totale du chrome.

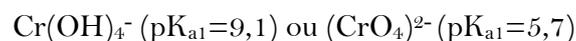
Dans l'environnement, le chrome hexavalent se présente généralement sous forme de chromate (CrO_4^{2-}) ou d'hydro-chromate (HCrO_4^-) et le chrome trivalent sous forme de polychromate $[\text{Cr}(\text{OH})_n^{(3-n)+}]$.

La réduction de Cr (+6) en Cr (+3) est plus difficile à réaliser que l'oxydation. Elle se fait par :

- Apport de chaleur
- Présence de matières organiques
- Présence de substances réductrices

❖ **Caractéristiques des composés du chrome hexavalent**

Le chrome hexavalent est plus toxique que le chrome trivalent. Une revue des processus contrôlant le comportement du chrome dans les sols ainsi que les effets que ces processus ont sur la remédiation a été effectuée par *Perkins & al (2000)* [30]. Le chrome hexavalent est très mobile dans les sols. Du fait de la nature anionique du chrome hexavalent, son association avec des surfaces du sol est limitée aux sites d'échanges chargés positivement, le nombre de ces sites diminuant avec une augmentation du pH. L'anion chromate (CrO_4^{2-}) s'adsorbe sur des surfaces d'oxydes de fer et d'aluminium à des pH acides et neutres [31]. *Rai et al. (1989)* [31] ont montré que du chromate de baryum (BaCrO_4) pouvait se former dans des sols contaminés par du chrome. Pour une valeur de pH comprise entre 1 et 9 aucun autre précipité de chrome hexavalent n'a été observé [32]. En solution, le chrome hexavalent existe sous forme d'hydro-chromate HCrO_4^- , de chromate (CrO_4^{2-}) et de dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). La proportion de chaque type d'ions en solution dépend du pH. En milieu basique et neutre, les chromates sont prépondérants. Lorsque le pH est compris entre 6 et 6,2, la concentration en hydro-chromates augmente. A très faible pH, les dichromates sont prépondérants. Ainsi, les formes stables du chrome étudié aux pH des eaux interstitielles des ciments sont :



Le cas du chrome, par rapport à d'autres métaux lourds est particulier : il peut prédominer sous forme soluble (CrO_4^{2-}) dans une eau interstitielle de ciment Portland ou sous forme de précipité insoluble $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et/ou complexe $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ dans l'eau interstitielle d'une pâte de ciment Portland-Laitier (Ciment CEM III ou CEM V), cette particularité est due à la diminution du pH et surtout à la diminution du potentiel d'oxydoréduction (*E.Moudilou, 2000*) [17].

Cet aspect a son importance dans le cadre de la stabilisation de quantités significatives (plusieurs pour cent) de chrome, puisque l'emploi de ciments riches en laitier favorisera la

stabilisation du chrome sous sa forme précipitée $\text{Cr}(\text{OH})_3$ comme l'indique la Figure 4 suivante où l'on observe bien que la forme $\text{Cr}(\text{OH})_3$ se trouve aux alentours d'un $\text{pH}=9$ qui correspond à une solution interstitielle d'un ciment de laitier des hauts fourneaux [33,34].

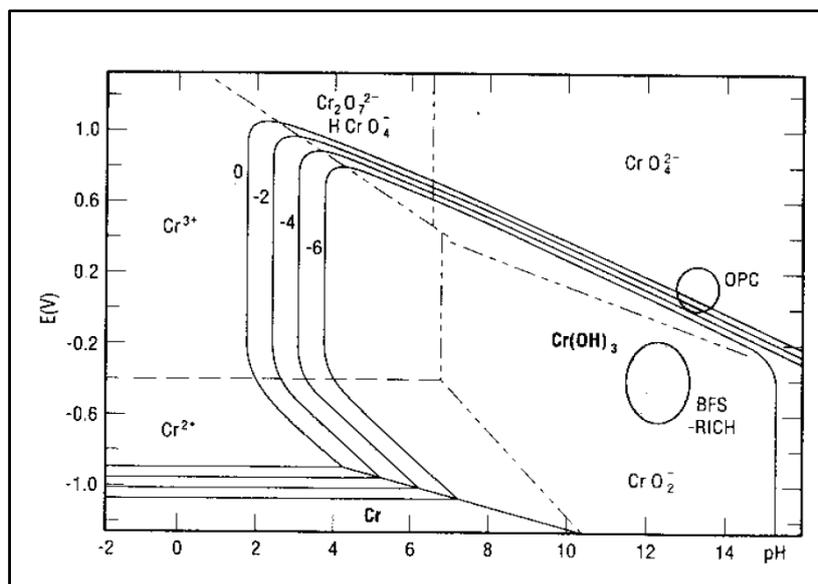


Figure 4 : Diagramme Eh-pH du chrome (III) ou (VI) à 25°C en fonction de l'eau interstitielle de ciment Portland ou de ciment Laitier (BFS= Blast Furnace Slag (Laitier de haut fourneau) [17,33]

1.2.2.2 Présence et Rétention du chrome au cours de la clinkérisation

Le chrome hexavalent n'est pas incorporé directement dans le ciment lors de la fabrication de ce dernier mais est plutôt le résultat de l'oxydation du chrome trivalent introduit déjà dans les pâtes cimentaires par les matières premières. Le Cr (+6) présent dans le ciment est en effet une résultante des conditions oxydantes dans le processus de fabrication et des températures élevées : les matières premières ne présentent pas de chrome hydrosoluble dans leur composition [35,36]. On retrouve dans le Tableau 3 suivant les quantités en (mg/kg) de chrome qui peuvent provenir de différentes sources de déchets qu'on utilise dans l'industrie cimentière soit comme combustibles ou comme ajouts.

Tableau 3 : Concentrations du chrome dans différents types de déchets [37]

		Cr (mg/kg)
Laitiers métallurgiques	Laitier des hauts fourneaux	30
	Laitier d'alliages	8000- 30000
	Laitier non-ferreux	20-300
Résidus d'incinération de déchets solides municipaux	Cendres de fond	20-3000
	Cendres volantes	100-1000
	Résidus de contrôle de la pollution de l'air (APC)	70-700
Résidus de combustion de fuels	Cendres de charbon	0.2-6000
	Cendres volantes de charbon	4-900
	Désulfuration des gaz de combustion	2-200

Ainsi, dans le ciment, on peut trouver de 1 jusqu'à 40 ppm de chrome hexavalent hydrosoluble[38]. La teneur en chrome hydrosoluble est plus élevée dans les ciments de type I que dans les ciments de type II ; la différence est due à l'utilisation des pouzzolanes dans le ciment de type II qui n'apportent pas de chrome hexavalent. Les modifications structurales liées aux taux d'incorporation de métaux, peuvent aussi avoir des effets sur les propriétés mêmes du clinker pour des teneurs en métaux supérieures à 1% (temps de prise, résistances mécaniques, broyabilité et réactivité du clinker).

1.2.2.3 Présence et Rétention du chrome au cours de l'hydratation

L'immobilisation du chrome hexavalent dans la matrice cimentaire a été le sujet de recherche de plusieurs auteurs dans le but de trouver dans quelle structure le Cr (+6) peut se figer. Le ciment est connu dans les méthodes de stabilisation/solidification des déchets à teneurs importantes en Cr (+6) et a couramment été utilisé pour la stabilisation de ce métal toxique

[39,40]. Plusieurs études ont été réalisées dans le but de comprendre le processus de fixation du Cr (+6) dans la matrice cimentaire durant la phase d'hydratation des pâtes cimentaires et ou des mortiers [16, 39-41] et il a été démontré que la fixation du chrome dépend principalement de l'état d'oxydation de ce dernier. Cet état dépend fortement du pH du milieu dans lequel il se trouve et on pourrait alors trouver du Cr(3+) ou du Cr(6+).

i. Immobilisation du Cr dans les gels CSH

Omotoso & al. (1998) [42,43] ont démontré que la majeure partie du chrome hexavalent présent dans la matrice cimentaire peut précipiter sous forme de $\text{Ca}_2\text{CrO}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. L'oxyanion CrO_4^{2-} peut former un produit amorphe ou bien il peut s'incorporer dans le système tétraédrique des silicates des gels CSH. En effet, les gels CSH peuvent avoir plusieurs sites disponibles pour la fixation des cations et/ou anions dans la pâte cimentaire. Les propriétés d'adsorption, une faible perméabilité qui peut inhiber la migration des ions présents dans la solution interstitielle ainsi que la présence des micropores font partie des paramètres qui peuvent avoir une influence directe sur la fixation du Chrome dans les gels CSH. Des recherches ont été réalisées afin de synthétiser des structures de pâtes cimentaires dopées avec du chrome hexavalent et d'étudier les changements dans les structures cristallines des différentes phases cimentaires dopées à des teneurs en chrome différentes [40]. Pour un pH inférieur à 5, les gels CSH peuvent se dissoudre complètement, induisant une augmentation importante de la concentration de la silice dans les lixiviats, ce qui peut confirmer l'hypothèse qu'une partie du Cr(6+) est confinée dans les gels CSH et explique l'augmentation de sa teneur dans les lixiviats [39].

Il a été prouvé que le Cr(+3) peut se lier avec des composants riches en calcium formant ainsi un précipité cristallin de forme $\text{Ca}_2\text{Cr}(\text{OH})_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Le degré de fixation du Cr(3+) dans les gels CSH peut effectivement dépasser les 99.96 % [41].

Il apparaît ainsi que le chrome peut se fixer dans les gels CSH par des phénomènes d'adsorption ou de précipitation dans les composants silicates ou calcium de ces gels. Il a également été prouvé que le mode d'immobilisation de ces composants peut influencer le mécanisme de lixiviation. La solubilité joue un rôle important sur la présence ou non des métaux en question dans les lixiviats.

Des recherches ont pu établir que l'ordre de la lixiviation des métaux lourds pour des valeurs de pH de 6 à 8 est le suivant : $\text{Cr}(6+) > \text{Cd}(2+) > \text{Pb}(2+) > \text{As}(5+)$ [39].

Il a aussi été déterminé selon des analyses en DRX, qu'après 28 jours d'hydratation, les pics de Portlandite se sont réduits pour laisser place à des pics d'une nouvelle structure contenant du Calcium composé avec du Cr (+6).

La réaction la plus probable qui a eu lieu entre ces deux éléments est la suivante :

$2\text{Ca}^{2+} + (\text{CrO}_4)^{2-} \rightarrow \text{Ca}_2\text{CrO}_4$, elle se produit à des pH alcalins (le cas de la solution interstitielle de la matrice cimentaire) ; avec un coefficient de solubilité $k_{sp} = 5,1 \cdot 10^{-6}$ et donc une solubilité faible. Ce composé a été identifié en utilisant la diffraction des Rayons X à 2θ à $32,3^\circ$ et $35,2^\circ$.

D'autres auteurs [44-48] ont également démontré que le Cr (+6) présent sous forme d'oxyanion $(\text{CrO}_4)^{2-}$ peut être substituer par $(\text{SiO}_4)^{4-}$.

ii. Immobilisation du Cr dans des structures d'ettringite

Récemment, *A. Vollpracht & al.(2016)* [16], ont réalisé une série d'essais de lixiviation afin de prouver l'existence d'une structure appelée chromate-ettringite qui se forme dans des échantillons dopés en Cr (+6). Les investigations ont été réalisées en DRX couplée avec des analyses NMR en Al [27] et ont conclu que des structures de chromate-monosulfoaluminate peuvent se former lors de l'hydratation des pâtes cimentaires. *A. Vollpracht & al.(2016)* [16] ont centré leur étude sur l'analyse de la solution poreuse des échantillons de pâtes cimentaires dopées à des teneurs définies en Cr (+6) réalisant ainsi des corrélations entre les résultats obtenus avec un suivi d'hydratation. Il a alors été confirmé que le Cr (+6) peut être présent dans des structures hydrates monosulfoaluminate (ettringite). *Leisinger & al (2011)* [29] ont synthétisé des composants de mono chromate et ont déduit à partir de sa solubilité que cette structure pourrait bien exister et être similaire à des structures de monosulfate.

Un peu avant, *M.A. Trezza (2007)* [46] a démontré, par des analyses DRX, l'existence de ces structures d'ettringite modifiée en présence du Cr (+6) ou du Cr (+3) : il s'agit de phénomènes de substitution du Al(3+) par du Cr (+3) ou du $(\text{CrO}_4)^{2-}$ par du $(\text{SiO}_4)^{4-}$. La similitude structurale du système de ces deux oxyanions permet cette substitution.

Le chromate commence à être fixé dans une phase solide à partir du moment où la teneur en sulfate diminue. La disparition complète du chrome et du sulfate en solution est quasi concomitante ; en particulier, le chrome est déjà entièrement fixé au moment du second pic de conductivité associé à la conversion de l'ettringite en monosulfate. Ainsi, le chromate passe en solution dès le contact avec l'eau. Il reste soluble durant plusieurs heures puis est consommé par une réaction d'hydratation à une période où la teneur en sulfate en solution diminue

également. Il pourrait donc s'agir d'une fixation du chrome dans l'ettringite. Tant qu'il reste du gypse solide, il se forme au cours de l'hydratation de l'ettringite « pure », n'intégrant pas de chromate. Lorsque tout le gypse est consommé, la teneur en sulfate diminue dans la solution, et il précipite alors une ettringite partiellement substituée au chrome. La solubilité du chromate est plus élevée que celle de l'ettringite pure [29]. La formule de cette ettringite mixte est alors : $C_3A \cdot 3Ca (SO_4, CrO_4) \cdot 32 H_2O$. Ainsi, la quantité de chrome fixé dans l'ettringite dépendra :

- De la solubilité de l'hydroxyde par rapport à celle de l'ettringite
- Du rapport Cr^{3+}/Al^{3+} ou $(CrO_4)^{2-}/(SO_4)^{2-}$ dans la solution au moment de la précipitation
- Des phénomènes d'intégration préférentielle d'une espèce plutôt qu'une autre (sulfates au lieu de chromates plus solubles) [29].

La précipitation du Cr (+3) se produit immédiatement après le mélange, sous forme de $Cr(OH)_3$, mais cette précipitation n'est pas entièrement terminée en raison de la nature amphotère du chrome. Ce comportement est également conditionné par l'état d'oxydation. En fait, le Cr (3+), un ion légèrement amphotère, est facilement précipité sous forme de $Cr(OH)_3$ dans un milieu alcalin contrairement au Cr (+6) [29,41,42,49].

1.2.2.4 Conclusions

A partir de la revue bibliographique concernant la fixation du chrome dans ses deux états dans la matrice cimentaire, on pourrait dresser les conclusions suivantes qui vont être utiles pour la suite de notre étude :

- Les chromates $(CrO_4)^{2-}$, la forme la plus fréquente de Cr (+6) en solution, sont relativement solubles à toutes les valeurs de pH. Cependant, avec le temps, de plus en plus, le $Cr(OH)_3$ est résorbé et substitué par l'Al octaédrique dans des phases aluminates. Cela explique la présence de chrome dans les phases d'aluminate de calcium. *G. Laforest et al. (2005)* [50]. Le chrome peut être remplacé par Al dans la plupart des phases aluminate de calcium hydraté telle que par exemple dans la formule d'hydrogrenat suivante : $3CaO \cdot (Al_2O_3/Cr_2O_3) \cdot 6H_2O$.
- La capacité des matrices de ciment à immobiliser les déchets contenant du Cr dépend de l'état d'oxydation du métal. Cr (+3) est l'espèce qui est la plus efficacement incorporée dans les phases solides, ce qui donne de faibles taux de Cr dans le liquide des pores de ciments. Le Cr (+6) n'est pas facilement incorporé dans des phases

hydratées de ciment, raison pour laquelle les liquides des pores de ciments dopés en Cr (+6) contiennent des niveaux élevés de Cr.

- D'autres complexes Ca-Cr peuvent être également obtenus tels que du $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{CrO}_4$ ou $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Cr}_2\text{O}_{15}$. Ces complexes ont été obtenus principalement lors de traitements de sols ou de sédiments avec la technique de Solidification/Stabilisation.
- Les $(\text{CrO}_4)^{2-}$ de l'ettringite mixte peuvent repasser en solution lorsque cette phase se dissout, notamment sous l'action de variations de pH (<12 et > 13). La quantité de chrome lixivié est fonction de sa teneur dans l'ettringite, puisque sa dissolution est dite non congruente : le rapport $(\text{CrO}_4)^{2-}/(\text{SO}_4)^{2-}$ dans le solide diminue lors de la dissolution de l'ettringite. L'inverse est constaté quand il s'agit d'une réintégration des sulfates et des chromates dans l'ettringite, à partir du lixiviat.

Les ciments industriels que nous étudions ont des concentrations métalliques variant entre 20 et 300 mg/kg environ. Cependant, les synthèses de **clinkers de laboratoires dopés** à des teneurs métalliques plus importantes (1000-2000 mg /kg) peuvent sûrement, dans certains cas, entraîner **une répartition très différente de celle des clinkers industriels et par conséquent avoir des comportements à la lixiviation très différents.**

L'état des lieux réalisé sur les matrices cimentaires et sur les métaux lourds qu'elles peuvent contenir, nous conduit à l'étude des différents mécanismes physico-chimiques qui interviennent lors de la dégradation de la matrice cimentaire et du relargage de ces métaux lourds. La partie suivante porte ainsi sur l'étude de ces différents processus dont la compréhension est nécessaire dans les investigations menées dans notre étude.

1.3 Mécanismes physico-chimiques

Dans cette partie, on présente les différents phénomènes réactionnels qui peuvent être rencontrés au sein d'un matériau à base d'une matrice cimentaire ; tout en considérant que ce dernier est un système composé d'une phase solide et d'une phase aqueuse et que ces deux phases sont en équilibre jusqu'à ce qu'elles soient perturbées par un agent externe.

Cet équilibre, dans des conditions de température et de pression définies, se caractérise pour les phases solides par **les lois d'action de masse** qui peuvent définir des relations non-linéaires entre les ions qui les composent. Lorsque la phase solide rentre dans un déséquilibre thermodynamique dû à une perturbation quelconque, le passage vers le nouvel état d'équilibre se traduit toujours par des phénomènes de dissolution ou de précipitation des phases solides lorsque, notamment, la phase aqueuse est **sous-saturée** ou **sursaturée** vis-à-vis de cette phase solide. Dans nombre de cas où les systèmes sont composés de plusieurs phases solides, les phénomènes de dissolution d'une espèce et de précipitation d'une autre peuvent avoir lieu simultanément. Dans ce qui suit, on présente en détail ces différents processus qu'on va pouvoir utiliser et transposer par la suite dans le cas d'une matrice cimentaire et étudier les différentes formes de transport qui peuvent avoir lieu.

1.3.1 Phénomènes physico-chimiques

A la suite d'une modification des conditions thermodynamiques par exemple ou d'un échange de matière, un système peut rentrer dans un état de déséquilibre qu'il aura tendance à quitter pour retourner à son état d'équilibre initial. Ce retour à l'état d'équilibre initial se traduit généralement par différentes réactions qui, dans notre cas d'étude, sont ***la dissolution, la précipitation*** ou ***la complexation***.

1.3.1.1 Les réactions de dissolution/précipitation

La solution aqueuse d'un système peut être considérée soit sursaturée ou bien, inversement, sous-saturée. Le premier cas est traduit par un produit d'activité des ions présents dans la phase aqueuse inférieur à la constante d'équilibre, et dans ce cas les ions en excès dans la solution vont provoquer *la précipitation* de l'espèce solide. Le second cas, inversement au premier, est traduit par un produit d'activité supérieur à la constante d'équilibre, et donc un déficit dans la solution aqueuse qui, par compensation, va engendrer *la dissolution* de la phase solide.

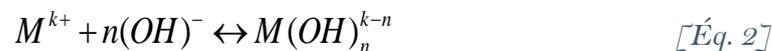
On désigne par *indice de saturation* le rapport entre le produit d'activité d'une espèce solide et sa constante d'équilibre. Il est représenté par : $\log \frac{Q}{K_s}$ où K_s représente le produit de solubilité du minéral considéré (à une température définie). Lorsqu'une réaction a lieu dans le sens direct :

- $Q = K_s$: l'équilibre est atteint et la réaction n'évolue plus ;
- $Q > K_s$: la solution est alors *sursaturée*, elle n'est donc plus en équilibre. Pour revenir à l'équilibre, elle tend à **précipiter** ces phases ;
- $Q < K_s$: la solution est sous-saturée, elle tend à atteindre l'équilibre via la dissolution totale ou partielle de ces espèces.

La précipitation a généralement lieu lentement car c'est un processus qui demande une énergie importante.

1.3.1.2 Les réactions de complexation

D'une manière générale, un ion dans une solution peut s'assembler ou se combiner avec ce qu'on appelle *un ligand*. Dans le cas d'un cation, le ligand pourrait être par exemple l'ion OH^- . L'équation bilan d'une réaction de complexation d'un cation M peut s'écrire sous la forme :



Où k est la valence du cation M, et k-n la valence de l'espèce complexe $M(\text{L})_n$.

Par exemple pour l'ion Ca^{2+} ; les formes complexes sont les suivantes : CaOH^+ et $\text{Ca}(\text{OH})_2^0$. Ces équations bilan (équation 2) sont généralement associées à une constante d'équilibre. La proportion relative des espèces complexes par rapport à l'espèce principale varie selon la composition de la solution ainsi que de son pH. On cite par exemple l'aluminium, l'ion Al^{3+} est prédominant en milieu très acide, alors que l'ion $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ prédomine en milieu basique comme on peut le voir dans la Figure 5 ci-dessous.

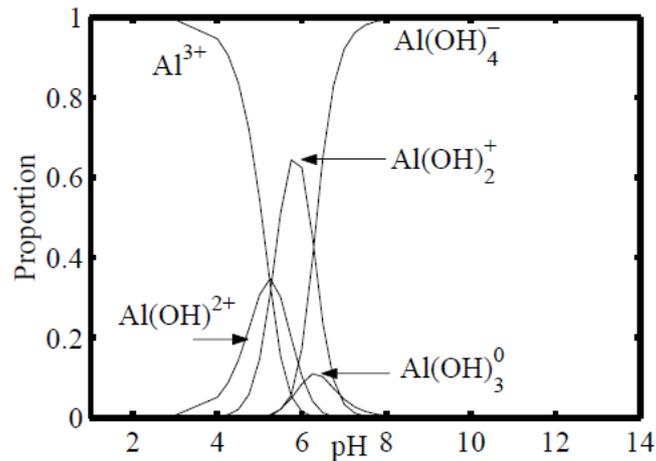


Figure 5: Distribution des formes complexes des ions aluminium en solution, en fonction du pH, calculé avec PHREEQC [51]

1.3.2 Phénomènes de transport dans un milieu poreux

Une matrice cimentaire peut être considérée comme un milieu **poreux** où s'établissent différentes formes de transport. Dans cette partie, on présente d'une manière générale les différents modes de transport de **fluides** ou d'**ions** en solution au sein d'un matériau poreux.

Un matériau poreux est composé d'une *matrice solide* avec une certaine porosité dans laquelle cohabitent une *phase liquide* et une *phase gazeuse*. Dans cette partie, on se contente de présenter le cas d'un **transport non-réactif** car les éventuelles réactions de dissolution/précipitation qui peuvent avoir lieu à la surface du système peuvent engendrer des modifications des lois de transport en ajoutant des termes sources ou puits. Dans ce cas, on parle de **transport réactif**.

Les espèces pouvant se déplacer dans un milieu poreux sont le fluide au sein de la porosité et les ions au sein du fluide. Les principaux mouvements des ions dans la solution interstitielle sont diffusifs ou régis par des potentiels électriques externes.

Ces phénomènes dépendent fortement de la forme du solide, de la granularité (dans le cas où le solide est granulaire), de la porosité, de la perméabilité, de la tortuosité. On distingue aussi trois modes de transfert de substances solubilisées dans le liquide : l'advection, la diffusion et le lessivage surfacique.

Dans les milieux poreux constitués par des déchets stockés ou valorisés, les transferts de matière se font essentiellement par le biais de la phase aqueuse : soit par convection (transport par le flux d'eau), soit par diffusion (sous l'effet d'un gradient de concentration).

1.3.2.1 Le transport par advection

L'advection décrit le transport de masse causé par le déplacement d'ensemble du fluide, selon la loi de Darcy [52], et donc le flux de matière peut s'écrire sous la forme suivante de l'équation 3 :

$$\vec{J} = c\vec{v} \quad [\text{Éq. 3}]$$

Avec \vec{v} vecteur vitesse du fluide en question ; c la concentration de l'espèce diffusante (mol/m^3). Si le mouvement du fluide est dû à des phénomènes de perméation, la vitesse du fluide peut s'exprimer à partir du gradient de la pression, ce qui nous donne l'expression suivante (Equation 4) :

$$\vec{J} = -c \cdot K \overrightarrow{\text{grad}}(H) \quad [\text{Éq. 4}]$$

Cette équation est alors valide dans le cas d'un milieu saturé, isotrope, homogène et dans lequel la loi de Darcy est applicable.

1.3.2.2 Le transport par diffusion

La diffusion moléculaire est une composante de la dispersion hydrodynamique. En effet, ce phénomène de transport est dû à l'agitation des particules conduisant à une homogénéisation du soluté, des zones de fortes concentrations vers les zones de faibles concentrations [53-54]. Elle est liée au mouvement Brownien des particules, et son influence n'est sensible que dans le cas des écoulements très lents. Par analogie avec le cas d'un transport par perméation, cette forme est liée au gradient de concentration. On peut alors exprimer *le flux diffusif* par l'expression de la 1^{ère} Loi de Fick selon l'équation 5 suivante :

$$\boxed{\vec{J} = -D \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(c)} \quad [\text{Éq. 5}]$$

(1^{ère} Loi de Fick)

Où c représente la concentration de l'espèce considérée (kg/m^3), et D le *coefficient de diffusion* de l'ion en solution (m^2/s), J est le flux de matière ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$).

Les matériaux cimentaires

Dans un volume élémentaire de longueur dx , la **relation de conservation de la matière** établit le lien entre l'accroissement du diffusant en fonction du temps et les flux de matière (Figure 6).

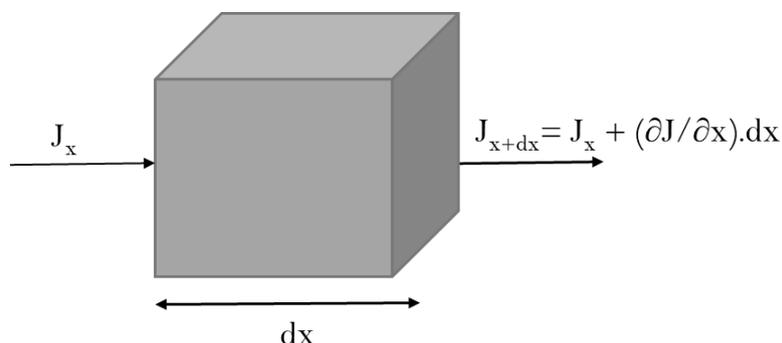


Figure 6 : Flux pénétrant et sortant au travers un élément de volume

Cette relation est décrite par l'expression suivante (Equation 6), en considérant que la variation de concentration entre deux instants est égale à la quantité de matière échangée par diffusion :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} \cdot dx = J_x - J_{x+dx} = -\frac{\partial J}{\partial x} \cdot dx \quad [Éq. 6]$$

En remplaçant cette expression du flux établie dans la 1^{ère} loi de Fick (Equation 5) dans l'expression précédente on obtient l'expression de l'équation 7 :

$$\boxed{\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = D_i \times \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}} \quad [Éq. 7]$$

(2^{ème} Loi de Fick)

La diffusion a lieu dans le sens contraire de la concentration : ce fait est exprimé par le signe négatif dans l'équation 7. La 1^{ère} loi de Fick démontre que le flux du soluté est proportionnel au gradient de concentration de la substance. La seconde loi de Fick exprime une équation de conservation, obtenue dans le cas d'un déplacement unidimensionnel en considérant que le coefficient de diffusion est constant et indépendant de x ce qui veut dire que le matériau est considéré comme homogène.

Le coefficient de diffusion d'un ion en solution est une grandeur qui inclut des paramètres liés notamment à sa mobilité et donc à son diamètre et à la force ionique de la solution.

❖ Les coefficients de diffusion

Dans le cas d'une matrice cimentaire, on parle d'un coefficient de diffusion apparent, car la solution interstitielle ralentit la diffusion des espèces qui s'y trouvent, et donc ce coefficient est différent du coefficient de diffusion intrinsèque dans le cas d'une solution infiniment diluée.

Le coefficient de diffusion apparent D^* a pour expression :

$$D_i^* = \frac{\tau}{T} \cdot D_i \quad [\text{Éq. 8}]$$

où T et τ sont respectivement la tortuosité et la constrictivité des pores.

Dans le cas d'une matrice cimentaire poreuse, saturée et isotrope, on considère que les pores sont saturés d'eau interstitielle et que la porosité ouverte p est égale au rapport de la section des pores communicants à la section du matériau, on peut définir alors le coefficient de diffusion effectif $D_{e,i}$ qui a pour expression :

$$D_{ei} = p \cdot D_i^* = p \cdot \frac{\tau}{T} \cdot D_i \quad [\text{Éq. 9}]$$

Dans le cas d'une matrice homogène, isotrope et saturée avec sa solution interstitielle, la relation entre le coefficient de diffusion effectif et le flux de matière est obtenue en remplaçant l'équation 7 dans la seconde loi de Fick ; on a alors :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{D_{ei}}{p} \cdot \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} = D_{ai} \cdot \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad [\text{Éq. 10}]$$

où le coefficient de diffusion apparent est déterminé grâce aux résultats des essais de lixiviation (voir Chapitre III).

1.3.2.3 Transport par interactions électrostatiques

L'activité relative d'un soluté dans une solution est définie dans la base molarité par la relation :

$$a_i = \gamma_i \cdot c_i \quad [Éq. 11]$$

avec :

- a_i : activité de l'espèce (mol/l)
- γ_i : coefficient d'activité de l'espèce i (sans dimension)
- c_i : concentration de l'espèce (mol/l)

Un ion donné peut être influencé par les différentes charges des ions se trouvant autour de lui, ce qui peut engendrer un transport par interactions électrostatiques. Ce transport implique aussi le transport sous l'influence d'un gradient électrique.

D'une manière générale, il s'agit d'un transport diffusif couplant transport moléculaire et transport électrostatique. L'expression de ce transport est basée sur la relation de Nernst-Planck suivante :

$$J_i = -D \frac{\partial c}{\partial x} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln c}\right) - cD \frac{zF}{RT} \frac{\partial \Psi}{\partial x} \quad [Éq. 12]$$

Avec F la constante de Faraday (96.488.46 C /mol), R la constante des gaz parfaits (8.3143 J/mol/K), T la température absolue (K), γ le coefficient d'activité de l'ion en solution, c la concentration de l'ion considéré (mmol/L), z sa valence et Ψ le potentiel électrique (V).

1.3.2.4 Couplage Chimie- Transport

Un modèle couplé chimie/transport a été développé par *Parkhurst (1999)* afin de décrire les phénomènes d'advection-dispersion-réaction en monodimensionnel pour une espèce chimique i transportée dans le réseau poreux d'une matrice solide (l'espèce chimique est soumise à un flux convectif et dispersif). En effet les phénomènes physico-chimiques ne se déroulent pas indépendamment les uns des autres : les transferts de matières initient des déséquilibres chimiques et les réactions chimiques sont à l'origine d'un gradient de concentration ou d'une modification des caractéristiques du milieu poreux. Il est donc nécessaire de coupler les processus physico-chimiques dans un même modèle.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \underbrace{-v \cdot \text{grad} C_i}_{\text{terme convectif}} + \underbrace{D_a \cdot \nabla^2 C_i}_{\text{terme dispersif}} + \underbrace{\sum R_i}_{\text{terme réactionnel}} \quad [\text{Éq. 13}]$$

Où R_i est la vitesse de réaction de l'espèce i pour différentes réactions.

Le principe de résolution des systèmes couplés chimie-transport repose sur la résolution, séparément, des modèles chimiques et des modèles de transport, puis sur le couplage qui consiste à intégrer les résultats de l'un dans les calculs de l'autre.

Un processus itératif est souvent suivi :

- Calcul de la chimie ;
- Calculs des transports à partir des résultats du calcul de la chimie ;
- Réitération du calcul de la chimie en intégrant les résultats du transport ;
- Itération de ce processus jusqu'à ce que la différence entre les résultats de la chimie et du transport satisfasse les conditions de convergence (souvent imposées par le modélisateur).

1.3.3 Bilan des modes de transport

Comme nous venons de le voir, dans un milieu poreux les espèces pouvant se déplacer sont le fluide au sein de la porosité et les ions présents dans le fluide. Les mouvements des ions dans la solution interstitielle sont essentiellement diffusifs ou régis par des potentiels électriques externes. Lorsque le fluide est lui aussi en mouvement, les ions se déplacent alors par advection.

Pour conclure, les conditions nécessaires et suffisantes pour l'application des deux lois de Fick pour un transport purement diffusionnel sont les suivantes :

- ❖ Le coefficient de diffusion apparent est constant dans le temps et dans l'espace,
- ❖ Les interactions électrostatiques locales et les interactions chimiques avec le milieu sont négligeables,
- ❖ Les concentrations sont assimilées aux activités pour les espèces qui diffusent ($\gamma_i = 1$)

1.4 Modélisation des phénomènes de lixiviation

« Modéliser c'est établir le modèle ou la description simplifiée d'un phénomène, d'un processus ou d'un système, en vue d'en établir le fonctionnement par simulation »

(www.granddictionnaire.com)

La modélisation répond en général à deux objectifs primordiaux dans le cadre des études environnementales de *valorisation* ou de *stockage* des déchets qui sont l'apport des connaissances et la prédiction d'un comportement à la lixiviation. Les résultats obtenus au laboratoire permettent de prendre en compte le comportement à long terme s'ils sont bien interprétés dans leur cadre d'étude. Dans la modélisation, on peut retrouver deux types de représentations qui peuvent nous intéresser :

- **Les modèles conceptuels** : il s'agit d'une représentation schématique ou verbale des relations (caractéristiques du système) entre les causes (entrées du système) et les effets (sorties).
- **Les modèles mathématiques** : le fonctionnement est alors décrit par une panoplie d'équations mathématiques plus ou moins complexes. Dans ces modèles, on peut retrouver quatre types différents. On parle de *modèles empiriques*, comme par exemple les lois de Fick, où l'on résout le problème à base d'observations expérimentales. Les modèles *déterministes* ; mécanistes ou capacitifs. Les modèles mécanistes représentent « la mécanique » des différentes interactions souvent à l'aide d'équations aux dérivées partielles, et les modèles capacitifs relient les entrées et les sorties du système sans se préoccuper de la physique des interactions, en utilisant des fonctions de transfert reliant les données d'entrée. On retrouve les modèles *stochastiques* où les caractéristiques intrinsèques ou les entrées du système sont représentées par des distributions de probabilité. Enfin, on a des modèles à base de *règles floues* où les sorties du système sont estimées à partir du degré d'appartenance des entrées à différents groupes.

Pour la modélisation des phénomènes de lixiviation, les *modèles mécanistes* sont les plus utilisés. Les *modèles capacitifs* sont aussi très appliqués pour la description des processus de transport.

1.4.1 La lixiviation

« La lixiviation est l'extraction par voie liquide d'éléments ou de molécules inorganiques ou organiques contenus ou fixés dans une matrice solide, mettant en œuvre des mécanismes physico-chimiques. » (Rapport Académie des Sciences, 1998).

Les mécanismes physico-chimiques ainsi que les différentes formes de transport sont présentés dans la partie précédente (1.3). Dans ce qui suit, on présente les différents modèles trouvés dans la littérature qui mettent en jeu les différents mécanismes.

Les mécanismes de transfert de matière qui peuvent avoir lieu pendant le processus de lixiviation peuvent être schématisés dans la Figure 7. Cette représentation, en unidimensionnel, schématise les interactions et le transport d'une espèce chimique i sur une distance x en fonction du temps t . Des réactions de précipitation/dissolution, d'adsorption/désorption ou d'échange d'ions (toutes considérées réversibles) entre la forme immobile S_i et la forme mobile C_i peuvent avoir lieu. On peut alors relever les mécanismes suivants de transfert des constituants de la matrice vers la solution de lixiviation :

- Dissolution de la surface : ce phénomène est relativement plus rapide que la diffusion dans les pores de la matrice. Il peut être observé dans le cas du relargage du calcium à partir de matériaux contenant du gypse ;
- Lessivage (« surface wash-off ») : la surface du matériau soumis à la lixiviation pourrait être couverte d'une couche contenant des produits relativement solubles du fait des conditions de stockage ou de production. Lors du processus de lixiviation, cette couche est susceptible de se dissoudre en premier lieu. Ce phénomène est observé dans le cas de matériaux contenant les scories ;
- La diffusion : dans le cas d'une matrice poreuse en contact avec une solution agressive, deux phénomènes peuvent avoir lieu qui sont la diffusion des espèces solubles dans la matrice vers le milieu extérieur et des réactions chimiques dans la matrice et dans la solution agressive.

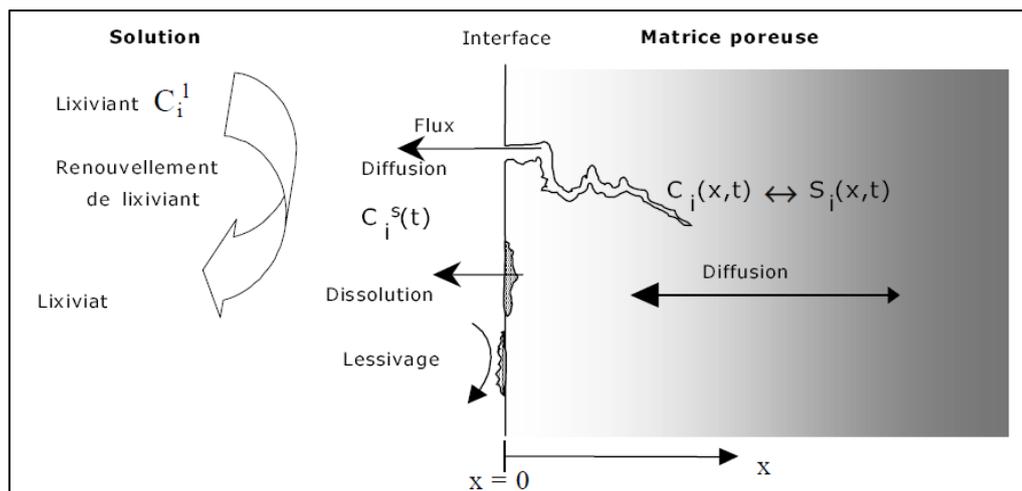


Figure 7 : Présentation schématique des mécanismes de transfert de matière [53]

1.4.2 Modèle de diffusion – réactions chimiques dans un milieu poreux

Les phénomènes d'émission de substances solubilisées ont lieu entre un milieu solide, préalablement en équilibre thermodynamique, perturbé par un facteur extérieur et un milieu liquide (le lixiviant). Le système solide tend à revenir vers l'état d'équilibre thermodynamique initial et des phénomènes physico-chimiques ont lieu afin de pallier ce déséquilibre. Ces phénomènes comprennent des **réactions physico-chimiques de mobilisation** et des **phénomènes de transfert** entre le solide et le lixiviant. Chacun de ces deux phénomènes a sa cinétique :

- Le transport de matière par diffusion est engendré par les gradients de concentration entre le lixiviant et le solide ;
- Les réactions chimiques de dissolution-précipitation sont provoquées par les gradients de concentration résultant de la diffusion.

Les modèles qu'on propose de présenter dans cette partie reposent sur des résolutions mathématiques déterministes, c'est-à-dire qu'ils sont basés sur l'écriture mathématique des interactions physiques ou chimiques. Dans ces modèles on va distinguer ceux qui sont basés sur une approche simplifiée dans le cas d'une diffusion sans réactions chimiques et ceux pour lesquels la diffusion s'accompagne des réactions chimiques.

1.4.2.1 Approche simplifiée : Diffusion sans réaction chimique

Ce modèle est essentiellement basé sur la résolution de la seconde Loi de Fick (1.3.2.2). Dans ce cas d'étude, on va distinguer deux cas de figures :

- Diffusion sans épuisement de l'espèce chimique considérée ;
- Diffusion avec épuisement

On rappelle que le transfert d'une espèce soluble mobile est régi par la seconde Loi de Fick :

$$\boxed{\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = D_{a,i} \times \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}} \quad [\text{Éq. 14}]$$

avec C_i concentration de l'espèce dans la solution interstitielle de la matrice [m/l³]

$D_{a,i}$ coefficient de diffusion apparent

La résolution de cette équation est proposée selon les deux cas d'étude.

i. Diffusion pure ou sans épuisement

Les résolutions de ces équations se font dans des conditions aux limites et conditions initiales bien définies dans un système **de matrice poreuse semi-infini** :

- La concentration de l'espèce lixiviée est initialement égale à une constante ; l'espèce est présente sous forme dissoute et homogène dans tout le matériau
 $\rightarrow C(x)_{t=0} = \text{Constante} = C_0$
- La concentration est nulle à la surface du solide considéré (cette condition est généralement obtenue au cours des essais de lixiviation quand le renouvellement de la solution lixivante est suffisant) $\rightarrow C(t)_{x=0} = 0$
- La concentration au cœur du matériau reste égale à la concentration initiale $\rightarrow C(t)_{x=\infty} = C_0$

Il est important aussi de vérifier les hypothèses de transport purement diffusif précitées (voir 1.3).

La solution pour le problème de la diffusion pure en milieu semi-infini, proposée par CRANK [54] est donnée par la relation:

$$\boxed{C_i = C_{o,i} \cdot \text{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_{a,i} \cdot t}} \right]} \quad [\text{Éq.15}]$$

Avec la *fonction erreur* (erf) définie comme suit :

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-u} \cdot du \quad [\text{Éq.16}]$$

On obtient alors l'expression du *flux instantané* :

$$J_i(t) = C_{o,i} \cdot \sqrt{\frac{D_{a,i}}{\pi \cdot t}} \quad [\text{Éq.17}]$$

A partir de l'expression précédente, on pourrait déterminer l'expression de la quantité de matière qui a diffusé vers la solution lixiviante, notée $m_i(t)$ (en gardant les mêmes conditions aux limites, notamment une concentration nulle à la surface de l'échantillon) :

$$m_i(t) = 2C_{o,i} \cdot \sqrt{\frac{D_{a,i} \cdot t}{\pi}} = c^{te} \cdot \sqrt{t} \quad [\text{Éq.18}]$$

La représentation graphique recommandée dans ce cas de modèle est une représentation **log J / log t** où l'on pourrait déterminer graphiquement la valeur du produit $C_{o,i} \cdot \sqrt{D}$ et par voie de conséquence le coefficient de diffusion.

Les différentes équations vont nous conduire à l'expression des Fractions Cumulées Lixiviées des espèces relarguées par diffusion, qui est définie par le rapport de la masse totale relarguée d'une espèce i à un instant t donné à sa masse initiale contenue dans l'échantillon (avant lixiviation) :

$$F.C.L(t) = \frac{M_i(t)}{M_0} = 2 \cdot \frac{C_0}{M_0} \cdot S \cdot \sqrt{\frac{D_{a,i}}{\pi}} \cdot \sqrt{t} \quad [\text{Éq.19}]$$

En interprétation graphique, les fractions cumulées lixiviées en fonction de la racine carrée du temps vont être représentées sous forme de droites passant par l'origine. Dans le troisième chapitre on présente les différentes méthodes d'interprétation des résultats expérimentaux.

ii. Diffusion avec épuisement

L'approche unidimensionnelle qu'on vient de présenter ne prend pas en compte l'épuisement du cœur du solide considéré. En effet, suite à des critiques faites à l'encontre de ce modèle [53] qui ne décrit correctement que le transport des espèces qui ne participent pas à des interactions physico-chimiques, des améliorations ont été apportées comme par exemple le modèle proposé par *Barna & al.*[55]. L'auteur a proposé un modèle tridimensionnel capable de prendre en compte l'épuisement de l'espèce au cœur du solide.

Différents auteurs ont préconisé l'utilisation des modèles combinant les processus de transport avec les phénomènes physico-chimiques de solubilisation. Ces modèles vont être présentés dans ce qui suit.

1.4.2.2 **Approche de diffusion avec réaction chimique**

On rencontre deux approches pour cette modélisation [39, 55-57]:

- Modèle à fronts de solubilisation ne prenant pas en compte le couplage avec d'autres espèces
- Modèle couplé diffusion / réactions chimiques prenant en compte plusieurs espèces. Ces modèles font évidemment appel à des modèles thermodynamiques et à des bases de données contenant les valeurs caractérisant les différentes réactions (constantes d'équilibres et enthalpies libres).

i. Modèle à fronts de solubilisation ou à fronts rentrants

Le modèle à front de solubilisation est utilisé pour décrire le relargage des espèces initialement présentes sous forme solide (en équilibre avec la phase aqueuse et n'ayant pas d'interaction avec les autres espèces). Ce cas de figure pourrait être modélisé par un solide découpé en deux zones séparées par un front de solubilisation, l'espèce considérée se trouve uniquement sous forme aqueuse et le transfert de masse se fait par diffusion ; le modèle **diffusionnel pur** est dès lors applicable dans cette zone. Ce modèle permet de décrire, par exemple, le relargage du Calcium.

La résolution numérique a été facilitée par la mise en hypothèse de l'existence d'un front de dissolution, conséquence de la dissolution instantanée de phases pour compenser le départ des ions et retrouver l'équilibre chimique initial. La présence de fronts de dissolution ou de précipitation induit la présence de zones de composition de phases solides constantes comme schématisé dans la Figure 8.

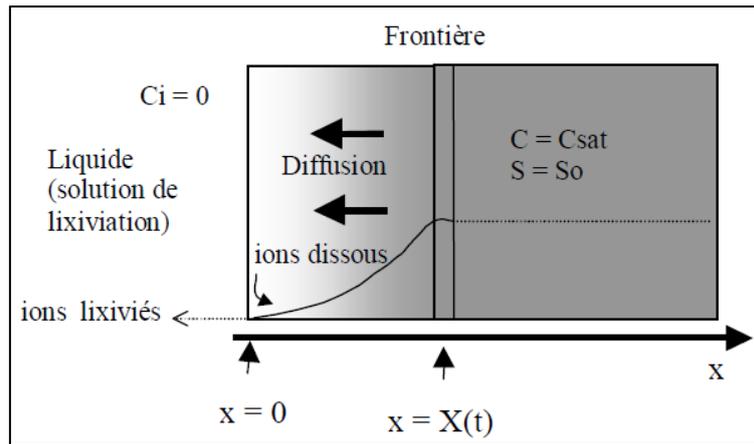


Figure 8 : Modèle à front de solubilisation ou à front rentrant [53]

L'écriture de ces hypothèses est traduite par les équations suivantes :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{a,i} \times \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad 0 < x < X(t) \quad [\text{Éq. 20}]$$

$$D_{a,i} \cdot \left. \frac{\partial C_i}{\partial x} \right|_{x=X(t)} = S_0 \cdot \frac{\partial X}{\partial t} \quad x = X(t) \quad [\text{Éq. 21}]$$

$$C_i = C_{sat}; S = S_0 \quad x > X(t) \quad [\text{Éq. 22}]$$

avec

- C_{sat} la concentration à la saturation de l'espèce dans la solution interstitielle
- S_0 la quantité de l'espèce sous forme solide dans la matrice
- C_i la concentration de l'espèce à l'interface
- $D_{a,i}$ le coefficient de diffusion apparent
- x la distance
- $X(t)$ la distance du front de dissolution

La solution analytique du problème à frontière mobile, dans le cas d'un milieu semi-infini, est donnée par CRANK ; elle s'écrit sous la forme :

$$C(x,t) = A \cdot \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_{a,i} \cdot t}} \right] \quad [\text{Éq. 23}]$$

avec A une constante, fonction de C_{sat} , S_0 et D

Par conséquent, on obtient les expressions du flux et de la masse relarguée, respectivement :

$$J_i(t) = A \cdot \sqrt{\frac{D_{a,i}}{\pi \cdot t}} \quad [\text{Éq. 24}]$$

$$m_i(t) = 2A \cdot \sqrt{\frac{D_{a,i} \cdot t}{\pi}} = c^{te} \cdot \sqrt{t} \quad [\text{Éq. 25}]$$

ii. Modèle couplé diffusion et réaction chimique

Lors de la description du problème dans le cas d'un solide semi-infini, avec des conditions initiales de diffusion pure, on n'a pas pris en compte les réactions impliquant l'espèce diffusive i considérée.

Dans le cas où ces réactions sont prises en compte, l'équation de transport est écrite comme suit :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{a,i} \times \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \frac{1}{\phi} \frac{\partial S_i}{\partial t} \quad [\text{Éq. 26}]$$

avec S_i la concentration de l'espèce i dans le solide (sous forme immobile) [M/L]

Φ la porosité totale du matériau

La résolution de ces modèles nécessite une connaissance des concentrations à l'équilibre de précipitation/dissolution. Ces concentrations peuvent être déterminées selon deux approches :

- Modélisation simplifiée de l'équilibre local et de l'électro neutralité de la solution des pores

Les matériaux cimentaires

- Utilisation des courbes expérimentales de solubilité obtenues à partir de tests d'extraction à différents pH

1.4.3 Bilan des modèles

Dans ce qui précède, on a présenté les différents modèles relevés dans la littérature pouvant décrire, interpréter et prédire différents comportements d'une matrice solide contenant des déchets. Dans notre cas, on va s'intéresser à l'interprétation de résultats expérimentaux effectués sur des matrices cimentaires contenant des métaux lourds ; pour cette raison, on présente dans la partie suivante les différents modèles appliqués à la matrice cimentaire dans les cas d'une lixiviation simple, accélérée et pour une solution lixiviante à pH neutre ou pH acide.

1.4.4 Application à la matrice cimentaire

La matrice cimentaire étant considérée comme un milieu **poreux peu perméable, isotrope, saturé et homogène**, les espèces chimiques considérées sont initialement présentes dans la matrice sous forme **mobile** (ions dans l'eau des pores) ou **immobile**. Les différents modes de transport possibles ne concernent que les ions présents dans la solution interstitielle qui reste immobile dans le réseau poreux, et par conséquent, on sera en présence d'un **transport diffusif**. Le très faible mouvement de la solution interstitielle ne va pas perturber les flux ioniques, provoqués principalement par des gradients de concentration, ou des potentiels électriques, c'est pour cela qu'on va négliger toutes ces interactions électrostatiques et qu'on va donc se baser sur les deux lois de Fick (Eq 6 & Eq 8) pour les modèles de dégradation qui vont être présentés par la suite.

1.4.4.1 Description phénoménologique

La décalcification est une forme de dégradation de la matrice cimentaire parmi les plus répandues et les hydrates formant la matrice cimentaire sont les composants les plus susceptibles à ce phénomène. La décalcification de la matrice cimentaire est associée à plusieurs modes de dégradation chimique : la carbonatation, la lixiviation (solution à pH neutre ou à pH acide) et les attaques aux sulfates.

Les phénomènes de lixiviation ont lieu, comme décrit précédemment, quand la matrice cimentaire rentre en déséquilibre thermodynamique au contact avec une solution lixiviante. Afin de décrire les différents phénomènes pouvant se produire, plusieurs auteurs se sont basés sur des résultats expérimentaux d'essais de lixiviation simples ou accélérés sur des pâtes

cimentaires à base de ciment CEMI ou sur des mortiers avec des solutions lixiviantes d'eau pure à pH neutre ou pH acide. Le contact avec une solution lixiviante déminéralisée, créant des gradients de concentration entre la solution interstitielle de la matrice cimentaire et le milieu extérieur, entraîne le relargage des ions de calcium déjà présents dans la solution poreuse. De plus, ces gradients de concentration vont créer des déséquilibres thermodynamiques, ce qui va engendrer la **décalcification** de la matrice cimentaire. La décalcification de la matrice cimentaire est un phénomène combinant plusieurs processus qui résultent de la diminution de la concentration des ions calcium dans les hydrates. En effet, des perturbations de l'équilibre sont engendrées par la diffusion des ions vers l'environnement, ce qui entraîne des phénomènes de dissolution des hydrates. La portlandite se dissout en premier lieu et au fur et à mesure, la concentration en ions calcium dans la solution poreuse redevient importante. Ce phénomène se traduit, visuellement, par la formation d'un *front de dissolution* intérieur dans la matrice cimentaire où l'on peut observer une concentration massive des ions calcium au cœur de la matrice cimentaire. Par la suite, des fronts de précipitation apparaissent sur la surface de la matrice cimentaire avec une nouvelle diminution de la concentration en ions calcium et un appauvrissement de la phase solide en portlandite. A partir de ce moment, on commence à observer la dissolution des gels C-S-H[58].

1.4.4.2 Modèle de dissolution- diffusion à fronts rentrants

Adenot & al [51], à l'aide d'essais de lixiviation sur matrices cimentaires avec de l'eau pure, ont développé un modèle de dégradation des matrices cimentaires ainsi qu'un modèle d'évolution de la composition chimique de la couche dégradée lors de ces essais. En découpant les zones lixiviées en différentes sous-zones de minéralogie constante, et en faisant l'hypothèse que le transport des ions se fait uniquement par diffusion, ils ont démontré l'existence des fronts de dissolution et ont montré également que chaque sous-zone possède une composition chimique qui se développe au cours du temps. Les fronts de dissolution sont observés pour les différents hydrates, composants de la matrice cimentaire, car lorsque ces hydrates ne sont plus à l'équilibre chimique sous l'effet de la diffusion des ions de l'eau interstitielle vers l'extérieur, des réactions de dissolution/précipitation instantanées ont lieu et l'équilibre chimique local est rapidement rétabli. Ainsi, ce modèle est basé sur l'existence de fronts nets et gère le déplacement de ces fronts, délimitant des zones de composition en espèces solides constante, à l'aide d'une cinétique diffusionnelle. Cette approche est donc valable dans le cas d'un milieu semi-infini où toutes les hypothèses d'application d'un transport diffusionnel sont

remplies. La représentation schématique du problème pourrait être celle de la Figure 9 suivante :

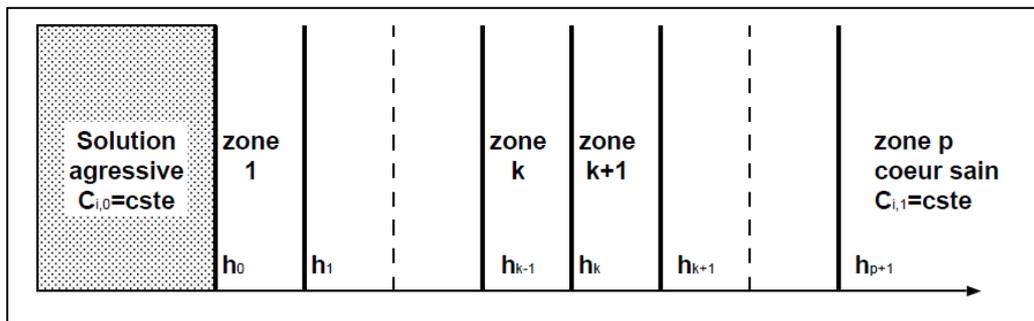


Figure 9 : Représentation schématique d'une pâte de ciment lixiviée d'après F.Adenot [51]

Cette modélisation n'est valable que dans le cas d'une lixiviation à l'eau pure à pH neutre, et donc, dans le cas d'une lixiviation à pH acide, il faut prendre en considération la diffusion des ions (H_3O^+) à l'intérieur de la matrice cimentaire qui va augmenter la solubilité de la portlandite, et donc favoriser la dégradation. Dans ce cas, on retrouve le modèle développé par Hinsveld [17], pour une matrice cimentaire soumise à des essais de lixiviation avec des solutions à pH acide. Le modèle « Shrink Unreacted Core » prend en compte l'effet du pH sur la dégradation de la matrice cimentaire, et on retrouve une expression de la masse totale relarguée comme suit [59-64]:

$$M_i(t) = \sqrt{\frac{2D_{a,i} \cdot C_{0,i}^2 \cdot S^2 \cdot f_{m_{0,i}} \cdot C_H}{\beta}} \cdot \sqrt{t} \quad [Éq. 27]$$

avec β : capacité de neutralisation acide du matériau

S : surface de l'échantillon

$f_{m_{0,i}}$: fraction mobile de l'espèce i

C_H : concentration de l'acide de la solution lixivante

Cette expression démontre bien que le coefficient de diffusion dans ce cas dépend fortement du pH de la solution lixivante.

1.5 Bilan

Cette revue bibliographique nous permet de dresser les conclusions suivantes :

- La présence du chrome, et plus particulièrement le chrome hexavalent, dans la matrice cimentaire est un sujet qui a été traité sous plusieurs angles sauf sous celui d'une présence dans une matrice cimentaire issue de bétons de déconstruction,
- Le mode de fixation du chrome hexavalent apparaît dans les produits d'hydratation : les gels C-S-H ou les aluminates (les phases ettringitiques)
- Pour l'interprétation des résultats des essais de lixiviation, on se basera sur le modèle cinétique développé par *Côte & al* (1987) [73] afin de déterminer les fractions cumulées lixiviées ;
- Les propriétés des matrices cimentaires (porosité, perméabilité) peuvent fortement influencer le comportement à la lixiviation des matériaux d'où l'importance de les prendre en considération durant la campagne expérimentale.

2 Produits & Déchets de Construction

Un produit de construction est « *tout produit ou kit fabriqué et mis sur le marché en vue d'être incorporé de façon durable dans des ouvrages de construction ou des parties d'ouvrages de construction et dont les performances influent sur celles des ouvrages de construction en ce qui concerne les exigences fondamentales applicables aux dits ouvrages* » Article 2 du règlement (UE) No 305/2011

Un déchet est « *toute substance ou tout objet dont le détenteur se défait ou dont il a l'intention ou l'obligation de se défaire* »
Article 3 Directive 2008/98/CE

Une approche « horizontale » est définie comme applicable à une ou plusieurs familles de produits de construction [CE, 2005] et un terme « source » est défini comme étant le flux de substances émises vers l'environnement par un ouvrage [ADEME, 2002].

2.1 Introduction

Un produit de construction peut suivre durant son cycle de vie plusieurs étapes [AFNOR, 2004a] : la fabrication, le transport, la mise en œuvre (installation ou mise en service dans un ouvrage), la vie en œuvre (pendant cette étape le produit assure sa fonction dans l'ouvrage) et la fin de vie (*démolition ou réhabilitation*). Dans le cadre de cette étude, on s'intéresse à la dernière étape du cycle de vie d'un produit de construction ; *la déconstruction*. Ainsi, on s'intéresse au produit de construction en tant que *déchet* (suite à la déconstruction) mais aussi en tant que *produit potentiellement recyclable*. Il est alors nécessaire d'examiner les cadres réglementaires des déchets et des produits de construction, ce qui fera l'objet principal de cette partie du manuscrit. A la fin de cette partie, on présentera un inventaire des différents essais réalisables au laboratoire afin d'étudier l'impact environnemental des deux points de vue.

2.2 Cadre réglementaire

Dans le même article 3 de la Directive 2008/98/CE la gestion des déchets est définie comme étant « *la collecte, le transport, la valorisation et l'élimination des déchets, y compris la surveillance de ces opérations ainsi que la surveillance des sites de décharge après leur fermeture et notamment les actions menées en tant que négociant ou courtier* ». Il est aussi nécessaire de faire la différence entre les termes « recyclage » et « valorisation ». En effet, le recyclage est toute opération de valorisation par laquelle les déchets sont retraités en produits, matières ou substances aux fins de leur fonction initiale ou à d'autres fins. Cela inclut le retraitement des matières organiques, mais n'inclut pas la valorisation énergétique, la conversion pour l'utilisation comme combustible ou pour des opérations de remblayage. La valorisation, quant à elle, est définie selon cet article, comme « toute opération dont le résultat principal est que des déchets servent à des fins utiles en remplaçant d'autres matières qui auraient été utilisées à une fin particulière, ou que des déchets soient préparés pour être utilisés à cette fin, dans l'usine ou dans l'ensemble de l'économie.

La *directive 1999/31/CE* du conseil du 26 Avril 1999 concernant la mise en décharge des déchets définit dans l'article 2 les déchets inertes comme « *les déchets qui ne subissent aucune modification physique, chimique ou biologique importante. Les déchets inertes ne se décomposent pas, ne brûlent pas et ne produisent aucune réaction physique ou chimique, ne sont pas biodégradables et ne détériorent pas d'autres matières avec lesquelles ils entrent en contact, d'une manière susceptible d'entraîner une pollution d'environnement ou de nuire à la santé humaine* ». Les déchets sont classés selon trois catégories, comme indiqué dans l'article 4 de cette directive :

- Décharges pour déchets dangereux ;
- Décharges pour déchets non dangereux ;
- Décharges pour déchets inertes.

2.2.1 Critères et procédures d'admission des déchets dans les décharges

Les critères d'admission des déchets sont explicités dans l'annexe II de la *directive 1999/31/CE* du conseil du 26 Avril 1999 et sont fondés sur d'autres textes législatifs et/ou sur les propriétés de déchets. Ils reposent sur des considérations concernant :

- La protection du milieu environnant (notamment les eaux souterraines et de surface) ;
- La protection des systèmes de sauvegarde de l'environnement
- La protection des processus voulus de stabilisation des déchets dans la décharge ;

Produits & Déchets de construction

- La protection contre les risques pour la santé humaine ;

Les critères fondés sur les propriétés de déchets sont par exemple :

- Exigences relatives à la connaissance de la composition totale ;
- Limitations de la quantité de matière organique dans les déchets ;
- Propriétés écotoxicologiques des déchets et des lixiviats qui en émanent, etc.

Les procédures générales pour la vérification de l'admission des déchets sont définies selon trois niveaux d'étude :

- **Niveau 1** : *caractérisation de base* : c'est une détermination « minutieuse du comportement à court et long termes des déchets en matière de lixiviation et/ou de leurs propriétés caractéristiques, à l'aide de méthode normalisées d'analyse et de vérification du comportement ».
- **Niveau 2** : *vérification de conformité* : c'est un niveau d'étude en vue de déterminer si les déchets satisfont aux conditions de l'autorisation et/ou à des critères de références spécifiques. Ces critères sont basés sur les résultats obtenus au niveau 1.
- **Niveau 3** : *vérification in situ* : ce sont des méthodes de contrôle rapide visant à confirmer les résultats obtenus sur les deux niveaux précédents.

La décision du conseil du 19 décembre 2002 (2003/33/CE) est parue par la suite afin d'établir plus explicitement les critères et les procédures d'admission des déchets dans les décharges et de compléter l'annexe II de la précédente directive.

2.2.2 Les déchets de C&DW

Les déchets de construction et de démolition triés (Construction & Demolition Waste) ne doivent contenir qu'une faible quantité d'autres types de matériaux (tels que des métaux, des matières plastiques, des substances organiques, du bois, etc.) et avoir des origines connues.

Dans la 1^{ère} partie de la norme développée par le CEN, une description du plan d'échantillonnage des déchets pour l'étude aux trois niveaux indiqués précédemment est décrite.

2.3 Les produits de construction

Au sens de la directive 89/106/CEE du conseil du 21 Décembre 1988, modifiée par la directive 93/68/CEE du conseil du 22 Juillet 1993, notée couramment DPC, un produit de construction

Produits & Déchets de construction

est défini comme « tout produit qui est fabriqué en vue d'être incorporé de façon durable dans les ouvrages de construction qui couvrent tant les bâtiments que les ouvrages de génie civil ». Cette directive est établie dans le but du marquage CE réglementaire des produits de construction tout en attestant que ces produits satisfont les six exigences essentielles (EE) de la DPC et qui sont :

- 1) Résistance mécanique et stabilité ;
- 2) Sécurité en cas d'incendie ;
- 3) Hygiène, santé et Environnement ;
- 4) Sécurité d'utilisation ;
- 5) Protection contre le bruit ;
- 6) Economie d'énergie et isolation thermique.

L'exigence essentielle/fondamentale n°3 « Hygiène, Santé et Environnement » implique alors que l'ouvrage « doit être conçu et construit de manière à ne pas constituer une menace pour l'hygiène ou la santé des occupants, ..., du fait de la pollution ou de la contamination de l'eau ou du sol ». Les indications de base pour la vérification de la conformité à cette exigence, sont explicitées dans les documents interprétatifs relatifs à cette EE, qui prévoient l'impact environnemental considéré dans la phase de vie en œuvre du PC. La limitation de cet impact est régie par des méthodes de mesure (ou méthodes de calcul, le cas échéant) de *la lixiviation*, de *la dispersion* ou *des émissions des polluants* ainsi que par une conception appropriée de l'ouvrage.

2.4 Evaluation de l'impact environnemental

En fonction du contexte, l'étude de l'impact environnemental des produits de construction peut être conduite selon des approches différentes. On distingue alors deux niveaux d'évaluation :

- L'évaluation de l'impact environnemental global (échelle macro : étude Analyse Cycle de Vie ACV)
- L'évaluation détaillée des risques environnementaux (échelle micro)

Parmi les méthodologies d'évaluation détaillée des risques applicables à différents systèmes, on retrouve dans la catégorie des méthodologies appelées « matrice » :

Produits & Déchets de construction

- 1) La méthodologie de l'écocompatibilité, établie pour la valorisation et le stockage de résidus minéraux qui est structurée en trois étapes ;
 - ✓ Le terme source ; flux de polluants émis vers l'environnement par un ouvrage. Ce terme permet l'évaluation du niveau de mobilisation et de la dynamique du relargage des substances lors du contact ouvrage/eau ;
 - ✓ Le terme transport ; il intègre le transport des polluants par l'eau dans les sols et les aquifères et les éventuelles interactions avec le milieu environnant ;
 - ✓ Le terme impact ; « flux acceptable pour le milieu récepteur ».
- 2) La méthodologie qu'on retrouve dans la norme NF EN 12920 [CEN 1997, AFNOR 2006] ; cette norme vise « la caractérisation du comportement à la lixiviation des déchets dans des conditions spécifiées ». Cette méthodologie comporte sept étapes qui vont être explicitées plus loin.
- 3) Des méthodologies d'évaluation des risques environnementaux et sanitaires spécifiques aux produits de construction. Ce type de méthodologie est basé généralement sur la norme NF EN 12920 ; comme par exemple celle développée par Mézière (2005) et qui comprend cinq étapes.

Il est à noter que toutes ces études rentrent dans le cadre d'une stratégie de promotion du recyclage des déchets. Dans une communication de la commission Européenne du 21 Décembre 2005, intitulée « Mise en œuvre de l'utilisation durable des ressources, une stratégie thématique pour la prévention et le recyclage des déchets » a été établie. Cette stratégie vise la réduction des impacts environnementaux engendrés par les déchets durant leur cycle de vie, depuis leur production jusqu'à leur élimination en passant par leur valorisation. On considère alors un déchet comme une source de pollution à réduire mais aussi une ressource à exploiter.

Dans ce qui suit, on se base sur le travail d'harmonisation des normes mené par le groupe de travail CEN TC 292 et publié par *H.A. van Der Sloot et al. (1992)*. Ces travaux d'harmonisation ont été menés par des experts dans le traitement des déchets et des décharges, le traitement des sols pollués et les matériaux de construction. Ce groupe de travail a proposé une méthodologie d'évaluation via la norme NF EN 12920 pour déterminer le comportement à la lixiviation des déchets dans des conditions spécifiées s'appliquant aux scénarios d'**élimination** et de **valorisation**. Cette méthode prend en considération les propriétés du matériau mais également les conditions spécifiées liées à l'issue envisagée (scénario) afin de pouvoir

déterminer le comportement à long terme. On retrouve alors plusieurs étapes d'étude, durant lesquelles une panoplie de paramètres doit être définie.

2.5 Les essais de lixiviation

Les essais de lixiviation sont réalisés afin de répondre à un certain nombre de scénarios de relargage des contaminants. Ces scénarios doivent être en relation avec les conditions d'étude sur site et la possibilité de la variation de ces conditions, incluant le scénario du « pire cas » que peut subir un matériau (*Science report, 2004*). Le besoin d'harmonisation des essais a été traité par plusieurs chercheurs, tel que Van der Sloot, 1996 qui propose une classification des essais de lixiviation selon les niveaux d'étude mentionnés dans 2.2.

Les essais de lixiviation, de conformité ou de caractérisation de base, se trouvent fortement influencés par les paramètres suivants qui varient d'un essai à l'autre (*Science report, 2004*; *R. Barna & al. 2000*):

- L'état physique de l'échantillon testé : granulaire ou massif (monolithique). Selon les besoins, un matériau massif peut être broyé à une granulométrie maximum donnée pour subir un essai de lixiviation donné.
- La nature de l'agent lixiviant : il peut s'agir d'eau pure (eau dé-ionisée et saturée en air à 20 °C) ou de solutions aqueuses contenant des espèces chimiques (acides, bases, sels, complexants,) à des concentrations fixées.
- Le rapport Liquide / Solide : peut être soit fixé au départ du test (exemple L/S = 10 l/kg) soit varier de façon continue tout au long du test de lixiviation (le rapport peut ainsi varier de 0 à plus de 100 très facilement comme nous le verrons par la suite). Il est nécessaire, pour comparer des potentiels polluants, de fixer ce rapport par unité de masse de matière sèche.
- Le nombre d'étapes successives de lixiviation : après une première étape de lixiviation (en particulier dans le cas de tests où le rapport Eau/ Matrice (masse sèche) est fixé) certains essais prévoient de répéter successivement plusieurs fois la lixiviation.
- En faisant varier la durée de chaque opération de lixiviation on vise soit à établir une cinétique de mise en solution soit d'observer un état d'équilibre.
- Les conditions bio-physico-chimiques : les paramètres qui déterminent ces conditions sont de manière générale : la température T, l'état de saturation en eau (saturé ou non

saturé), le pH (régulé ou non), le potentiel redox Eh (régulé ou non), la concentration en sels, le carbone organique dissous (COD), la présence ou non de micro-organismes ;

- L'agitation de la solution : mécanique ou par recirculation d'eau.

Selon les conditions de réalisation de ces essais, on peut distinguer deux catégories d'essais normalisés :

- 1) **Les conditions d'équilibre** : ces conditions permettent d'évaluer la performance de lixiviation quand la solution considérée est en contact avec un solide dans des conditions de saturation et de faible débit. Ces essais doivent être réalisés pour un rapport L/S faible et l'équilibre s'exprime pour un régime permanent pour les indicateurs clés (le pH, la conductivité électrique).

Dans cette catégorie, deux types d'essais peuvent être distingués :

- **Les essais d'extraction simple** (essais batch) : ils sont réalisés par mise en contact du solide considéré avec une solution lixivante pour une durée déterminée sans changer la solution lixivante (l'équilibre thermodynamique est supposé atteint).
 - **Les essais d'extraction séquentielle ou en continu** : qui consistent en la mise en contact répétée ou en continu du même échantillon granulaire du matériau avec un volume de lixiviant défini ; ces essais fournissent des informations sur les quantités maximales des espèces extractibles (*Schiopu, 2007*).
- 2) **Les conditions dynamiques** : Les essais réalisés dans ces conditions visent l'évaluation de la vitesse de diffusion des contaminants existants dans l'eau des pores de la matrice du solide considéré vers la solution lixivante. Ce type d'essais est plutôt adapté pour les matériaux monolithiques traités ou non et compactés. Ces essais sont en effet conduits dans des conditions dynamiques qui ne permettent pas l'atteinte des conditions stationnaires pendant la période de l'essai. Ils peuvent être classés en :

- **Essais d'extraction dynamique** à renouvellement continu ou intermittent : afin de conserver un gradient de concentration élevé entre les phases solides et liquides.

Les conditions dynamiques sont assurées par le renouvellement du lixiviant. Ces essais sont généralement réalisés sur des matériaux monolithiques mais peuvent être adaptés aux matériaux granulaires compactés.

- **Les essais de percolation :** essais réalisés pour la caractérisation de la dynamique de relargage des matériaux à l'état granulaire ; peuvent être réalisés en écoulement ascendant ou descendant.

2.5.1 Quelques normes

Plus d'une cinquantaine d'essais de lixiviation normés peut être identifiée à travers le monde. Plusieurs groupes de recherche ont travaillé sur l'harmonisation et la mise en commun des essais de laboratoire afin de normaliser et standardiser ces essais à l'échelle européenne. La méthodologie d'étude décrite dans la norme NF EN 12920 indique la nécessité de l'étude de l'influence des paramètres physico-chimiques qui peuvent influencer les comportements à la lixiviation des matériaux, mais aussi la nécessité de la mise en œuvre d'un cadre de travail c'est-à-dire un scénario d'élimination ou de valorisation des déchets concernés. Dans ce qui suit, on donne une panoplie d'essais qu'on peut retrouver dans des normes européennes ou autres qui peuvent être appliquées à des matériaux granulaires ou monolithiques.

Dans le Tableau 4, on retrouve par exemple pour les essais de caractérisation de base :

- Influence du pH sur la lixiviation avec ajout d'acide ou de base XP CEN/TS 14429 :
- Influence du pH sur la lixiviation (contrôle continu) XP CEN/TS 14997 :
- Essai de percolation avec un écoulement ascendant XP CEN/TS 14405 :

On retrouve aussi d'autres essais, utilisés couramment en Europe et normalisés aux Pays-Bas : la NEN 7345, NEN 7347 et NEN 7375. Ces normes peuvent être utilisées pour les matériaux monolithiques ou granulaires compactés afin de définir le comportement des déchets à long terme.

Tableau 4 : Comparaison des essais de lixiviation sur matériaux granulaires

Référence	Caractérisation de base			Conformité
	NF CEN TS 14405	NEN CEN TS 14429 (2002)	NEN CEN / TS 14997 (2006)	
Pays	Norme EU	EU	EU	NT ENVIR 003 (1995) EN 12457 1-4
Réacteur	Colonnes /flux ascendant	batch	batch	Finlande Norme EU batch batch
Réactif	Eau déminéralisée ou acide nitrique 1mol/L	NaOH, HNO ₃ , 4≤pH≤12	NaOH, HNO ₃ , 4≤pH≤12	Eau déminéralisée, 5<pH<7.5 Eau déminéralisée, 5<pH<7.5
Durée /conditions	Filtration demandée ; L/S=10	48h ; L/S = 10±2	48h ; L/S = 10±2	Sous agitation permanente ; durée 24h, 8 extractions
Forme du matériau	Broyage ou tamisage demandé	95%<1 mm	95%<1 mm	<125 mm 95%<4 mm

*Les essais en « batch » c'est-à-dire en réacteurs fermés

Tableau 5 : Comparaison des essais de lixiviation sur matériaux monolithiques

	Caractérisation de base		Conformité
Référence	NEN 7345	NF EN 15863	NEN 7375 NVN 5432
Pays	Norme NL	Norme EU	Norme allemande
Réacteur	batch	Batch	Batch
Réactif	Eau déminéralisée 5<pH<7.5	Eau déminéralisée 5<pH<7.5	Eau déminéralisée pH=6.5 Solution d'acide nitrique (1M) pH=4
Durée / conditions	Filtration demandée ; L/S=10 ; 6h, 1j, 2j, 6h, 4j, 9j, 16j, 36j, 6*j	6h, 1j, 2j, 6h, 4j, 9j, 16j, 36j, 6*j	Filtration demandée ; L/S=10 ; 6h, 1j, 2j, 6h, 4j, 9j, 16j, 36j, 6*j 6h, 18h, 1j, 2j, 4j, 8j, 16j, 32j
Forme du matériau	95%<4 mm	Parallélépipédique (4x4x4 cm au min)	Parallélépipédique (4x4x8cm)

On peut recourir aux essais de lixiviation dynamique pour différentes raisons dont les plus importantes sont l'impossibilité de caractériser les mécanismes mis en jeu pour les espèces n'ayant pas un relargage purement diffusionnel, ou lorsque les espèces ont des quantités relarguées très faibles. On utilisera aussi un protocole d'essais utilisé dans la campagne expérimentale inspiré par le travail de E. Moudilou [17]. Les détails du matériel utilisé seront explicités dans le second chapitre.

2.5.2 Bilan

D'après le récapitulatif des réglementations en vigueur concernant les produits de construction, durant leur cycle de vie ou durant l'étape de déconstruction et donc leur valorisation, on va adopter la méthodologie présentée dans la norme NF EN 12920 et suivre ses différentes étapes. Plusieurs auteurs ont également étudié le comportement à la lixiviation de plusieurs types de déchets en utilisant cette méthodologie qui implique :

- L'étude du scénario et de la solution souhaitée ;
- Une caractérisation physico-chimique des matériaux considérés ;
- Une identification des modes de fixation du chrome dans la matrice cimentaire des déchets ;
- Une étude du comportement à la lixiviation des déchets, granulaires et monolithiques, et les produits de construction issus de ces déchets ;
- Une étude de la faisabilité du recyclage des granulats à base de bétons de déconstruction contenant potentiellement du chrome hexavalent ;
- La comparaison entre le comportement à la lixiviation de granulats recyclés carbonatés et non carbonatés.

Deuxième Chapitre Matériaux & Méthodes

*« La vérité est pareille à l'eau qui prend
la forme du vase qui la contient » Ibn
Khaldoun*

Matériaux & Méthodes

Dans ce chapitre, on présente les matériaux et les méthodes expérimentales utilisées dans cette étude. En premier lieu, on dresse l'inventaire des matériaux utilisés, ensuite on décrit les méthodes d'analyse et de caractérisation physico-chimique et enfin on présente les essais d'étude du comportement des différents matériaux à la lixiviation.

Afin de simuler les phénomènes de relargage des éléments métaux lourds traces de la matrice cimentaire, on a choisi de travailler sur deux formes de matériaux : monolithique et granulaire. Les échantillons utilisés pour ces travaux ont été préparés à partir :

- Des pâtes cimentaires à base de CEM I ;
- Des pâtes cimentaires à base de CEM I dopées au chrome hexavalent ;
- Des mortiers à base de granulats recyclés à différentes proportions (10%, 30% et 100%) et de ciment CEM I.

Les granulats recyclés, provenant de deux sites parisiens différents, ont été fournis par l'ATILH lors du démarrage de la thèse. Il s'agit de débris de déconstruction d'une station de distribution de ciment Calcia avec une date de construction de 1968 et situé dans le Quai d'Ivry à Paris, et un hôtel dans Paris (Porte de Versailles) (Figure 10 et 11). On a aussi utilisé quelques échantillons de bétons de déconstruction d'un bâtiment situé dans le campus de l'ESTP. Ces échantillons ont été choisis pour leurs dates de construction, dans les années 60 et 70 et donc sont fortement susceptibles de contenir des teneurs de chrome.



*Figure 10 : Station de distribution Ciment
Calcia – Quai d'Ivry - 1968*



*Figure 11 : Hôtel Paris Porte de Versailles
datant de 1972*

Ces différents matériaux ont donc subi plusieurs essais de caractérisation mais aussi des essais de lixiviation qu'on présente dans la seconde partie de ce chapitre.

1 Matériaux

Durant cette campagne expérimentale, il a été convenu de travailler avec du ciment CEM I afin de limiter les paramètres de contrôle mais aussi parce que le ciment CEM I est connu pour être plus sensible à l'altération par l'eau que les ciments composés avec des additions.

Le CEM I utilisé est fourni par *HOLCIM* et présente la composition chimique suivante (Tableau 6), obtenue par analyse par Fluorescence des Rayons X:

Tableau 6 : Composition chimique du CEM I 52,5

Oxyde	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Cl ⁻
% massique	63,9	20,0	5,1	3,4	0,8	0,34	0,75	3,1	0,05

1.1 Eprouvettes de pâte de ciment

Le rapport E/C utilisé pour la préparation des échantillons de pâte de ciment est de **0,5** ; Le protocole expérimental utilisé pour la préparation des éprouvettes de pâte de ciment suit les étapes suivantes :

- On place dans la cuve du malaxeur 1500 g de ciment ;
- On rajoute la quantité d'eau nécessaire pour avoir un rapport E/C=0,5 : pour les pâtes cimentaires dopées la quantité de dichromate de potassium est rajoutée à la quantité d'eau de gâchage ;
- On met en route le malaxeur pour 30 secondes à petite vitesse, puis 60 secondes à grande vitesse ;
- On coule la pâte de ciment obtenue dans des moules 4x4x4 cm ;
- On place les échantillons dans une chambre climatique (20°C) et à 100% d'humidité relative, en protégeant les échantillons avec du papier sulfurisé et dans des sacs hermétiques, afin d'éviter tout contact avec de l'eau ou de l'humidité, afin de limiter les phénomènes de relargage naturels. Les échantillons sont mis en cure pendant 28 jours.

Il est à noter que des essais préliminaires ont été réalisés pour des pâtes cimentaires E/C=0,3 et 0,5, pour des essais de lixiviation et le rapport E/C=0,5 a été retenu pour le reste des échantillons et des essais.

Pour les échantillons de pâtes cimentaires dopées à des doses déterminées de chrome hexavalent, une solution de « dichromate de potassium $K_2CR_2O_7$ » dosée à 1000 mg/L a été utilisée. Le dopage est réalisé dans l'eau de gâchage, en rajoutant les doses déterminées pour obtenir des échantillons dopés entre 50 mg/kg, 100 mg/kg et 1000 mg/kg de chrome hexavalent. La détermination du dosage se fait à l'aide de la formule du dosage des concentrations $C_1V_1=C_2V_2$. La préparation des échantillons dopés se fait dans des conditions de sécurité (port d'EPI obligatoire lunettes, gants et masque à gaz) bien déterminées car la solution du chrome hexavalent est dangereuse pour la santé (voire FDES Annexe 3), elle est nocive par contact et par ingestion et très nocive par inhalation. Les échantillons dopés subissent la même cure que pour les échantillons précédents, pendant 28 jours à 100% d'humidité relative et protégés de tout contact avec l'eau.

1.2 Eprouvettes de mortiers

Afin d'étudier la faisabilité du recyclage des granulats issus des bétons de déconstruction et incorporés dans de nouvelles matrices cimentaires, on a utilisé différentes proportions en granulats à partir de résultats des rapports du projet national *RECYBETON*. Les proportions en granulats recyclés retenues sont alors de 10%, 30% et 100%. Les mortiers ont été réalisés avec un ciment CEM I 52,5 et du sable naturel normalisé *EN 196-10* [70].

1.2.1 Préparation des échantillons de granulats recyclés

1.2.1.1 Concassage

La préparation des échantillons de granulats recyclés a suivi un protocole expérimental exigeant afin d'assurer la bonne homogénéité des échantillons. En effet, les échantillons de bétons de déconstruction ont été livrés à l'état brut, sous la forme de débris de grandes tailles (dépassant les 10 cm de largeur), ce qui a nécessité de passer par une phase importante de conditionnement des échantillons. La taille des granulats a d'abord été réduite à l'aide d'un marteau et d'un burin, puis à l'aide d'un concasseur à mâchoires « *Retsch BB 50* » (Figure 12 & 13).



Figure 12 : Concasseur à mâchoires Retsch BB 50 Figure 13 : Echantillons concassés 0-4 mm

La préparation des échantillons suit les deux normes d'échantillonnage *NF EN 932-2* et de quartage pour la préparation de prises d'échantillons à partir de déchets *EN 15002* et afin de déterminer les différentes caractéristiques des granulats utilisés.

La réduction de la taille des granulats, contrôlée par analyse granulométrique, est réalisée afin de se rapprocher de la distribution granulométrique d'un sable normalisé 0/2mm qui sera utilisé pour la confection des différents échantillons de mortiers. Le tamisage est donc effectué selon la norme *NF EN 933-1* (AFNOR, *NF EN 933-1*, mai 2012), et afin d'éviter la perte des fines, les granulats recyclés ne sont pas lavés avant l'essai.

L'appareillage utilisé pour effectuer l'analyse granulométrique (Figure 14) est composé d'une balance et d'une série de tamis classée de 8mm à 0.063 mm.



Figure 14: Tamiseuse mécanique

On obtient alors les différents sables à base de granulats concassés présentés dans la Figure 15 suivante :

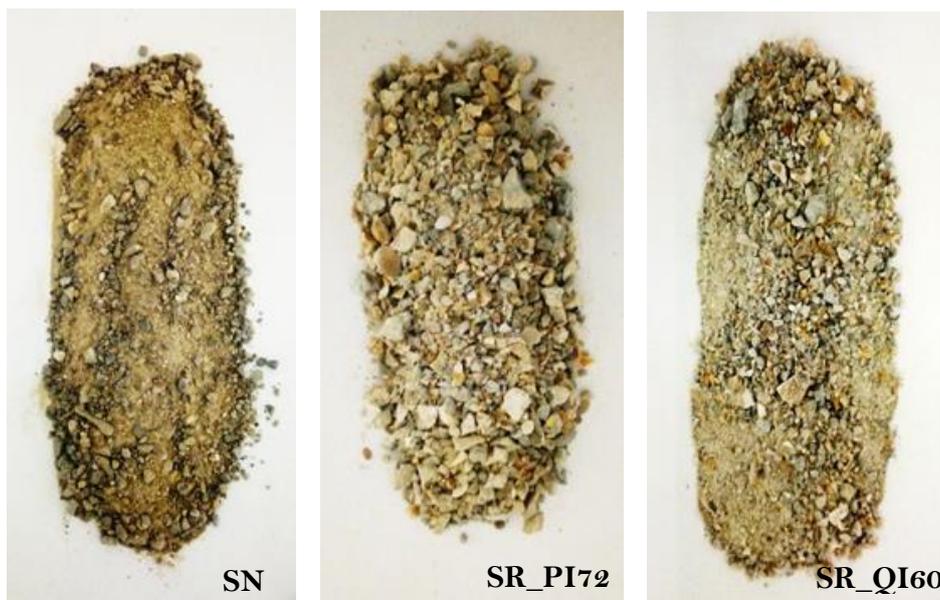


Figure 15 : Différents granulats recyclés utilisés lors de la campagne expérimentale

SN : Sable Naturel; SR_PV72 : Sable recyclé P. d'Italie; SR_QI68 : Sable recyclé du Quai d'Ivry

Une fois les granulats recyclés concassés et préparés, on procède à une carbonatation accélérée d'une partie de ces échantillons, afin d'obtenir des granulats recyclés carbonatés, que l'on va ensuite utiliser pour la confection de nos échantillons de mortiers.

1.2.1.2 Granulats carbonatés et non-carbonatés

Afin de pouvoir séparer les parties non-carbonatées des parties carbonatées, on prépare une solution de phénolphtaléine en utilisant le même procédé décrit dans la norme *XP 18-418*, afin de pouvoir visualiser à l'œil nu les parties carbonatées. Cependant, il a été difficile de séparer le cœur des échantillons (Figure 16), qui est non carbonaté, de la partie surfacique qui a été complètement carbonatée, ce qui a nécessité une carbonatation accélérée de la totalité des échantillons dans l'étuve de carbonatation. On a commencé avec un pourcentage de CO₂ fixé à 3% pour lequel le temps de carbonatation était lent (supérieur à 20 jours), et on est passé à 20% de CO₂, ce qui a permis de réduire le temps de carbonatation : 5 jours à une semaine.



Figure 16: Blocs de bétons anciens pulvérisés de phénolphtaléine

L'enceinte utilisée est une étuve CO₂ à stérilisation à air chaud qui maintient la concentration du gaz injecté (CO₂) à l'aide d'un système de mesure infrarouge intégré dans l'étuve.

Les essais de carbonatation accélérée ont été suivis par des analyses de pulvérisation de phénolphtaléine et aussi par des analyses thermogravimétriques afin de s'assurer de la carbonatation totale des échantillons.

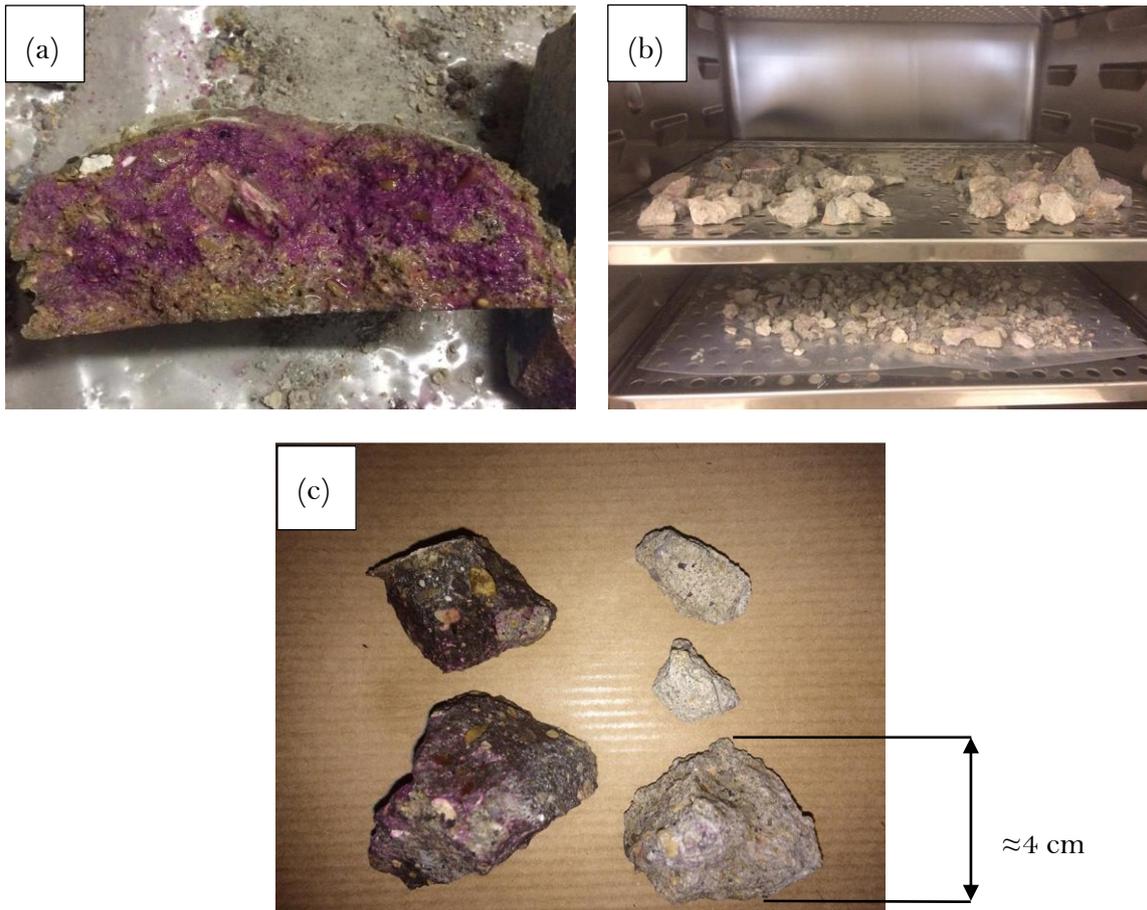


Figure 17: Protocole Expérimental de préparation des granulats recyclés ; (a) : Pulvérisation à la phénolphthaleine à l'état initial ; (b) : Mise en enceinte de carbonatation des granulats à 20% CO₂ ; (c) : Comparaison du front de carbonatation par pulvérisation à la phénolphthaleine : les échantillons à granularité > 4 cm (à gauche) nécessitent un temps de carbonatation plus important que les échantillons (à droite) < 4 cm pour lesquels une carbonatation totale est observée à après 5 jours.

1.2.1.3 Confection des éprouvettes de mortier

Les échantillons carbonatés et non carbonatés de granulats recyclés sont utilisés pour la confection des mortiers ; on utilise le même protocole expérimental décrit ci-dessous.

➤ *Protocole Expérimental*

- Calcul de la quantité d'eau nécessaire pour atteindre la saturation à l'aide du coefficient d'absorption (WA_{24})
- Séchage préalable de sable dans l'étuve à 105 °C.
- Mise en bidon étanche du sable sec avec la quantité d'eau calculée
- Homogénéisation du mélange (roulement horizontal aller-retour d'un bidon)
- Conservation du mélange dans une salle à 20°C.

1.2.1.4 Formulation des mortiers

La préparation des échantillons de mortier à base de granulats recyclés a lieu lorsque différents paramètres physiques, que l'on présente par la suite, ont été déterminés.

La quantité d'eau de gâchage est calculée selon le coefficient d'absorption en eau des granulats.

Dans cette étude les mélanges sont préparés avec différentes proportions de sables recyclés (SR) (10%, 30%, 100% en masse). Pour chaque proportion on prépare des mortiers à base de sable recyclé carbonaté (MRC) et non carbonaté (MRNC). Le Tableau 7 suivant présente l'ensemble des dosages réalisés. Un mortier à base de granulats de sable naturel a été notamment préparé (MRSN).

Tableau 7 : Formulations des mortiers utilisés dans la campagne expérimentale

Nomination	E/C	Ciment (g)	Sable naturel à l'état sec (g)	Sable recyclé à l'état sec (g)
P.C référence	0.5	1300	0	0
P.C dopée 100 ppm	0.5	1300	0	0
MRSN	0.5	450	1350	0
Mortier dopé 1000 ppm	0.5	450	1350	0
MRNC.100%	0.5	450	0	1350
MRNC.30%	0.5	450	945	405
MRNC.10%	0.5	450	1215	135
MRC.100%	0.5	450	0	1350
MRC.30%	0.5	450	945	405
MRC.10%	0.5	450	1215	135

* P.C= Pâte cimentaire ; MR=Mortiers ; SN=Sable Normalisé ; MRNC=Mortiers à base de granulats recyclés Non-Carbonatés ; MRC= Mortiers à base de granulats recyclés Carbonatés

Matériaux & Méthodes

Le processus de malaxage est basé sur la norme (NF EN 196-1) et est présenté dans le Tableau 8 suivant :

Tableau 8: Opérations de malaxage du mortier

Opération	Durée	Etat du malaxeur
Introduction de l'eau		Arrêt
Introduction du ciment		
	30 s	Vitesse lente
Introduction du sable	30 s	
Raclage de la cuve	15 s	Arrêt
	75 s	
	60 s	Vitesse rapide

Les moules sont remplis en deux temps, où l'on applique 60 coups sur la table à choc pour chaque couche.

Chaque gâchée nous permet d'obtenir trois éprouvettes 4x4x16 cm et le démoulage est effectué après 24h. Ainsi les éprouvettes sont conservées pour continuer l'hydratation dans des sacs hermétiques à l'intérieur d'une armoire à 100% d'humidité.



Figure 18 : Table à secousses

Figure 19 : Armoire Hermétique

Figure 20 : Mortiers Préparés

Une fois que les échantillons sont préparés et conservés pendant le temps de cure, on peut procéder aux différents essais de caractérisation physico-chimiques ou à des essais de lixiviation.

2 Méthodes Expérimentales

2.1 Propriétés physiques

Les granulats recyclés présentent des propriétés différentes de celles du sable normalisé, notamment pour l'absorption d'eau et la masse volumique, deux paramètres qui jouent un rôle important pour la confection des mortiers ; c'est pour cela qu'on a procédé à leur détermination.

2.1.1 Masse volumique

Pour déterminer la masse volumique et le coefficient d'absorption d'eau des granulats recyclés, des essais basés sur le protocole décrit dans la norme **NF EN 1097-6** ont été réalisés sur des échantillons de chaque site.

La norme **NF EN 1097-6**, décrit une méthode au pycnomètre pour des granulats passant au tamis de 4mm et refusés au tamis de 0,063 mm. L'essai consiste à immerger un échantillon préparé ($\geq 300\text{g}$) dans un pycnomètre rempli d'eau déminéralisée à $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$ et à éliminer l'air occlus soit en faisant tourner le pycnomètre en position inclinée ou en faisant le vide. Le pycnomètre est placé dans un bain d'eau à une température de $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$ pendant $(24 \pm 0,5)$ heures.



Figure 21 : Mise en place des pycnomètres dans le bain thermostaté

Tableau 9 : Calcul et expression des résultats

Masse volumique absolue (Mg/m^3)	$\rho_a = \rho_w \frac{M_4}{M_4 - (M_2 - M_3)}$
Masse volumique réelle séchée à l'étuve (Mg/m^3)	$\rho_{rd} = \rho_w \frac{M_4}{M_1 - (M_2 - M_3)}$
Masse volumique réelle saturée, surface sèche (Mg/m^3)	$\rho_{ssd} = \rho_w \frac{M_1}{M_1 - (M_2 - M_3)}$
Coefficient d'absorption d'eau après une immersion de 24h (%)	$WA_{24} = \frac{100 \times (M_1 - M_4)}{M_4}$

avec :

- M_1 (g) : masse dans l'air des granulats saturés et superficiellement secs ;
- M_2 (g) : masse du pycnomètre contenant l'échantillon de granulats saturés et l'eau ;
- M_3 (g) : masse du pycnomètre rempli d'eau uniquement ;

- M_4 (g) : masse de la prise d'essai séchée à l'étuve dans l'air ;
- ρ_w masse volumique de l'eau à la température d'essai, en méga-grammes par mètre cube.

2.1.2 Teneur en eau

La teneur en eau est déterminée selon la norme **NF EN 1097-5** (AFNOR, NF EN 1097-5, 2008) pour des échantillons ayant une granulométrie 0/4 mm. L'essai consiste à sécher une prise de masse M_1 dans une étuve ventilée à une température de $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$ jusqu'à atteindre la masse constante M_3 qui correspond à une différence de masse de $(\pm 0,1 \%)$ entre deux pesées successives.

La teneur en eau (w) est calculée conformément à l'équation suivante :
$$w = 100 \times \frac{M_1 - M_3}{M_3}$$

2.1.3 Propriétés structurelles

Cette partie du chapitre est consacrée aux différents essais de caractérisation des échantillons décrits précédemment. La caractérisation se concentre sur la structure microscopique des échantillons en utilisant la diffraction des rayons X, l'analyse thermogravimétrique., ainsi que sur la composition des éléments en utilisant la fluorescence des rayons X.

2.1.3.1 La diffraction des Rayons X

Afin d'identifier les phases cristallines des échantillons, on utilise la méthode la plus courante, la diffraction des rayons X. L'identification des phases minérales consiste à chercher, pour les couples distance interréticulaire - intensité donnée ($d_{hkl} - I$) des raies les plus intenses, une coïncidence entre le diffractogramme inconnu et les diffractogrammes des étalons probables, parmi une base de données (ICDD : International Centre for Diffraction Data).

Le réseau du cristal est une distribution régulière en trois dimensions des atomes dans l'espace. Ces derniers sont arrangés pour former une série de plans parallèles, séparés par une distance d qui varie selon la nature du matériau. L'interaction d'un faisceau de rayons X (longueur d'onde très courte) avec la matière donne naissance à une émission dans toutes les directions d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente. Ce phénomène de diffusion conduit à des ondes d'amplitude très faible dans le cas d'un atome. En revanche, la diffusion par la matière sur un ensemble d'atomes entraîne une interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome. Cette onde, dite diffractée, dépend de la structure atomique de la matière.

Lors d'une mesure, le matériau est irradié par un faisceau parallèle de rayons X monochromatiques qui est diffracté suivant la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad [\text{Éq. 28}]$$

Où :

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

d : est la distance interréticulaire.

θ : est l'angle d'incidence du faisceau.

n : est l'ordre de diffraction (=1, 2...)

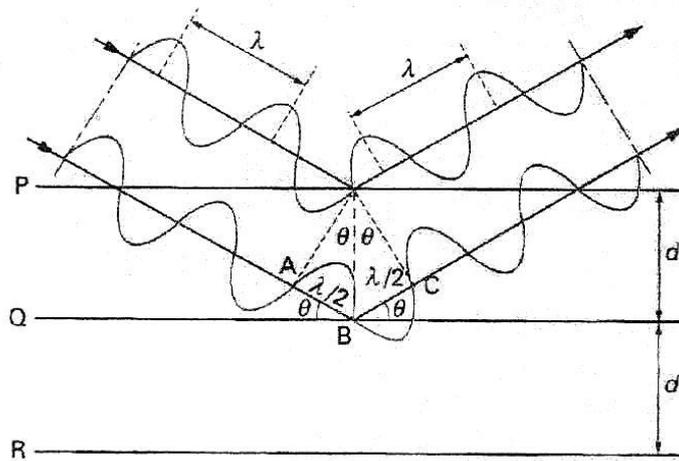


Figure 22 : Géométrie expliquant la Loi de Bragg par analogie à la réflexion

La source de rayons X est fixe et lorsque le porte échantillon tourne d'angle θ , le détecteur varie d'un angle 2θ . Les rayons diffractés sont collectés par un détecteur, ce qui nous permet d'obtenir le diffractogramme de l'échantillon étudié.

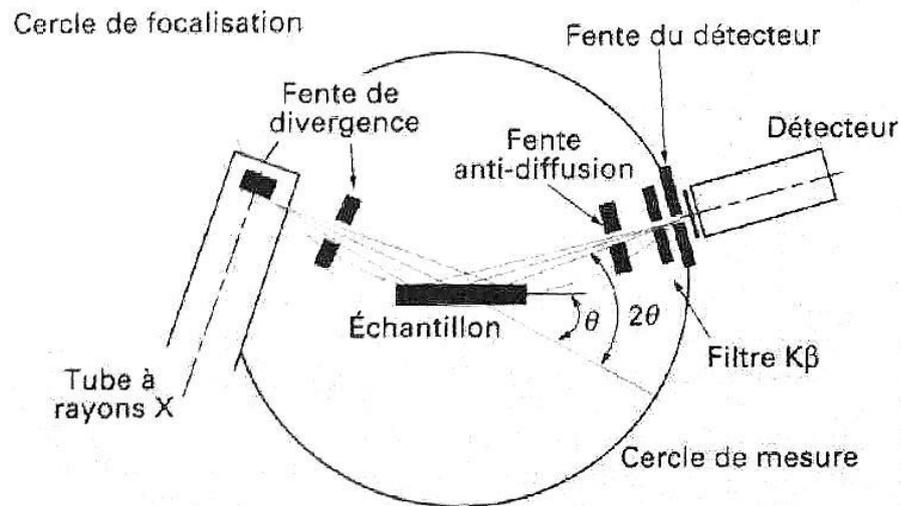


Figure 23 : Schéma d'un diffractomètre

Le dépouillement et l'analyse des résultats sont assistés par ordinateur en utilisant le logiciel DIFRRAC_Eval qui permet d'obtenir la position des pics en 2θ . Chaque pic de diffraction des différents diffractogrammes est attribué à une phase minéralogique. L'appareil utilisé pour nos essais est le « Bruker D2 PHASER » utilisant la raie d'émission k_α du cuivre ($\text{Cu } K\alpha$, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) et les mesures sont réalisées sur le domaine angulaire ($5^\circ - 99^\circ$).



Figure 24: Appareil de diffraction Bruker S2 Phaser

2.1.3.2 La fluorescence des Rayons X

L'analyse en fluorescence des Rayons X est utilisée afin de déterminer la composition élémentaire de la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon donné. Cette technique peut être utilisée pour des échantillons solides ou liquides.

Matériaux & Méthodes

Le principe de la méthode est basé sur le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire de rayons X caractéristique d'un échantillon donné. En effet, chaque atome peut avoir une configuration électronique propre, et peut émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde déterminées lorsqu'il est excité sous l'effet de rayons X qui bombardent un échantillon considéré, en passant de leur état fondamental à un état excité. Cet état instable pousse les atomes à revenir vers leurs états fondamentaux respectifs en libérant de l'énergie sous forme de photons X. L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet à la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon ainsi que leur concentration massique

Les sources de rayonnements des rayons X habituellement utilisées sont les tubes à rayons X ou les sources radioactives. Les photons X émis lors du phénomène possèdent une énergie importante qui permet d'arracher des électrons situés sur les couches proches du noyau des atomes. Plusieurs transitions électroniques sont possibles, un atome pouvant émettre plusieurs types de photons X. Pour les nommer on utilise la notation de Siegbahn, on parle de raies $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$,... Pour l'analyse du rayonnement de fluorescence X émis par l'échantillon, il existe deux grands types d'appareillage : les spectromètres à dispersion en longueur d'onde (WD-XRF, Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry) et les spectromètres à dispersion en énergie (ED-XRF, Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry). L'appareil utilisé lors de cette campagne expérimentale est le « BRUKER S2 RANGER » qui utilise un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS).



Figure 25: Appareil de Fluorescence X Bruker S2 Ranger

L'appareil est utilisé pour les échantillons des différents matériaux utilisés sous forme de poudre mais aussi sous forme liquide, pour l'analyse des éluats récoltés après les essais de lixiviation.

2.1.3.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique basée sur la mesure des variations de masse d'un échantillon maintenu dans une atmosphère de pression définie et soumis à une variation régulière de température, et qui peut être utilisée pour évaluer entre autres la carbonatation de l'échantillon ou la quantité d'hydrates formés lors de l'hydratation. Dans notre étude, on utilise cette technique afin de déterminer le taux de carbonatation des différents échantillons de bétons de déconstruction utilisés lors de cette campagne. L'appareil utilisé est « METTLER TOLEDO TGA/DSC 2 » où l'échantillon est soumis à une variation de température, d'un pas de 20°C/minute, allant jusqu'à 1100°C.



Figure 26 : Appareil ATG METTLER

L'analyse des résultats des essais est réalisée via la forme dérivée première des courbes ATG, appelée DTG, cela permet de mieux distinguer les sauts et donc d'identifier les pics plus clairement. Pour les matériaux cimentaires, on peut retrouver dans la littérature les différentes réactions qui peuvent se produire dans des plages de température bien définies. Les différentes températures de décomposition des structures majeures selon le guide du LCPC n°58 ainsi qu'autres résultats [59] sont regroupés dans le Tableau 10 suivant.

Tableau 10: Température de décomposition des constituants de béton d'après le guide LCPC n°58

110 – 130°C	C-S-H et ettringite
175 – 190°C	Monocarboaluminate de calcium hydraté
230 – 240°C	Aluminate de calcium hydraté
460 – 510°C	Portlandite
575 – 579°C	Quartz
650 – 750°C	Calcite de carbonatation
850 – 920°C	Calcite

L'une des réactions importantes les plus étudiées dans les matériaux cimentaires est la déshydroxylation de la portlandite qui se produit généralement entre 450°C et 550°C selon la réaction suivante :



Sur une plage de température allant de 600°C à 1000°C, la perte de masse peut être due à la décarbonatation du $CaCO_3$ présent initialement dans les granulats et/ou produit par carbonatation accélérée selon la réaction suivante :



2.2 Les essais de lixiviation

2.2.1 Les essais de caractérisation de base

2.2.1.1 Les essais normés NEN 7345 & NEN 7347

Des essais de lixiviation ont été réalisés selon les normes néerlandaises **NEN 7345** [66] et **NEN 7347** [67], dont le choix est explicité dans le chapitre I précédent. Le protocole d'essai décrit un test de diffusion permettant de déterminer la lixiviation des composés inorganiques de matériaux monolithiques ainsi que le mécanisme de relargage.

Matériaux & Méthodes

Le processus de déroulement de ces deux techniques qui ne diffèrent que par la forme de l'échantillon est décrit dans la suite de cette section. Les différents paramètres sont résumés dans le Tableau 11 suivant :

Tableau 11: Paramètres des Essais de lixiviation [66-67]

	NEN 7345	NEN 7347
Forme du matériau	<i>Monolithique</i>	<i>Granulaire compacté</i>
pH du lixiviant	<i>pH neutre ou acide</i>	<i>pH neutre ou acide</i>
Echéances	<i>6h, 1jr, 2jrs, 4jrs, 9jrs, 16jrs, 28jrs, 36jrs et 64jrs</i>	<i>6h, 1jr, 2jrs, 4jrs, 9jrs, 16jrs, 28jrs, 36jrs et 64jrs</i>
Mode	<i>Sans agitation</i>	<i>Sans agitation</i>

Pour ce premier essai, les éprouvettes doivent avoir des dimensions ne dépassant pas 40 mm et une surface supérieure à 75 cm². Le lixiviant utilisé pour le test est l'eau déminéralisée (pure). Le test de diffusion est exécuté selon les huit étapes suivantes :

- **Étape 1 :**

- ✓ Remplissage du récipient d'une quantité d'eau déminéralisée (l'éprouvette doit être en contact avec l'eau de tous les côtés) ;
- ✓ Récupération des éluats après 6 h ± 0,5 h et filtration ;
- ✓ Mesure du pH et de la conductivité (pour avoir des informations sur l'alcalinité et la teneur en sels de l'éluat) ;
- ✓ Analyse des éluats.

- **Étapes 2 à 8 :**

- ✓ On applique la procédure décrite dans la première étape en respectant les échéances de changement d'eau.

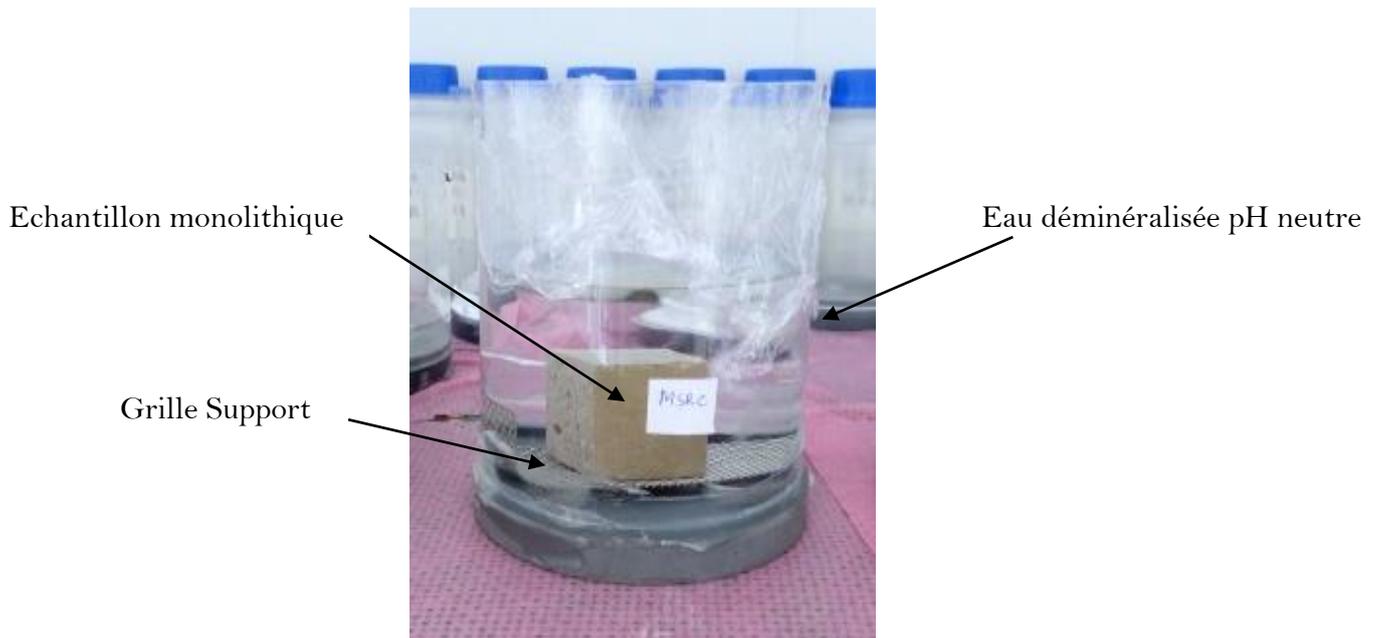


Figure 27: Essai de lixiviation sur échantillon monolithique suivant la norme NEN 7345

Les étapes de réalisation des essais selon la norme NEN 7347 sont les mêmes que celles de la norme NEN 7345 et ne diffèrent que par la prise d'essai qui est sous forme granulaire et qui doit être compactée selon un mode de compactage décrit dans la norme. Il s'agit d'une prise d'essai de $0,85 \text{ l} \pm 0,1 \text{ l}$ et d'une granularité inférieure à 4 mm (95%).

La préparation de la prise d'essai commence par un tamisage à 4 mm, puis interviennent la saturation et le compactage dans un récipient de type bécher. Le lit granulaire compacté est recouvert d'une couche de $1 \text{ cm} \pm 0,2 \text{ cm}$ de billes de verre. La hauteur d'eau au-dessus de la surface doit être de 2 cm.

Les différentes étapes de préparation (de (a) à (d)) sont explicitées dans la Figure 27 ci-dessous. Ces essais de lixiviation sont réalisés sur les échantillons de mortier préparés avec du sable recyclé ainsi que sur les échantillons de granulats recyclés.

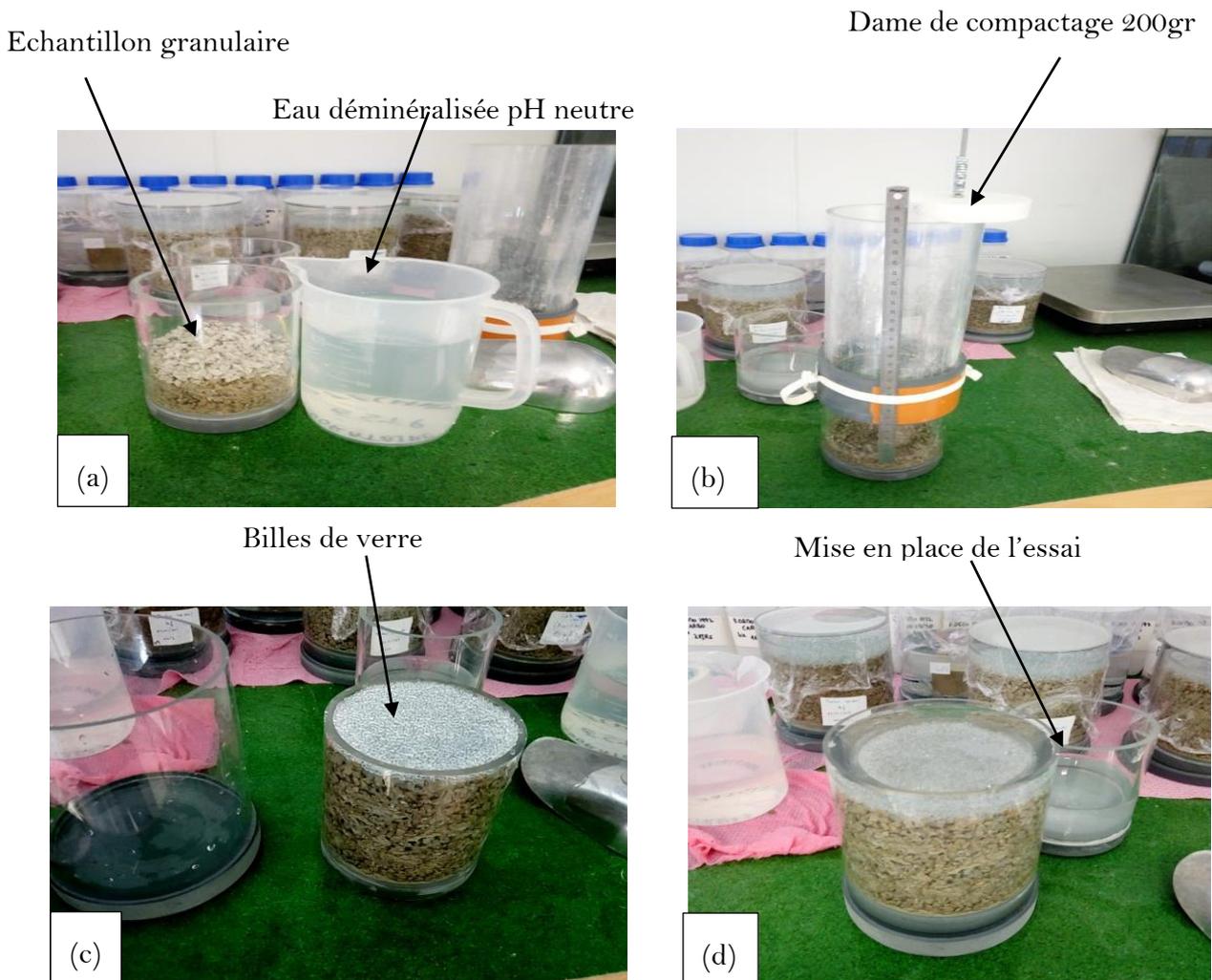


Figure 28 : Différentes étapes de préparation d'un essai de lixiviation pour un échantillon granulaire selon la norme NEN 7347 : (a) Préparation de l'échantillon avec saturation à l'eau déminéralisée ; (b) Compactage de l'échantillon à l'aide d'une dame de 200 g et 20 cm de hauteur de chute ; (c) Mise en place de l'échantillon et des billes de verre à une épaisseur de 2 cm ; (d) Mise en place de l'échantillon préparé dans un sceau rempli d'eau déminéralisée

2.2.1.2 Les essais de conformité EN 12457-2/2002 [68]

Ces essais de lixiviation, comme expliqué dans le chapitre précédent, nous aident à déterminer la classe de dangerosité des déchets dont on dispose et à vérifier leur conformité par rapport au relargage du chrome hexavalent dans l'environnement.

➤ *Protocole expérimental*

La granularité de la prise d'échantillon doit être à 95% inférieure à 4 mm. Une prise d'essai d'une masse sèche totale de $0,090 \text{ kg} \pm 0,005 \text{ kg}$ est placée dans une bouteille en verre

borosilicaté, où l'on rajoute la solution lixivante (eau déminéralisée) afin d'obtenir un rapport $L/S = 10 \text{ l/kg} \pm 2\%$. La bouteille est ainsi agitée pendant 24 heures $\pm 0,5 \text{ h}$ dans l'agitateur rotatif (Figure 29).



Figure 29: Essai de lixiviation de conformité EN 12457-2 sur échantillons de granulats recyclés

2.2.1.3 Essai d'influence du pH sur la lixiviation XP CEN/TS 15864 [69]

Cette technique de lixiviation permet d'obtenir des informations sur le relargage d'une certaine espèce inorganique jusqu'à 48h tout en imposant un rapport liquide/solide et surtout en contrôlant le pH de la solution lixivante. Par conséquent, on pourrait étudier les effets des influences extérieures telles que la carbonatation et l'oxydation sur le relargage des espèces inorganiques. Cet essai est précédé par des essais préliminaires afin de déterminer les quantités d'acides à ajouter afin d'atteindre les valeurs de pH.

➤ Protocole expérimental

Les échantillons considérés doivent avoir une granularité à 95% inférieure à 1 mm ; la surface exposée à la dégradation est plus importante, ce qui permettra d'atteindre l'état d'équilibre plus rapidement.

On prépare au moins 8 prises d'essai selon un rapport L/S initial de 10 avec les lixivants contenant des quantités d'acide différentes et prédéfinies pour obtenir des pH stationnaires pendant la durée du test.

Matériaux & Méthodes

Le mode opératoire de lixiviation comporte trois étapes :

✓ Période d'ajout d'acide en trois étapes de t_0 à t_0+4h

On introduit dans un premier temps à t_0 un volume $V_{tot}/3$ de lixiviant. On mesure le pH après 30 min de retournement. Puis on ajoute la deuxième fraction à $t_0+30min$ et la dernière à t_0+2h . On prendra soin de noter les valeurs de pH entre l'ajout de chaque fraction.

✓ Période d'équilibrage de t_0+4h à t_0+44h

Si un grand écart de pH est constaté à t_0+4h , on pourra ajouter une portion d'acide. Attention, le rapport L/S doit toujours être inférieur à 11.

On notera l'écart de pH entre t_0+4h à t_0+44h .

✓ Période de vérification de l'état d'équilibre de t_0+44h à t_0+48h

On prendra soin de noter l'écart de pH entre t_0+4h à t_0+44h . Il doit être inférieur à 0,3 unité de pH, sinon la mention spéciale devra être notée sur le rapport.

De même si un trop grand nombre de points présentent un écart supérieur à 1.5 alors le temps de l'essai sera prolongé de 24h. On vérifiera l'écart de pH entre t_0+48h à t_0+72h .

➔ Ces trois étapes seront répétées sur une prise d'essai seulement avec ajout d'eau déminéralisée, afin de déterminer le pH naturel. De même, on mesurera le pH après 4h, 44h et 48h. On pourra alors représenter graphiquement les variations du pH en fonction de la quantité d'acide ajouté.

Cependant, une étude préliminaire est nécessaire pour mener à bien ces essais. Le but est de pouvoir déterminer la capacité de neutralisation acide du matériau. Ces essais nous permettront d'évaluer la quantité d'acide nécessaire pour obtenir une valeur de pH stable à l'issue de la phase de retournement, c'est-à-dire à 48h.

➤ Essais préliminaires

Dans une bouteille de 1L en verre borosilicaté, on prend une prise d'essai de 60 g pour laquelle on rajoute de l'eau déminéralisée afin d'atteindre un rapport L/S=9. La bouteille est ensuite placée dans le dispositif à retournement pendant 1 heure à 9 tours/minute. On laisse reposer 10 min puis on mesure le pH dit « pH naturel ». Il correspond à la valeur de pH du lixiviat lorsque le lixiviant ne contient que de l'eau pure.

Par la suite on peut procéder au **titrage acide** : on rajoute une portion d'acide puis on place l'échantillon dans le dispositif pendant 30 min. On mesure le pH après avoir laissé 10 min de

repos. Cette étape est répétée autant de fois pour recueillir les valeurs de pH comprises entre 12 et 4 (ou entre le pH naturel et celui d'une pluie très acide). On prendra soin à ne pas dépasser 1,5 unité entre deux valeurs de pH afin d'avoir une courbe la plus précise possible. En traçant la courbe du pH en fonction de la quantité d'acide ajoutée (en mol H⁺/kg) on pourra alors déterminer la quantité d'acide qu'il nous faut lors des essais pour obtenir un pH particulier.

2.2.1.4 Analyse Spectroscopie Ultraviolet-Visible

i. Principe de fonctionnement

L'analyse par spectroscopie UV-Visible est principalement utilisée pour la détermination de la concentration en chrome hexavalent, si ce dernier est présent dans les éluats récoltés après essais de lixiviation.

Cette technique met en jeu l'absorption sélective des photons dont les longueurs d'onde sont situées dans le domaine de l'ultraviolet visible, c'est-à-dire entre 350 nm et 700 nm. Un échantillon soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde peut subir une ou plusieurs transitions électroniques.

Le principe de cette technique repose sur la Loi de **Beer-Lambert** :

$$A_{\lambda} = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \epsilon_{\lambda} \cdot \ell \cdot C \quad [Éq. 31]$$

Dans cette relation ;

- le rapport $\frac{I}{I_0}$ est la transmittance de la solution ;
- A est l'absorbance (ou la densité optique) à une longueur d'onde λ ;
- ϵ_{λ} est le coefficient d'extinction molaire (en L.mol⁻¹.cm⁻¹) ;
- ℓ est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée dans le spectrophotomètre (en cm) ;
- C est la concentration molaire de la solution (mol.L⁻¹).

Pour effectuer des analyses en spectroscopie UV-Visible, on utilise un instrument appelé spectrophotomètre. Le principe de fonctionnement consiste à mesurer l'intensité de la lumière qui passe à travers un échantillon puis de la comparer à l'intensité de la lumière qui passe à travers un échantillon de référence contenant le même solvant que celui utilisé pour l'échantillon dans une cuve identique.

Les résultats obtenus sont présentés soit en transmission, exprimée par le rapport entre les deux intensités obtenues en % ; ou en absorption, plus couramment, qui est exprimée à partir de la transmittance, en utilisant la loi de Beer-Lambert.

Le spectrophotomètre UV-Visible utilisé dans notre campagne expérimentale est le **Shimadzu 2600/2700**, à double faisceau, afin d'assurer la stabilité du faisceau, comme représenté dans la Figure 30 ci-dessous. Un instrument à double faisceau fonctionne de façon à séparer la lumière avant d'atteindre l'échantillon. L'un des faisceaux est utilisé comme référence et donc traverse l'échantillon blanc (absorbance nulle ou connue) et l'autre passe par l'échantillon à analyser.

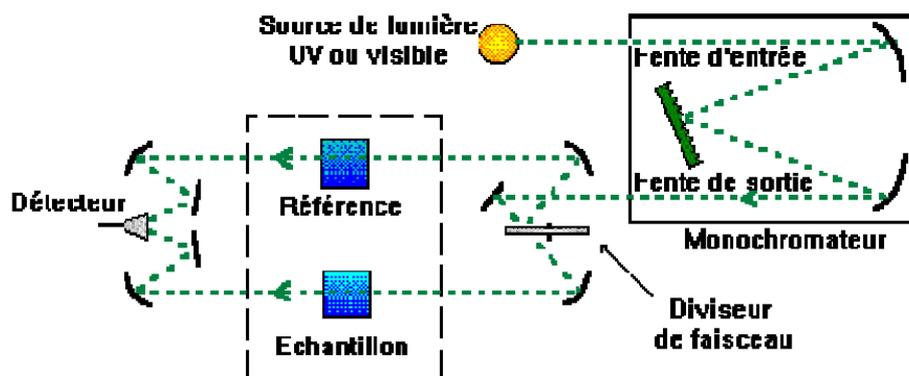


Figure 30: Schéma de fonctionnement d'un spectrophotomètre à double faisceau

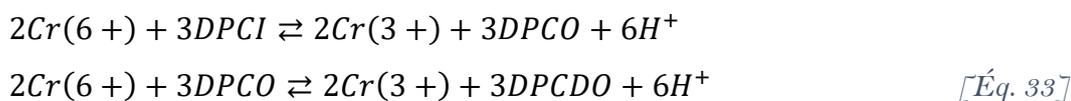
L'objectif de l'utilisation de cet appareil dans notre cas est de déterminer la concentration en chrome hexavalent dans les éluats récoltés suite aux différents essais de lixiviation. Pour mener à bien l'analyse spectroscopique, il faut maîtriser les réactions de complexation avec un solvant bien défini dans le cas du chrome hexavalent, calibrer la machine et travailler dans des conditions de pH définies.

➤ Réaction de complexation Cr (6+) -diphénylcarbazyde

Afin de détecter la présence de Cr (6+) dans une solution, on utilise une solution d'indicateur coloré de diphénylcarbazyde. On observe une réaction de complexation que l'on peut écrire selon la réaction globale suivante :



Cette réaction peut se décomposer selon les réactions avec les différents composants des Figures 31 & 32 :



DPCI (Figure 31) : Diphénylcarbazyde ; DPCO (Figure 32) : Diphénylcarbazonne ; DPCDO : Diphénylcarbadiazone

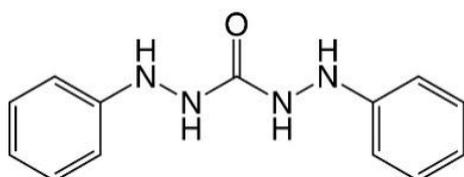


Figure 31 : DPCI (Diphénylcarbazyde)

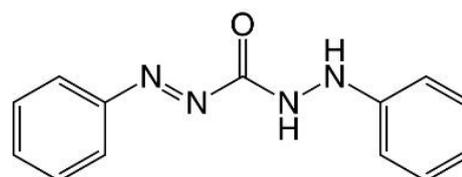


Figure 32 : DPCO (Diphénylcarbazonne)

Ces réactions de complexation ont été utilisées dans plusieurs références bibliographiques pour la spéciation du chrome hexavalent dans des solutions, notamment dans la norme NF EN 196-10, « Méthodes d'essais des ciments - Partie 10 : détermination de la teneur du ciment en chrome (6+) soluble dans l'eau », sur laquelle on se base pour les différentes analyses de nos solutions [70].

ii. Spéciation du chrome hexavalent

Plusieurs auteurs ont travaillé sur la spéciation du chrome hexavalent à l'aide des méthodes spectrophotométriques, parmi lesquels Soares & al. 2009 [60] qui ont étudié la spéciation simultanée du chrome hexavalent et du chrome trivalent. Il a ainsi été déterminé le lien entre le pH de la solution à analyser et l'intensité d'absorbance obtenue après analyse ; en effet l'absorbance d'une solution de chrome hexavalent à 0,05 mg/L a été étudiée (Figure 33). La plus forte intensité a été obtenue à 544nm pour un pH=4,5 avec une limite de détection de 0,003 mg/L et une limite de quantification de 0,01 mg/L.

Ces résultats ainsi que la méthode de détection est utilisée dans plusieurs normes a été appliquée dans notre étude avec une utilisation d'un pH comme indiqué dans la norme NF EN 196-10 [70] compris entre 1 et 2.1. Le temps d'analyse ne dépasse pas les 30 minutes de repos à une longueur d'onde de 540 nm.

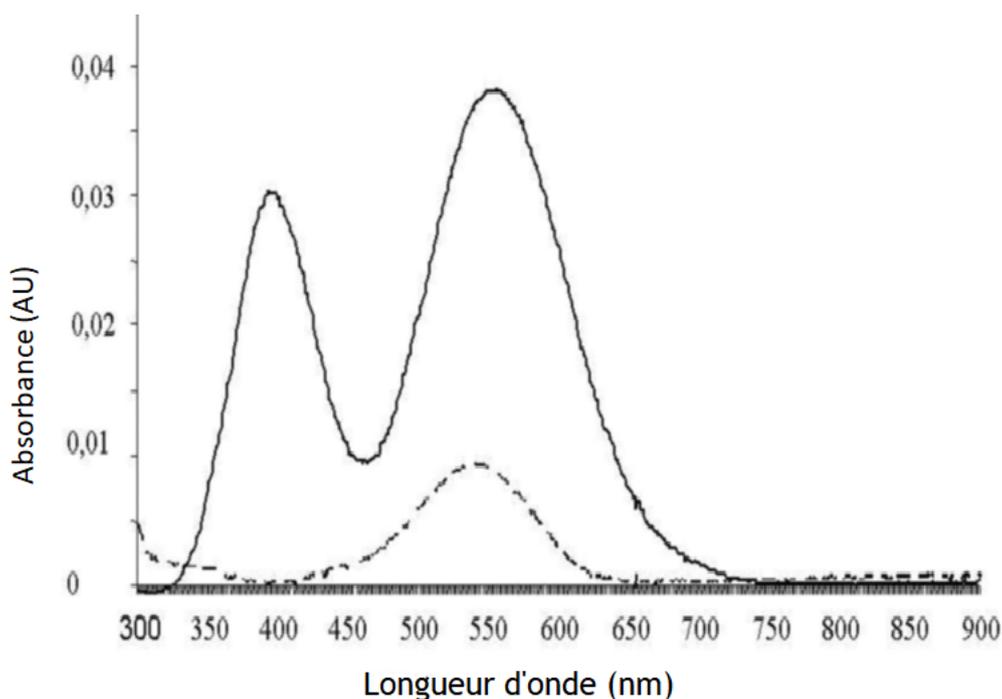


Figure 33: Spectres d'absorbance pour des solutions de Cr (+3) 50 mg/L et de Cr (+6)-diphénylcarbazyde 0,05mg/L – pour des longueurs d'onde comprises entre 300 et 900 nm [60]

iii. Calibration de l'appareil

Comme indiqué précédemment, une calibration de l'appareil est nécessaire afin de valider les résultats des analyses par la suite. Pour cela, nous avons utilisé la norme NF EN 196-10.

➤ Procédure expérimentale :

- La solution d'indicateur colorée est préparée pour une durée d'une semaine (voir Figure 34) ; il s'agit de dissoudre 0,250 g de 1,5-diphénylcarbazyde dans 50 ml d'acétone, dans une fiole jaugée de 100 ml qu'on termine au trait avec de l'eau déminéralisée ;
- On prépare ensuite cinq solutions étalons de concentrations en Cr (+6) différentes (0,1mg/L, 0,2 mg/L, 0,5 mg/L, 1,0 mg/L et 1,5 mg/L) selon la norme NF EN 196-10 [70] ;
- On rajoute aux solutions étalons respectivement 5 ml de solution d'indicateur, et on règle le pH avec l'ajout d'une solution d'acide chlorhydrique HCl à 0,04 M ; le pH obtenu est de l'ordre de 2 ;

Matériaux & Méthodes

- On obtient alors la courbe d'étalonnage () avec un coefficient de corrélation $r=0,99961$. La calibration de l'appareil est effectuée d'une façon récurrente afin d'assurer la bonne stabilité de nos mesures.

La limite de détection de cette méthode est de 0,003 mg/L et la limite de quantification est de 0,1 mg/L.



Figure 34: Solutions étalons pour la calibration du spectrophotomètre

Le même protocole expérimental est appliqué pour les échantillons obtenus après lixiviation : on prélève 5 ml de la solution à analyser que l'on verse dans une fiole jaugée de 50 ml, puis on rajoute 5 ml de solution d'indicateur et 20 ml d'eau déminéralisée. Le pH de la solution est ajusté à 2,5 par ajout de solution d'acide chlorhydrique à 4 M. L'absorbance est ensuite mesurée dans les 15 à 30 minutes après ajout de solutions d'indicateurs à 540 nm.

2.2.1.5 Lixiviation dynamique : LEACHCRETE

Ce dispositif de lixiviation dynamique, développé dans la thèse de Moudilou (2000) [17], a été utilisé dans le cadre de notre étude afin d'examiner l'éventualité de relargage du chrome hexavalent des mortiers à base de granulats recyclés dans des conditions agressives. Dans ce qui suit, on présente le principe de fonctionnement de l'appareillage et les différents paramètres d'utilisation (Figure 35 & 36).

Le relargage d'éléments traces de la pâte de ciment peut se produire pendant les tests de lixiviation dynamique. Ces essais permettent de maximiser la dégradation de la matrice cimentaire d'une part et de cumuler les faibles quantités de métaux relargués d'autre part. Pour avoir une dégradation maximale, il faut maintenir un gradient de concentration le plus important possible entre l'eau interstitielle et la solution lixiviante. Ce procédé permet donc de se placer dans les conditions les plus pessimistes puisque l'on obtient ainsi une dégradation maximale favorisant le relargage des éléments traces de la matrice cimentaire.

Matériaux & Méthodes

Dans le cas du chrome, un mode de relargage régi par un processus diffusionnel a été mis en évidence. Ce mode de relargage observé est conforme à la présence de $(\text{CrO}_4)^{2-}$ dans la solution interstitielle et à la fixation constatée du Cr (VI) par l'ettringite.

Cette technique représente des conditions de lixiviation assez sévères mais se révèle très sensible dans le cas d'étude de traces. Dans le cas des métaux lourds, elle est assez reproductible pour proposer des interprétations sur les mécanismes de relargage mis en jeu (Guérandel, 2009).

➤ Le principe du fonctionnement du montage expérimental :

Le processus d'accélération des phénomènes de relargage d'espèces inorganiques d'une matrice monolithique est principalement basé sur une régulation de pH du réacteur de lixiviation. Le principe découle de la méthode de Soxhlet's, où l'on met en place un bouilleur qui produit de l'eau déminéralisée, alimentant le réacteur de lixiviation. Afin de garder un volume d'eau fixe, une garde hydraulique via un trop-plein est mise en place. Le volume d'eau qui déborde via le trop-plein entraîne les espèces relarguées de l'échantillon qui vont s'accumuler dans le bouilleur, où l'on retrouve de l'eau déminéralisée évaporée et par la suite condensée via le réfrigérant, et redevient donc la solution lixiviante.

Les montages sont en verre borosilicaté 3.3 (Norme BS ISO 3585 : 1998). La cellule échantillon est composée d'un réacteur à double enveloppe ($\varnothing_{\text{int}} = 120 \text{ mm}$, $h = 175 \text{ mm}$) thermostaté par un bain thermostatique (CRYTHERMOSTAT MINISTAT +25/+120°C, BIOBLOCK) pour lixivier des échantillons.

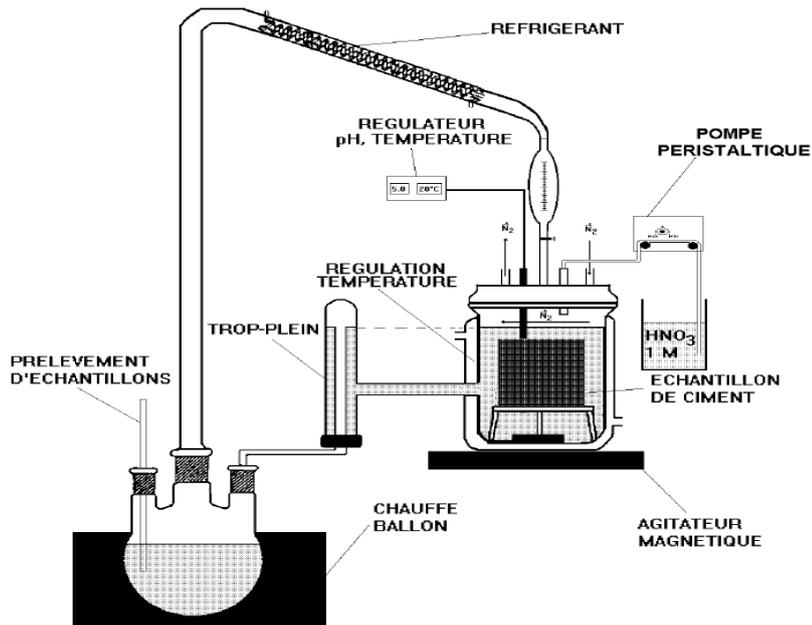


Figure 35: Schéma de principe du CTG-LEACHCRETE [17]

Le réacteur est surmonté d'un couvercle comportant cinq piquages : deux pour l'introduction des sondes de température et de pH, un pour l'arrivée d'acide régulant le pH, un autre pour l'arrivée d'azote (éviter la carbonatation) et un dernier pour l'alimentation en eau distillée via une ampoule graduée qui permettra de mesurer les débits de recirculation du montage.



Figure 36: Dispositifs de LEACHCRETE mis à disposition au CRIC

Matériaux & Méthodes

Les paramètres à vérifier sont :

- la vitesse de dégradation (essais réalisés pour Na^+ ; K^+ ; Ca^{2+} et $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$)
- l'agitation → le fonctionnement du réacteur de lixiviation (la solution lixivante doit être parfaitement agitée pour que les concentrations des ions relargués et celle de l'acide ajouté soient uniformément identiques dans le réacteur).

➤ Les conditions expérimentales de lixiviation :

Les deux paramètres qui peuvent accélérer la vitesse de dégradation et donc augmenter les quantités de métaux en traces relargués au cours d'essais de lixiviation sont le **pH** et la **température**.

- Le choix du pH se fait selon la norme de « classification des environnements agressifs vis-à-vis du béton » **NF P 18-011** (1992).
- La température élevée augmente principalement les coefficients de diffusion des espèces présentes dans l'eau interstitielle → vérification selon la Loi d'Arrhenius
- Eau de gâchage : selon la norme **NF P 18-357**

Les lixiviats sont prélevés en démontant le ballon après refroidissement du montage. Ce ballon est alors placé sous agitation pendant 10 minutes de manière à mettre en suspension les éventuelles particules solides. Vingt millilitres sont prélevés et placés dans des récipients en verre.

La charge des lixiviats est déterminée grâce à la technique de Spectrométrie d'Emission Atomique à source Plasma à Couplage Inductif (ICP-AES) (Figure 37 & 38).



Figure 37 : Appareil d'ICP-OES mis à disposition au CRIC



Figure 38: Préparation des échantillons prélevés à analyser

2.3 Récapitulatif

Les essais de lixiviation sont réalisés sur des matériaux monolithiques et granulaires constitués de particules de taille inférieure à 4 mm et inférieure à 1 mm pour les essais de conformité. Les essais sont réalisés sur les échantillons de sable recyclé, mais aussi sur les pâtes cimentaires et les mortiers confectionnés. La caractérisation physico-chimique et la caractérisation structurelle sont menées en parallèle conformément au programme expérimental prévu.

Troisième Chapitre Caractérisation & Validation

Ce chapitre est consacré à la présentation de la première partie des résultats de la campagne expérimentale de la thèse. Il est divisé en deux parties distinctes :

- La première partie est dédiée à la présentation des matériaux de l'étude, leurs caractérisations et la confection des différents échantillons ;*
- La seconde partie, consacrée aux essais de lixiviation, est intitulée Validation. En effet, le but de la présentation du protocole expérimental est notamment sa validation. Trois étapes sont suivies dans ce sous-chapitre : on commence par un récapitulatif des différentes méthodes d'interprétation des résultats de lixiviation, ensuite un bref rappel de notions de base et enfin on présente les résultats de lixiviation pour les différents échantillons testés.*

Note 1 : Dans tout le chapitre, les granulats recyclés sont désignés par SR ; S pour Sable et R pour recyclé.

Note 2 : Les échantillons de mortiers sont par conséquent désignés comme suit :

MRSR_Pourcentage de substitution de granulats (%) recyclés_Non carbonatés (NC)/Carbonatés (C)

Exemple : MRSR_100%NC : mortier à base de granulats recyclés 100% non carbonaté

1 Matériaux – Caractérisation & Confection

1.1 Caractéristiques physico-chimiques des granulats recyclés

1.1.1 Composition chimique : Fluorescence des rayons X

Dans un premier lieu, on donne la composition chimique des échantillons de granulats recyclés (Tableau 12), provenant des deux sites : Porte d'Italie (PV72) et Quai d'Ivry (QI68).

Tableau 12 : Composition chimique des différents échantillons de granulats recyclés SR_PV72 et SR_QI68

Composition (%)	SR_PV72	SR_QI68
CaO	38.60	35.20
SiO₂	40.61	45.73
Al₂O₃	3.97	2.89
Na₂O	1.8	2.4
MgO	1.2	1.4
Fe₂O₃	2.30	1.97
Cr₂O₃	0.02	0.03

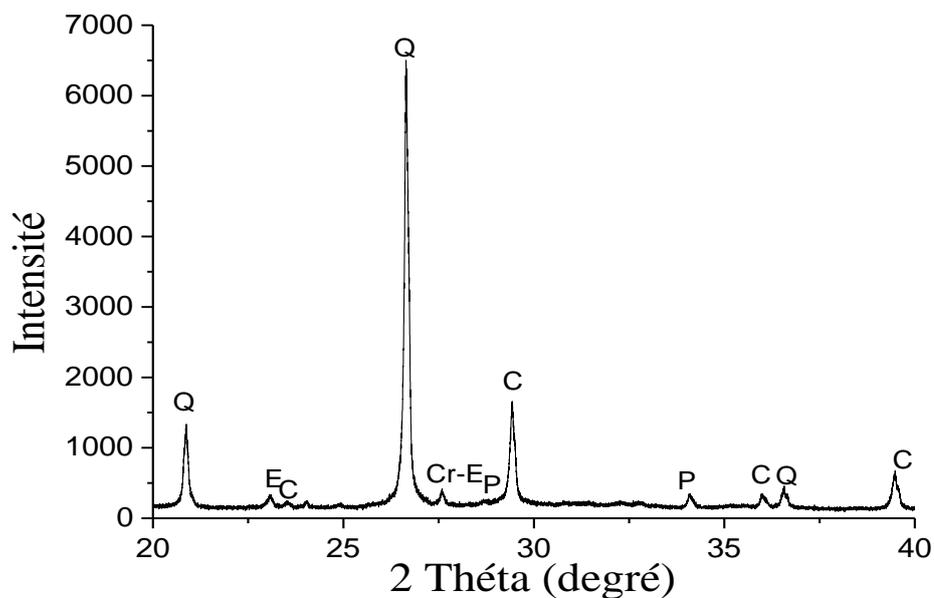
On observe en premier lieu que la composition chimique des deux échantillons est proche. En second lieu, on remarque la présence dans les deux échantillons de quantités déjà importantes de calcaire, mais plus importante encore est la quantité de chrome. En effet, les deux échantillons contiennent plus de 150 mg/kg de chrome total.

1.1.2 Caractérisation des phases cristallines : Diffraction des rayons X

On rappelle, comme décrit dans le Chapitre II, qu'une partie des matériaux a fait l'objet d'une carbonatation accélérée. Afin de vérifier que ces échantillons ont été bien carbonatés, on procède à des analyses en diffraction des rayons X, pour des échantillons de granulats recyclés avant et après carbonatation. Les résultats de ces analyses sont présentés ci-après.

1.1.2.1 Avant carbonatation

Les échantillons de granulats recyclés ont été analysés par diffraction des rayons X, afin de déterminer les différentes structures présentes. Dans les Figures 39 & 40 suivantes, on présente les diffractogrammes obtenus pour les deux échantillons.



*Figure 39 : Diffractogramme de l'échantillon de SR_PV72 avant carbonatation
(SR sable recyclé)*

L'analyse globale du diffractogramme obtenu montre l'existence de la calcite (C), à faible quantité, et le quartz (Q) qui est prédominant.

1.1.2.2 Après carbonatation

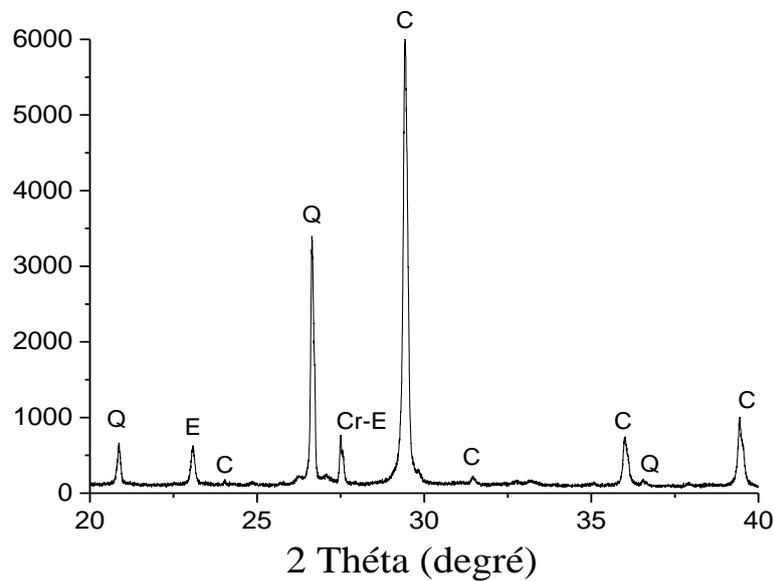


Figure 40 : Diffractogramme de l'échantillon de SR_PV72 après carbonatation

D'après l'analyse du diffractogramme de la Figure 40, on observe un changement dans les pics de calcite (C) qui sont devenus prédominants par rapport à ceux du quartz (Q) et de la portlandite (P) de la Figure 40 précédente. On peut alors conclure que la carbonatation accélérée a été efficace et a conduit à l'obtention d'échantillons suffisamment carbonatés pour la suite des essais.

Afin de conforter ces résultats, on procède à des analyses thermogravimétriques (ATG) pour les mêmes échantillons.

1.1.3 Analyses thermogravimétriques

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées notamment pour déterminer le taux de carbonatation des échantillons qui ont subi de la carbonatation accélérée, et donc pour valider aussi le protocole expérimental adopté pour carbonater les échantillons de bétons recyclés (voir Figure 41).

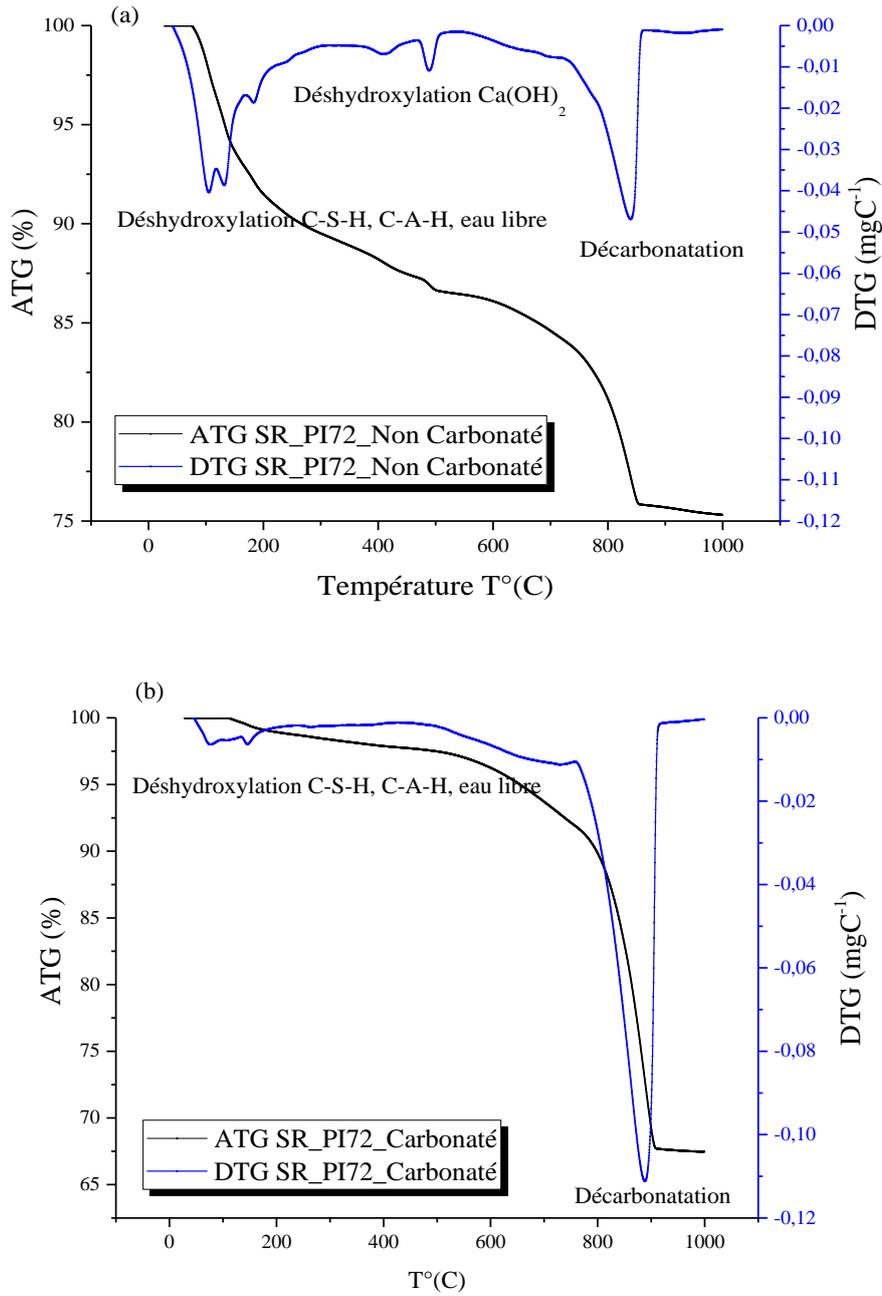


Figure 41: (a) Analyse thermogravimétrique ATG des échantillons SR_Non carbonatés ;

(b) Analyse thermogravimétrique ATG des échantillons carbonatés

L'analyse thermogravimétrique des échantillons de granulats recyclés, carbonatés et non carbonatés, montre qu'après carbonatation on a une quasi-totalité de la consommation de la portlandite initialement présente dans les échantillons avant carbonatation.

En effet, on rappelle que la carbonatation implique la consommation de la portlandite afin de produire de la calcite ; et que la portlandite a pour température de décomposition $\approx 450^\circ\text{C}$ (Chapitre II), température à laquelle elle subit une déshydroxylation.

L'un des paramètres qui peut renseigner sur la décarbonatation est notamment le taux de calcite présente dans les échantillons.

Afin de pouvoir calculer ce taux, on utilise les données de l'analyse thermogravimétrique qui permettent d'estimer la quantité de calcite présente initialement dans les échantillons.

La perte de masse attribuée à la décarbonatation de la calcite correspond à une perte d'oxyde de carbone. D'après l'équation 34 suivante, le nombre de moles d'oxyde de carbone (n_{CO_2}) correspond au nombre de moles de calcite (n_{CaCO_3}) qui se décompose.



Afin de calculer le taux de calcite, on utilise les données issues de l'analyse ATG à une température avoisinant les 800°C correspondant à la décarbonatation. Le calcul de ce taux se fait suivant l'équation 35 suivante :

$$\%_{\text{CaCO}_3} = \frac{\Delta m}{m_e} * \frac{M(\text{CaCO}_3)}{M(\text{CO}_2)} * 100 \quad [\text{Éq. 35}]$$

Avec

Δm : perte de masse de l'échantillon entre 750°C et 800°C , lue sur la courbe ATG ;

m_e : masse initiale de l'échantillon ;

$M(\text{CaCO}_3)$: masse molaire de la calcite (100,09 g/mol) ;

$M(\text{CO}_2)$: masse molaire de l'oxyde de carbone (44,01 g/mol).

Caractérisation & Confection

En appliquant l'équation 1-2 pour les deux courbes de la Figure 41 pour les deux échantillons, on obtient les résultats suivants :

$$\%_{CaCO_3} (PI72_NC) \approx 13\%$$

$$\%_{CaCO_3} (PI72_C) \approx 47\%$$

De ce qui précède, on peut conclure que la méthode de carbonatation accélérée utilisée afin d'obtenir des granulats recyclés carbonatés est efficace et suffisante pour produire une carbonatation quasi-totale de nos échantillons.

Dans ce qui suit, on présente les résultats des essais de caractérisation des propriétés physiques des granulats recyclés qui seront pris en compte, par la suite, lors de la confection des mortiers.

1.2 Propriétés physiques des SR (sables recyclés)

Les différents échantillons de granulats recyclés SR ont subi des essais de caractérisation afin de déterminer leurs propriétés physiques qui seront prises en considération lors de la confection des échantillons de mortiers à base de SR.

1.2.1 Analyse granulométrique NF EN 933-1

Les analyses granulométriques ont été réalisées sur les échantillons de SR, ainsi que sur le sable naturel utilisé lui aussi pour la confection des mortiers dédiés aux essais de lixiviation. Les résultats obtenus sont donnés dans la Figure 42 suivante.

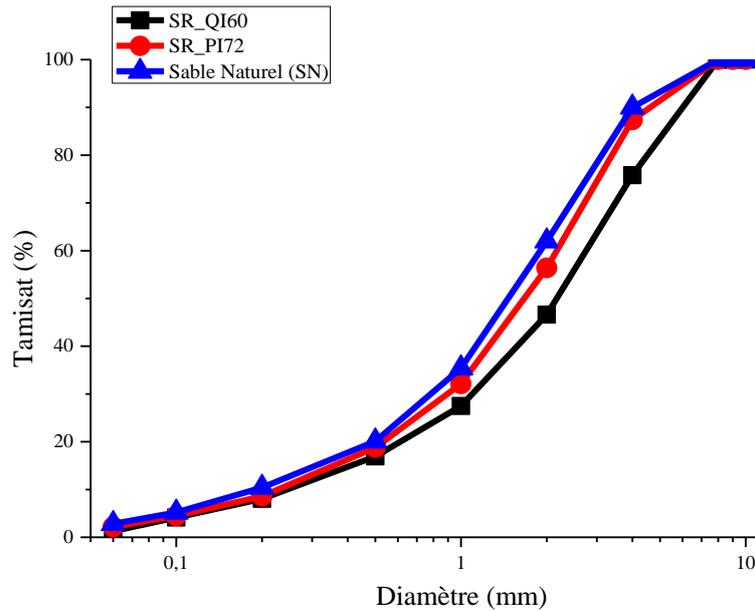


Figure 42 : Courbe granulométrique des RCA et du sable naturel utilisés dans la confection des échantillons

Le concassage des SR a été réalisé dans le but d'avoir un sable de distribution granulométrique proche de celle du sable naturel (SN), utilisé pour la confection du mortier de référence. On obtient alors des sables recyclés (SR_PV72 et SR_QI68) après concassage, de distribution granulométrique entre 0 et 4 mm. Cette distribution granulométrique est adaptée à la confection de mortiers.

1.2.2 Absorption d'eau

Nous avons remarqué que les matériaux recyclés présentaient un taux d'absorption d'eau important, du fait, probablement, de la présence d'une quantité importante de calcaire dans les échantillons. Les résultats du Tableau 13 ont été considérés pour le calcul de la quantité d'eau nécessaire à la confection des mortiers.

Tableau 13 : Résultats des essais d'absorption d'eau pour les granulats recyclés SR_PV72 et SR_QI68

	SR_PV72	SR_QI68
Masse volumique (g.cm ⁻³)	2,5 ± 0.3	2,7 ± 0.3
WA ₂₄ (% massique)	15 ± 0.8	19,6 ± 0.8

1.2.3 Conclusion

La détermination des différentes caractéristiques des matériaux a été nécessaire pour la confection des échantillons qui sont soumis aux essais de lixiviation. Les étapes de confection des échantillons sont décrites dans le chapitre II. Les mortiers soumis aux essais de lixiviation sont par la suite analysés, afin de déterminer les différentes caractéristiques et compositions chimiques.

1.3 Confection des échantillons

1.3.1 Les pâtes cimentaires ordinaires et les pâtes cimentaires dopées

Les pâtes cimentaires ont été préparées avec du ciment CEM I, avec un rapport E/C=0.5. Il est à noter que des pâtes cimentaires dopées à 100 ppm à différents rapports E/C (0,3 et 0,5) ont été confectionnées dans le but de vérifier l'influence de la teneur en eau sur les essais de lixiviation. Le rapport E/C=0,5 a été ainsi retenu suite à la conclusion la non-influence du rapport E/C sur les résultats des essais de lixiviation, mais aussi pour avoir les mêmes teneurs en eau pour les pâtes cimentaires et les mortiers.

Pour les échantillons de pâtes cimentaires dopées à des doses déterminées de chrome hexavalent, une solution de « dichromate de potassium $K_2CR_2O_7$ » dosée à 1000 mg/L a été utilisée. Le dopage est réalisé dans l'eau de gâchage, en rajoutant les doses déterminées pour obtenir des échantillons dopés entre 100 mg/kg et 1000 mg/kg de chrome hexavalent. La détermination du dosage se fait à l'aide de la formule du dosage des concentrations $C_1V_1=C_2V_2$. La préparation des échantillons dopés se fait dans des conditions de sécurité bien déterminées afin d'éviter tout contact de la solution du chrome hexavalent, solution dangereuse, avec la peau ou pour éviter tout risque d'inhalation. Les échantillons dopés subissent la même cure

que les précédents, pendant 28 jours à 100% d'humidité relative et protégés de tout contact avec l'eau.

Les résultats des analyses en diffraction X sont exploités : la vérification du dopage de la matrice cimentaire ainsi que la présence du chrome sous ses deux formes (trivalente et hexavalente) seront décrits dans le Chapitre (VI).

1.3.2 Les mortiers

Les échantillons de mortiers, confectionnés selon les étapes décrites dans le chapitre II précédent, ont eux aussi subi des analyses afin de déterminer quelques propriétés qui seront nécessaires à l'interprétation des résultats de lixiviation. Parmi ces propriétés, la porosité ouverte pour laquelle le Tableau 14 suivant récapitule les différentes valeurs obtenues pour les échantillons de mortiers à base de granulats recyclés. Les essais de porosité ont été réalisés sur des mortiers âgés de 28 jours, deux échantillons sont testés par type de mortiers.

Tableau 14 : Porosité ouverte à 28 jours des échantillons de mortiers confectionnés au laboratoire

Formulation	MRSN	MSRNC.100%	MSRNC.30%	MSRC .30 %
Porosité ouverte (%)	9,05 ± 0.6	27,11 ± 0.6	22,46 ± 0.6	23,23 ± 0.6

La porosité ouverte est un paramètre physique important dans notre étude ; les coefficients de diffusion peuvent en dépendre. La relation entre ces deux grandeurs va être mise en évidence plus loin, à la suite de l'interprétation des résultats des essais de lixiviation.

1.3.3 Conclusion

On procède aux essais de lixiviation sur les pâtes cimentaires, les mortiers à base de granulats recyclés et sur le mortier de référence à base de granulats naturels. Les différents échantillons sur lesquels les essais de lixiviation sont effectués sont récapitulés dans le Tableau 15.

Tableau 15 : *Tableau récapitulatif des échantillons et essais*

Echantillon	NEN 7345	NEN 7347
RCA_1972	×	✓
RCA_QI	×	✓
PC_REF	✓	×
PC_DOPE	✓	×
MRSN_REF	✓	✓
MRSN_DOPE	✓	✓
MRSR30%NC	✓	✓
MRSR30%C	✓	✓
MRSR100%NC	✓	✓
MRSR100%C	✓	✓

La seconde partie de ce chapitre porte sur la validation des essais de lixiviation réalisés durant la campagne expérimentale. Cette partie du chapitre est totalement consacrée à la présentation des méthodes d'interprétation des résultats de lixiviation. Elle sera suivie par l'analyse et l'interprétation des résultats de relargage du calcium, puis par la validation du protocole expérimental.

2 Les essais de lixiviation

2.1 Interprétation des résultats expérimentaux

2.1.1 Description phénoménologique

Dans le premier chapitre (cf. 1.4), on a décrit les différents mécanismes de transfert des constituants de la matrice vers la solution agressive lors du processus de lixiviation qui sont :

- La dissolution surfacique
- Le lessivage
- La diffusion

La lixiviation des matrices cimentaires est généralement liée à des phénomènes de diffusion des ions de l'eau interstitielle vers l'extérieur, le milieu agressif, couplés à la dissolution progressive des hydrates. La diffusion ionique est donc le mécanisme de base lors de la dégradation des matrices cimentaires.

La description phénoménologique de la dégradation de la matrice cimentaire concerne la décalcification de cette dernière. La décalcification est souvent associée à plusieurs modes de dégradation chimique : la carbonatation, la lixiviation (à pH neutre ou pH acide) et les attaques aux sulfates. Plusieurs auteurs se sont concentrés sur cette description en se basant sur les résultats expérimentaux des essais de lixiviation simples ou accélérés sur des pâtes cimentaires à base de CEM I en présence de solution lixiviante à pH neutre ou pH acide. La décalcification de la matrice cimentaire est engendrée par des gradients de concentration qui vont créer des déséquilibres thermodynamiques, ce qui se traduit par la dissolution des hydrates et donc le relargage des ions calcium. La portlandite se dissout en premier lieu, ce qui a pour conséquence l'augmentation de la concentration des ions calcium dans la solution poreuse. Par la suite, les gels C-S-H se dissolvent, afin de compenser les pertes en portlandite, et on a alors des gels C-S-H d'un ratio Ca/Si plus faible que celui de la forme initiale [61,62].

Faucon & al [63] ont observé la lixiviation à la surface de matériaux cimentaires et ont remarqué une dissolution sélective à la surface de la matrice. En effet, les analyses en diffraction des rayons X (DRX) menées sur la surface ont révélé une présence des phases ettringitiques AFm, AFt mais aussi de la portlandite.

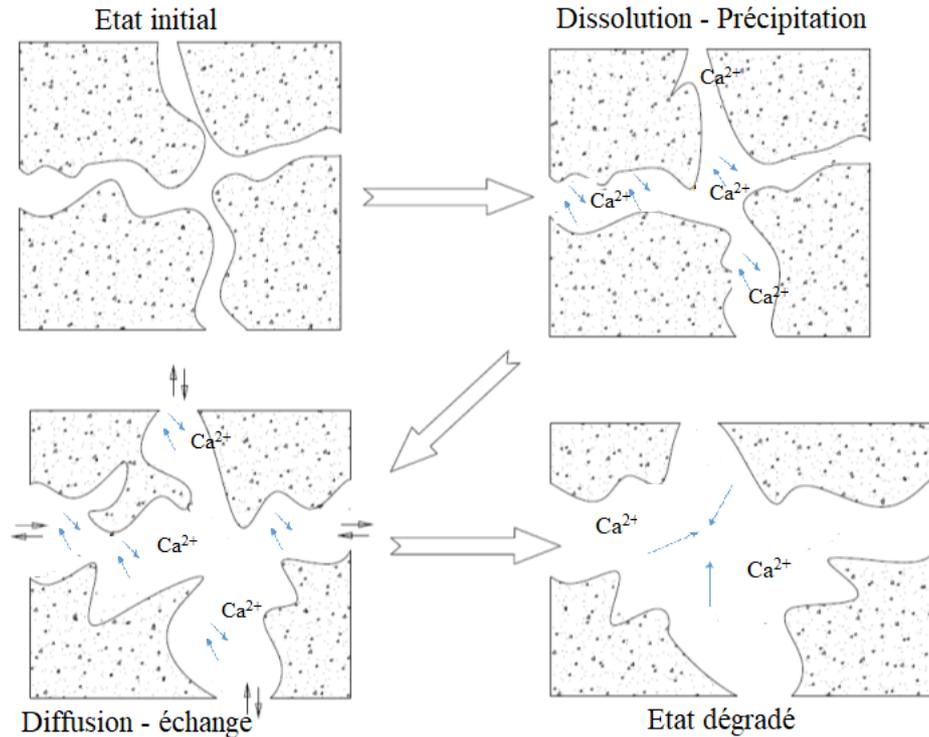


Figure 43 : Processus de lixiviation d'un matériau cimentaire [64]

2.1.2 Résultats & interprétations

Pour l'interprétation des résultats expérimentaux des essais de lixiviation semi-dynamique (Tank Test) en batch effectués durant la campagne expérimentale, on peut utiliser plusieurs méthodes qu'on présente dans ce qui suit, et qu'on va adopter.

On rappelle que dans le cas d'une matrice cimentaire, on parle souvent de transfert par diffusion. La matrice cimentaire est considérée comme un milieu poreux, peu perméable, isotrope, saturé et homogène avec une présence initiale des espèces chimiques mobiles dans la solution interstitielle. Pour l'interprétation des résultats des essais expérimentaux, on se base sur les solutions des équations de Fick, rappelées dans le premier chapitre (cf. 1.4). On rappelle aussi que, dans le cas d'une approche simplifiée pour diffusion pure sans épuisement des éléments relargués, les hypothèses suivantes sont établies :

- La mobilité d'un contaminant est limitée par le mécanisme de diffusion ;
- La concentration de l'espèce lixiviée est initialement égale à une constante ;
- La matrice est considérée comme un milieu semi-infini ;
- La concentration est nulle à la surface du solide considéré.

L'interprétation des résultats de lixiviation est généralement effectuée via des représentations graphiques ou des méthodes de calcul présentées dans la description des différentes normes.

2.1.2.1 Représentations Graphiques

Le calcul des différentes grandeurs nécessaires à l'interprétation des résultats de lixiviation se fait en application des étapes décrites par les normes utilisées dans l'étude (NEN 7345 & NEN 7347).

- Lixiviation mesurée d'un composé dans la fraction i , E_i^*

$$E_i^* = \frac{c_i * V}{f * A} \quad (\mu\text{g}/\text{m}^2) \quad [\text{Éq. 36}]$$

Avec c_i : concentration de l'espèce à la fraction i ($\mu\text{g}/\text{l}$)

V : volume de l'éluat (l)

f : facteur adimensionnel

A : surface de l'éprouvette (m^2)

- Lixiviation mesurée cumulée d'un composé pour les fractions $i=1$ jusqu'à N tel que N est le nombre de périodes de renouvellement prescrits par la norme ($N=8$)

$$\varepsilon_n^* = \sum_{i=1}^n E_i^* \quad [\text{Éq. 37}]$$

$n = 1$ jusqu'à N compris

- Lixiviation cumulée arithmétique

$$\varepsilon_n = E_i^* \frac{\sqrt{t_i}}{\sqrt{t_i} - \sqrt{t_{i-1}}} \quad [\text{Éq. 38}]$$

$n = 1$ jusqu'à N compris

Avec

t_i : moment de renouvellement de la fraction i , c'est-à-dire moment de la fin de la fraction i (secondes) ;

t_{i-1} : moment de renouvellement de la fraction $(i-1)$ (secondes)

Validation

Ces différentes grandeurs calculées à partir de résultats expérimentaux vont servir principalement à l'interprétation des mécanismes de relargage.

La courbe des points de lixiviation cumulée et de lixiviation cumulée arithmétique est représentée, en échelle logarithmique, dans un même graphe. L'examen visuel du nuage de points obtenus peut nous donner une première idée sur l'interprétation des résultats. Les différents cas de figure qui peuvent être présentés sont récapitulés dans l'Annexe 1. Sur une représentation en échelle logarithmique de la masse en fonction du temps, les points de lixiviation cumulée arithmétique sont alignés sur une droite de pente +0.5.

Une autre application, selon les étapes décrites dans la norme, est le calcul des différentes pentes de la courbe de lixiviation cumulée arithmétique, pour chaque « trajet » entre deux échéances de renouvellement de lixiviant définies (Figure 44).

On a ainsi :

- Trajet Total : 2-7
- Trajet du Début : 1-4
- Trajet du Milieu : 3-6
- Trajet de la Fin : 5-8

Les pentes sont calculées au moyen de la régression linéaire de la relation $\log \mathcal{E}_n - \log t_i$. Ainsi, sur la base des résultats obtenus, le mécanisme de relargage peut être déduit.

- $r_c > 0,65$: phénomène de dissolution
- $0,35 < r_c < 0,65$: mécanisme de diffusion
- $r_c < 0,35$: si au début de l'essai, phénomène de lessivage surfacique

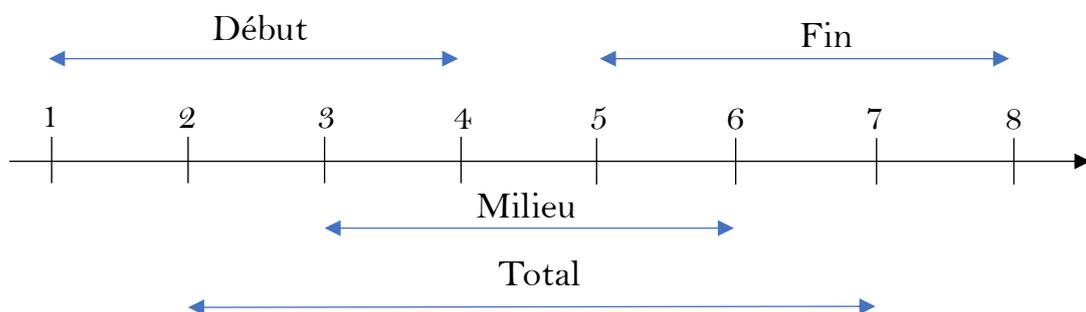


Figure 44: Différents Trajets des échéances de l'essai de lixiviation : Début 1-4, Milieu 3-6 ; Total 2-7 ; Fin 5-8

D'autres représentations graphiques peuvent aussi être utilisées pour l'interprétation des résultats expérimentaux, et cela parallèlement aux étapes décrites précédemment, parmi lesquelles les droites représentant l'évolution des masses cumulées relarguées en fonction de la racine carrée du temps.

La relation entre la masse lixiviée pour la fraction i et la racine carrée du temps peut s'écrire :

$$m_i(t) = 2C_{o,i} \cdot \sqrt{\frac{D_{a,i} \cdot t}{\pi}} = c^{te} \cdot \sqrt{t} \quad [Éq. 39]$$

Avec

$C_{o,i}$: concentration initiale de l'élément (mol/l)

$D_{a,i}$: coefficient de diffusion apparent (m^2/s)

t : temps de lixiviation (s)

Le coefficient de diffusion peut alors être calculé à partir de l'équation de la droite de tendance et en connaissant la concentration initiale relargable (C_0).

Dans une étude publiée par le ministère de l'environnement canadien, Côte [65] a identifié graphiquement quatre mécanismes de lixiviation, en représentant la lixiviation cumulée en fonction de la racine carrée du temps (Figure 45 & Figure 46).

En effet, d'une manière générale, face à un mécanisme de diffusion, on retrouve une courbe linéaire qui représente la masse relarguée en fonction du temps, passant par l'origine. Dans le cas d'un mécanisme de diffusion accompagné au début par une résistance de la matrice cimentaire à la dégradation, on observe un plateau de pente faible. Dans le cas où on a un mécanisme de diffusion avec un lessivage surfacique initial, la même observation est établie mais avec une pente plus importante ; les Figures 45 et 46 illustrent ces deux types de configuration.

Validation

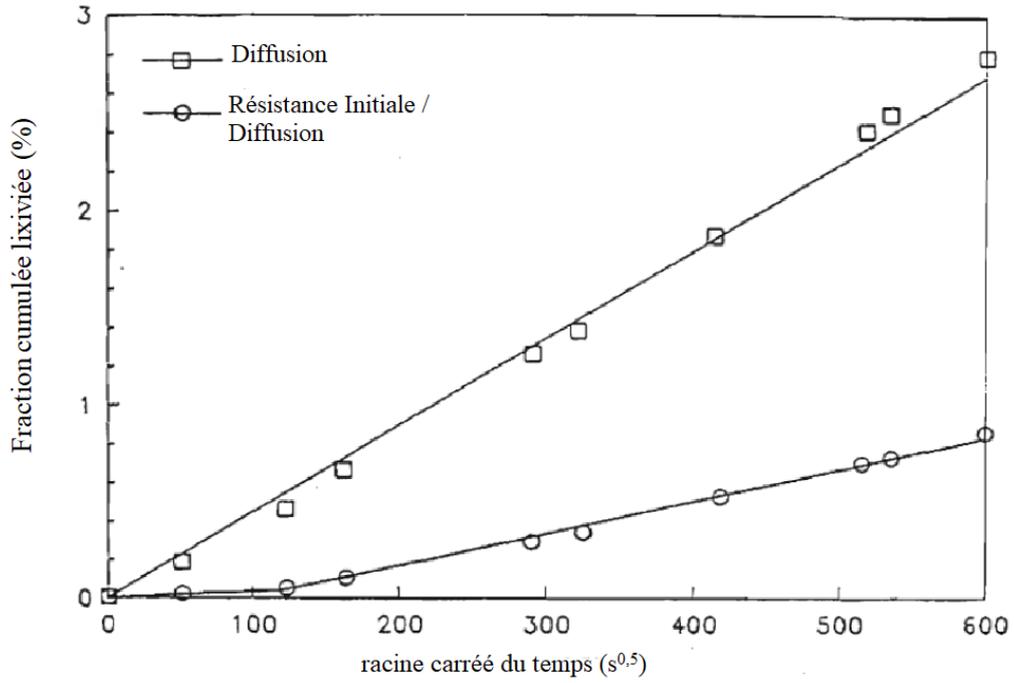


Figure 45: Relargage par diffusion et relargage par diffusion après résistance initiale [72-73]

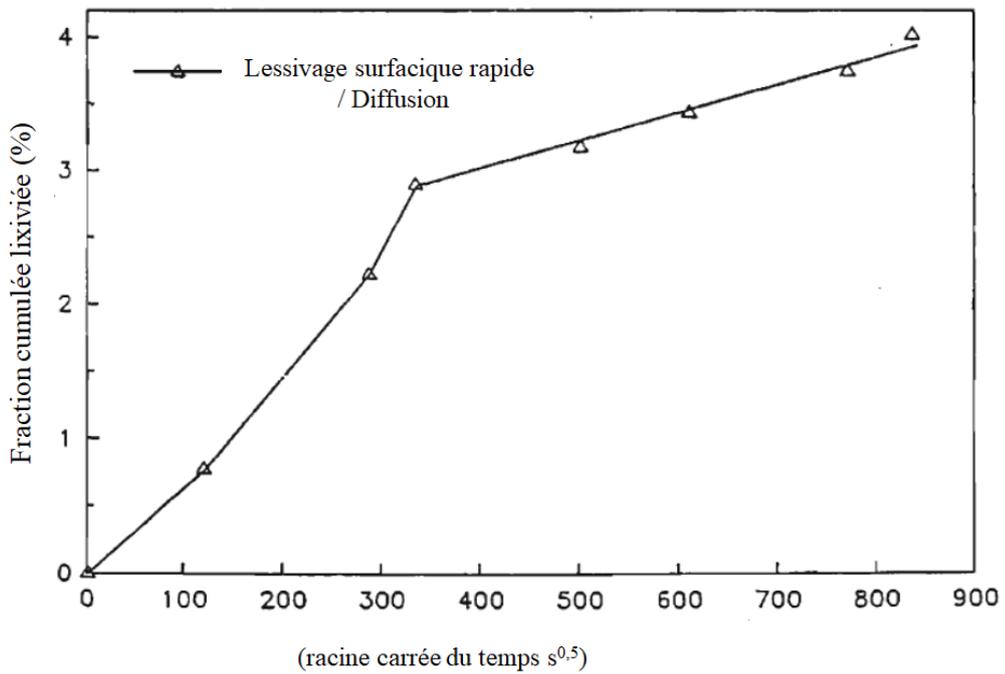


Figure 46: Relargage par diffusion après dissolution surfacique rapide [72-73]

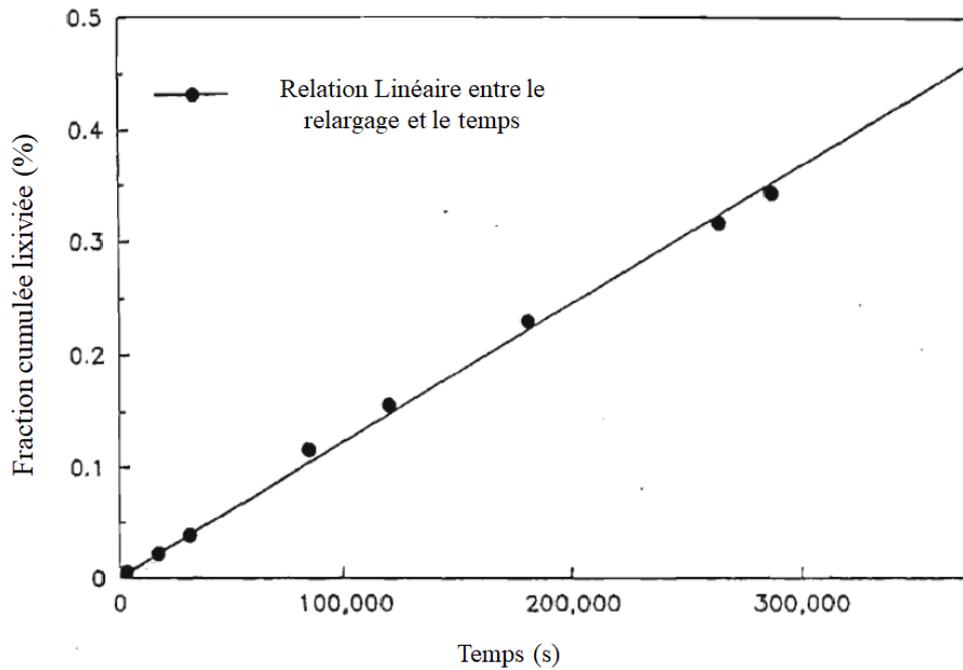


Figure 47: Relation linéaire entre le relargage et le temps de lixiviation cumulé [72,73]

Dans le cas d'un mécanisme de diffusion pure, on observe aussi une relation linéaire entre le relargage et le temps de lixiviation cumulé ; comme cela est indiqué dans la courbe de la Figure 47.

Ces représentations graphiques vont servir à déterminer les coefficients de diffusion des matrices cimentaires. Les pentes des courbes obtenues, en combinaison avec les solutions des équations de Fick, vont nous permettre de calculer le coefficient de diffusion.

2.1.2.2 Détermination du coefficient de diffusion effectif

Le calcul du coefficient de diffusion effectif est réalisé dans des conditions de diffusion pure selon l'équation 2-5 suivante :

$$D_{e,i} = \pi [(c_n / C_0) / \Delta t_n]^2 \cdot [V / S]^2 \cdot T \quad [\text{Éq. 40}]$$

$$T = [1 / 2(t_n^{1/2} + t_{n-1}^{1/2})]^2 \quad [\text{Éq. 41}]$$

Validation

Avec

c_n : la masse relarguée de l'élément considéré (mg/kg)

C_0 : la concentration initiale (mg/kg)

V : le volume de l'échantillon (cm³)

S : la surface de l'échantillon (cm²)

Δt_n : la durée de l'intervalle des échéances de lixiviation n (s)

T : le temps de lixiviation cumulé représentatif pour une matrice semi-infinie

Le coefficient de diffusion, déterminé par l'équation de la solution de Fick décrite précédemment, peut aussi être déterminé avec une méthode de modélisation cinétique proposée par Côte & Constable [73].

2.1.2.3 Modélisation cinétique de la lixiviation

Le modèle cinétique développé par Côte & Constable [73] prend en compte les interactions des solutés lixiviés avec la matrice. Il s'agit d'un modèle cinétique semi-empirique qui considère non seulement le transport diffusionnel pur, mais aussi les phénomènes de relargage en surface et les réactions chimiques de dissolution qui peuvent devenir prédominantes lorsqu'elles ont des cinétiques plus lentes que celles de la diffusion [17]. Ce modèle va nous permettre d'évaluer le relargage des métaux lourds contenus dans une matrice cimentaire via l'expression des fractions cumulées lixiviées (FCL) en fonction du temps (équation 42) :

$$F.C.L(t) = \frac{M_i(t)}{M_0} = k_1 \cdot (1 - e^{-k_2 \cdot t}) + k_3 \cdot \sqrt{t} + k_4 \cdot t \quad [Éq. 42]$$

Le second membre de cette équation est la somme de trois termes :

- Le premier, fonction de k_1 et k_2 , correspond à la composante de relargage en surface ;
- Le deuxième, fonction de k_3 , évalue la composante diffusionnelle ;
- Le troisième, fonction de k_4 , correspond à la composante réactionnelle (précipitation/dissolution) (réaction chimique du 1^{er} ordre).

Cette approche a été utilisée par *E. Moudilou (2000)* [17, 54] pour l'interprétation des résultats d'essais de lixiviation dynamique, afin d'étudier le relargage des métaux lourds en traces présents dans les matrices cimentaires. Le comportement à la lixiviation a été étudié pour un

certain nombre de métaux lourds, notamment le cuivre, le nickel, le zinc, le plomb, le chrome et le vanadium. Pour chacun de ces métaux, le mécanisme de relargage de la matrice cimentaire a été déterminé. Il a ainsi été montré que :

- Le chrome est relargué selon un mode diffusionnel pour toutes les matrices étudiées : ce mode de relargage pourrait être lié à la libération du chrome par l'ettringite qui elle-même est régie par une diffusion à fronts rentrants ;
- Les cations divalents sont généralement relargués selon une cinétique de dissolution lente.

On utilisera cette méthode dans l'interprétation des résultats expérimentaux de lixiviation, afin de calculer les coefficients de diffusion correspondants.

L'interprétation des résultats peut aussi reposer sur d'autres paramètres métriques, beaucoup moins utilisés, mais qui peuvent nous apporter des informations complémentaires quant à l'influence de la nature du milieu environnant la matrice cimentaire ainsi que l'influence du pH de la solution. On utilise alors les mesures de pH et de conductivité électrique de l'éluat pour une interprétation globale des essais.

2.1.2.4 Conditions expérimentales des essais : Température et pH

Comme décrit dans le chapitre I, le choix des essais de lixiviation a reposé sur plusieurs paramètres : étude de la cinétique de relargage du Cr (+6) par diffusion et détermination de la faisabilité du recyclage de ces matériaux. Le choix de la température ainsi que du pH de la solution lixiviante a été fait par application des normes de lixiviation (NEN 7345 & NEN 7347), qui préconisent un pH faiblement acide (entre 4.5 et 5.5) ou un pH neutre. Selon la classification des milieux agressifs, on a opté pour un milieu A1 agressif, c'est-à-dire à pH neutre.

2.1.2.5 Faisabilité des essais ; cinétique diffusionnelle du Calcium

Les essais de lixiviation ont été réalisés pour deux formes différentes des échantillons de granulats recyclés carbonatés, granulats recyclés non-carbonatés et mortiers préparés à partir de ces granulats : monolithique et granulaire.

Afin de vérifier la faisabilité de ces essais sur nos échantillons, on a réalisé une panoplie d'essais de lixiviation pour lesquels on a déterminé le mécanisme de relargage du calcium de la matrice cimentaire.

Validation

Le calcium, fortement présent dans les échantillons, représente une référence pour nos analyses, car la faisabilité de nos essais repose sur la détermination du mécanisme du relargage du calcium de nos échantillons.

L'étude de la cinétique de relargage du calcium est la première étape de la validation du protocole expérimental utilisé dans cette campagne. En effet, d'une manière générale, les ions calcium sont relargués par une cinétique diffusionnelle. Lors des essais de lixiviation, ils proviennent généralement de la portlandite dissoute, et d'une quantité infime des gels CSH décalcifiés. Le calcium vérifie l'hypothèse d'équilibre local, c'est-à-dire l'hypothèse selon laquelle la portlandite est dissoute instantanément, ce qui donne lieu à un mécanisme de transport diffusionnel des ions vers le lixiviant. Globalement, le coefficient de diffusion du calcium ainsi que son relargage dépendent du pH de l'essai de lixiviation utilisé.

On commence par présenter les résultats obtenus pour les échantillons monolithiques suivant la norme NEN 7345. On donnera ensuite les résultats pour les échantillons granulaires (NEN 7347). L'interprétation des résultats de lixiviation suit les différentes méthodes présentées précédemment.

2.1.3 Essais monolithiques NEN 7345

Les essais sur blocs monolithiques, effectués selon la norme NEN 7345, ont été validés à la suite de la détermination du mécanisme du relargage du calcium ainsi que la vérification de la reproductibilité des essais expérimentaux.

En premier lieu, on présente les résultats expérimentaux concernant les pâtes cimentaires de référence et les pâtes cimentaires dopées, puis ceux concernant les mortiers à base de granulats recyclés (SR_PV72 et SR_QI68) (Figure 48).

2.1.3.1 Pâtes cimentaires

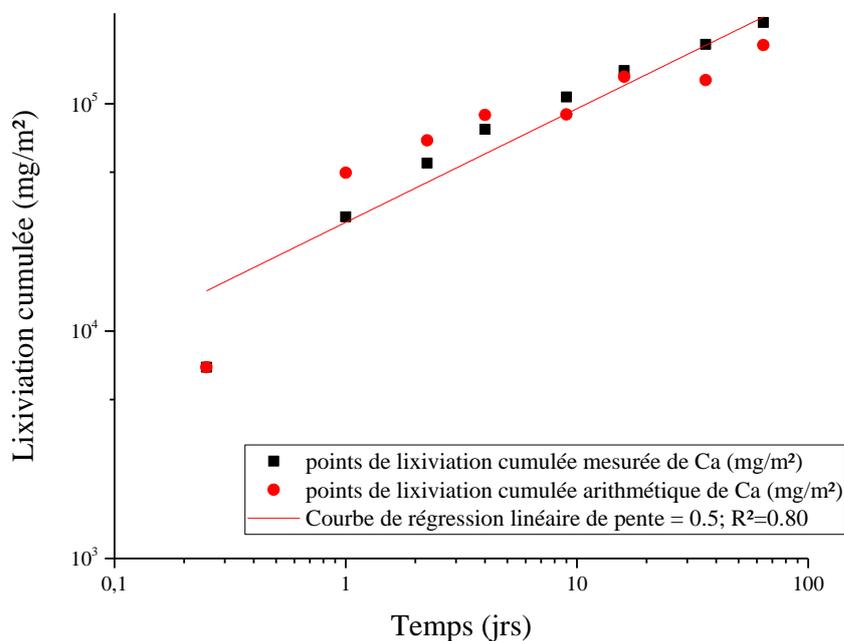


Figure 48 : Courbes de lixiviation cumulée mesurée et arithmétique du calcium en fonction du temps (jours) et courbe de régression linéaire de pente 0.5

On remarque que les deux courbes sont très proches de la courbe linéaire de pente 0.5 ($R=0,80$); les valeurs de lixiviation arithmétique calculées selon la norme indiquent qu'à la fin de l'essai il y aurait eu une précipitation surfacique. Ce phénomène pourrait être dû à la carbonatation atmosphérique ; *Goni & al (1996)* [73] ont décrit une dégradation de la matrice cimentaire avec diffusion des ions calcium de la solution poreuse vers l'extérieur, et ils ont montré qu'à la fin des essais de lixiviation on peut avoir des changements de composition chimique dus aux conditions expérimentales de l'essai.

On applique par la suite la méthode des calculs des pentes de trajets, pour les résultats de lixiviations cumulées arithmétiques du calcium en fonction du temps. Les courbes obtenues sont à retrouver à l'Annexe 1.

Validation

Dans le Tableau 16, on résume les valeurs de trajets obtenues. On remarque que, globalement, on a un relargage avec un transport diffusif, et qu'au début de l'essai on a une dissolution surfacique, avec des pentes supérieures à 0.65.

Tableau 16 : Différentes valeurs des pentes des trajets des essais de lixiviation pour les pâtes cimentaires PC_REF et pâte cimentaire dopée PC_DOPE

Trajets	PC_REF	PC_DOPE
2-7	0.48 ± 0.01	0.64 ± 0.01
5-8	0.37 ± 0.01	0.46 ± 0.01
3-6	0.46 ± 0.01	0.64 ± 0.01
1-4	0.87 ± 0.01	0.65 ± 0.01

Globalement, le mécanisme prépondérant durant les essais de lixiviation est celui de la diffusion. C'est pour cela qu'on procède au calcul des coefficients de diffusion selon les méthodes décrites précédemment. On représente les Fractions Cumulées Lixiviées (F.C.L) du calcium (%) en fonction de la racine carrée du temps (Figure 49 Figure).

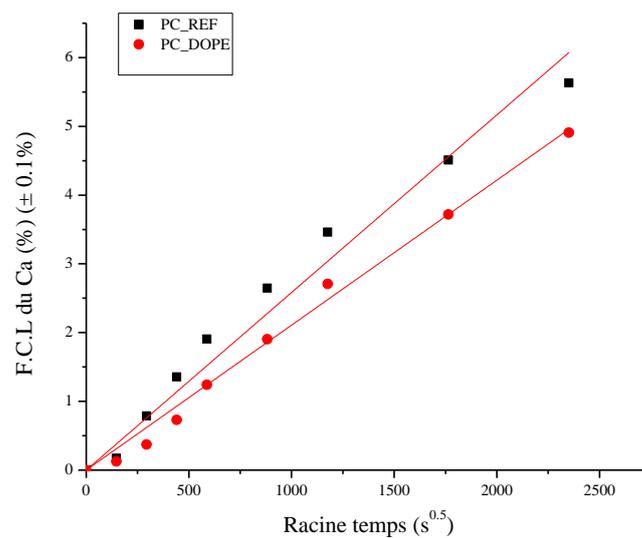


Figure 49 : Fractions cumulées lixivées du calcium FCL en fonction de la racine carrée du temps

On observe que les courbes représentant les fractions cumulées lixiviées du calcium en fonction de la racine carrée du temps sont bien linéaire sans changements de pente pour toutes les échéances de l'essai. Dans le Tableau 17 suivant, on regroupe les différentes valeurs des coefficients de diffusion effectifs, obtenus par calcul de la pente (notés Coeff. Diff calculés) ou par calcul direct suivant les équations décrites précédemment, par application de la méthode de la norme (notés Coeff. Diff Norme).

Tableau 17: Calculs des coefficients de diffusion à partir de la valeur de la pente et de la méthode de la norme des essais de lixiviation

Echantillon	Pente	R ²	Coeff. Diff (cm ² /g) calculé	Coeff. Diff (cm ² /g) Norme
PC_Ref	0.00258	0.990	2.323. 10 ⁻⁶	2.0073. 10 ⁻⁵
PC_Dope	0.00211	0.996	1.5440. 10 ⁻¹¹	1.739. 10 ⁻⁵

Un coefficient de diffusion faible traduit une activité de lixiviation importante. Les résultats expérimentaux obtenus valident le protocole expérimental concernant les pâtes cimentaires, avec un rapport E/C=0.5, à 20°C et utilisant une solution lixivante d'eau déminéralisée à pH neutre.

La même vérification est effectuée pour les échantillons de mortiers de référence, et à base de granulats recyclés (SR_PV72 et SR_QI68). Dans la littérature, on ne retrouve pas de valeurs de coefficients de diffusion pour ce type d'échantillons.

2.1.3.2 Echantillons de Mortiers à base de RCA

2.1.3.3 Reproductibilité des essais

Afin de valider les essais de lixiviation, on procède tout d'abord à la vérification de la reproductibilité des essais. Pour ce faire, on lance trois essais Tank Test simultanément en utilisant comme échantillons des échantillons de pâtes cimentaires ordinaires de E/C=0.5. On reporte sur le même graphique, les courbes de lixiviation cumulée en fonction du temps pour le calcium (Figure 50).

i. Mortier à base de granulats recyclés SR_PV72

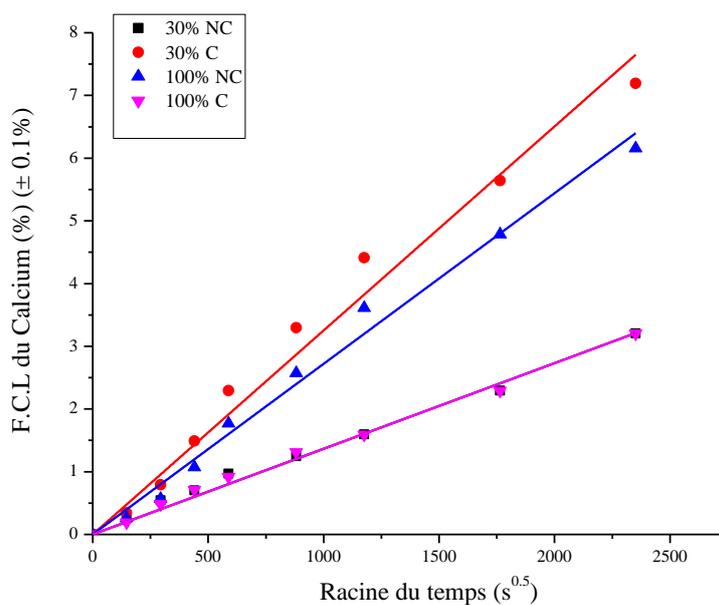


Figure 50 : Fractions cumulées lixiviées du Calcium en fonction de la racine carrée du temps pour les échantillons de mortiers à base de SR_PV72 non carbonatés (NC) et carbonatés (C) à des taux de substitution de 30% et 100%

On observe que la courbe représentant les fractions cumulées lixiviées (FCL) mesurées du calcium en fonction de la racine carrée du temps est linéaire en passant par l'origine des axes, sans changements de pente pour les échéances, ce qui confirme que la durée de l'essai est suffisante, et que le protocole expérimental est valable pour les échantillons à base de granulats recyclés. Le calcul des pentes nous donne une idée globale sur les valeurs des coefficients de diffusion qu'on récapitule dans le Tableau 18.

Tableau 18: Valeurs des pentes et des coefficients de diffusion effectif pour les échantillons de mortiers à base de granulats recyclés SR_PV72 non carbonatés (NC) et carbonatés (C) à des taux de substitution de 30% et 100%

Echantillon	Pente	R ²	Coefficient de diffusion (cm ² /s)
MRSR_30%NC	0.00137	0.996	6.5516.10 ⁻⁷
MRSR_30%C	0.00325	0.992	3.6870.10 ⁻⁶

MRSR_100%NC	0.00272	0.995	$2.5825 \cdot 10^{-6}$
MRSR_100%C	0.00136	0.997	$6.4563 \cdot 10^{-7}$

ii. Mortiers à base de granulats recyclés SR_QI68

On présente, en premier lieu, la lixiviation cumulée arithmétique (calculée selon les étapes décrites dans la norme NEN 7345) en fonction du temps, dans un graphique log-log avec les courbes de pente 0.5 (Figure 51). Les coefficients de corrélation R^2 sont entre 0.66 et 0.94 ; ce qui indique visuellement un mécanisme de diffusion prépondérant.

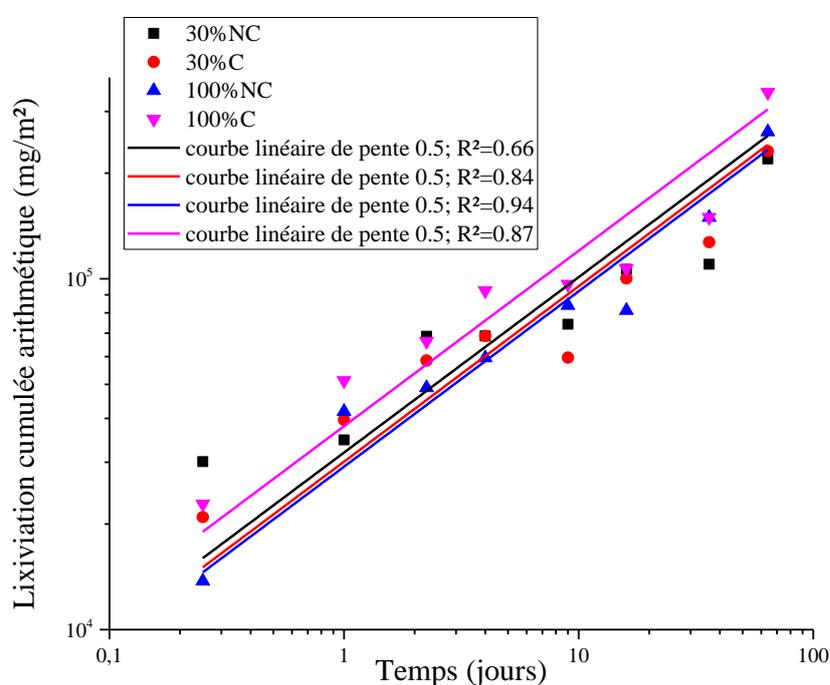


Figure 51: Lixiviation cumulée arithmétique en fonction du temps pour les échantillons de mortiers à base de granulats recyclés SR_QI68 non carbonatés (NC) et carbonatés (C) à des taux de substitution de 30% et 100%

On procède alors, en second lieu, au calcul des pentes des différents trajets des échéances des essais de lixiviation. Les différentes valeurs obtenues sont indiquées dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Calcul des pentes des trajets selon la norme NEN 7345

Trajets	30%NC		30%C		100%NC		100%C	
	QI68	PV72	QI68	PV72	QI68	PV72	QI68	PV72
2-7	0.36	0.40	0.37	0.54	0.42	0.59	0.39	0.42
5-8	0.35	0.47	0.41	0.38	0.45	0.43	0.41	0.45
3-6	0.35	0.40	0.35	0.53	0.42	0.59	0.39	0.41
1-4	0.38	0.46	0.47	0.65	0.57	0.65	0.50	0.56

Globalement on a une pente (des courbes linéaires pour chaque trajet) r_c comprise entre 0.35 et 0.65, ce qui traduit un mécanisme de lixiviation par *diffusion*.

Par la suite on représente les fractions cumulées lixiviées du calcium en fonction de la racine carrée du temps afin de calculer les coefficients de diffusion à partir de la pente des courbes obtenues (Figure 52).

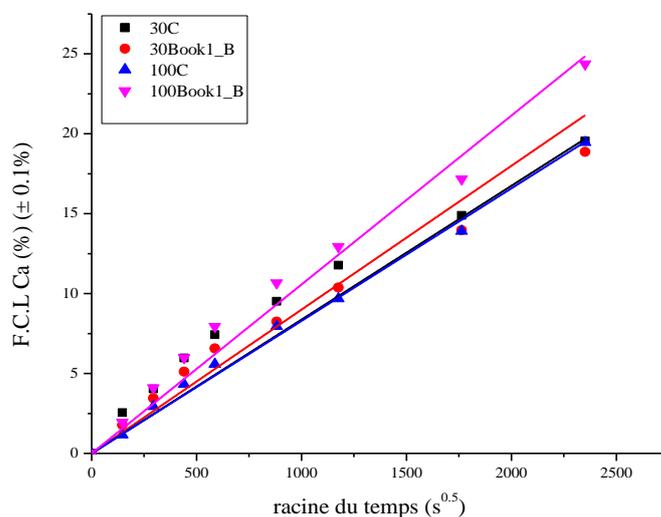


Figure 52 : Fractions cumulées lixiviées du Calcium ($\pm 0.1\%$) (%) en fonction de la racine carrée du temps pour les échantillons de mortier à base de granulats recyclés SR_QI68 non carbonatés (NC) et carbonatés (C) à des taux de substitution de 30% et 100%

De ce qui précède, en comparant les valeurs des coefficients de diffusion avec ceux obtenus pour les pâtes cimentaires, on remarque que les coefficients de diffusion pour tous les échantillons de mortier à base de granulats recyclés, sont du même ordre de grandeur pour les mortiers à base de SR_PV72 et différents pour les mortiers à base de SR_QI68.

Tableau 20 : Coefficients de diffusion apparents déterminés avec la pente de la courbe pour les échantillons de mortier à base de granulats recyclés SR_QI68 non carbonatés (NC) et carbonatés (C) à des taux de substitution de 30% et 100%

Echantillons	Coefficient de diffusion	
	$D_{a,i}$ (cm ² /s)	
	SR_QI68	SR_PV72
30%NC	0.00177	6.5516.10 ⁻⁷
30%C	0.001643	3.6870.10 ⁻⁶
100%NC	0.001632	2.5825.10 ⁻⁶
100%C	0.00309	6.4563.10 ⁻⁷

2.1.4 Essais Granulaires NEN 7347

Pour les essais granulaires, on procède de la même manière que pour les essais monolithiques afin de déterminer le mécanisme de relargage du calcium des différents échantillons testés.

Dans la Figure 53 ci-dessous, on représente, dans un même graphique, les points de lixiviations cumulées mesurées et de lixiviations cumulées arithmétiques, en fonction du temps, en échelle log-log, avec les courbes linéaires de pente 0.5.

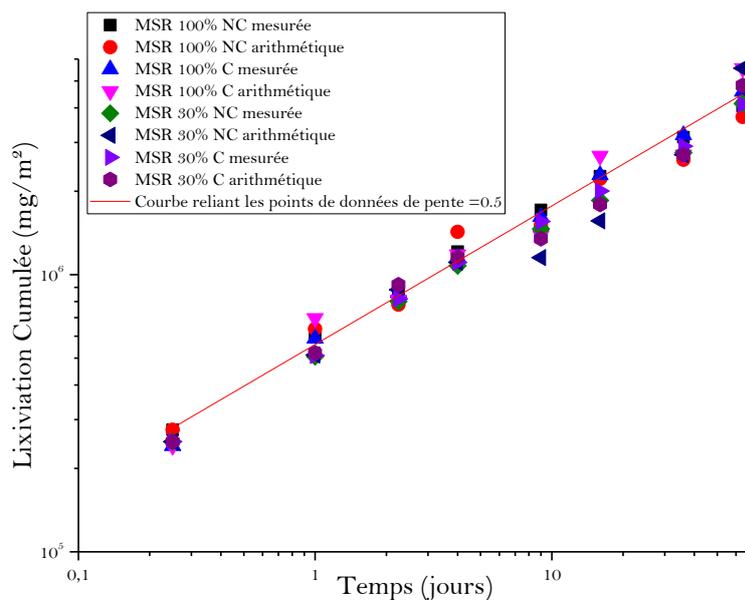


Figure 53 : Courbes de lixiviations cumulées mesurées et arithmétiques calculées selon la norme NEN 7347 en fonction du temps de lixiviation, en échelle log-log ; et courbe reliant les points de données en pente = 0.5 pour les échantillons de mortier à base de granulats recyclés SR_QI68 non carbonatés (NC) et carbonatés (C) à des taux de substitution de 30% et 100%

On représente aussi la lixiviation cumulée mesurée (mg/m^2) en fonction de la racine carrée (Figure 54). On observe que la courbe des points de lixiviation cumulée mesurée en fonction de la racine carrée du temps est linéaire passant par l'origine, ce qui traduit un mécanisme de diffusion pour les différents échantillons étudiés.

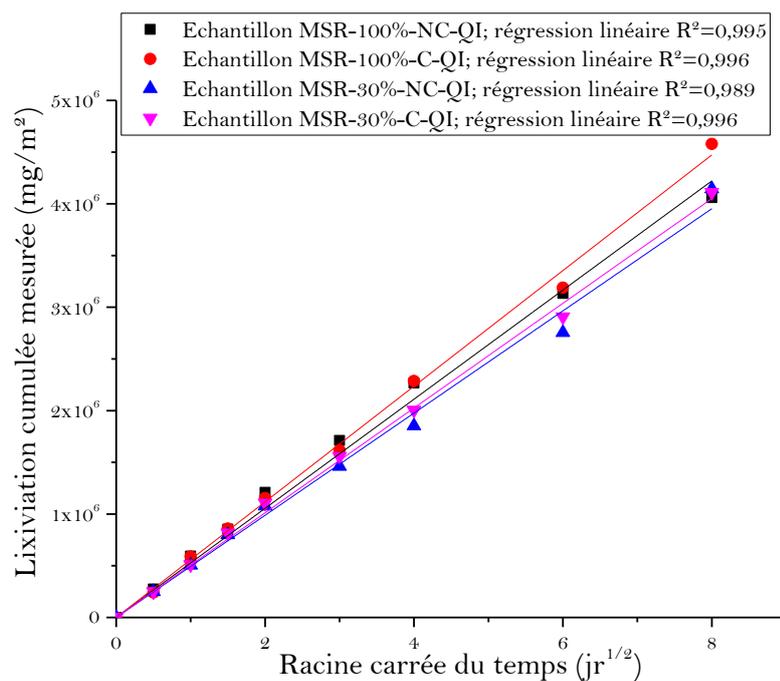


Figure 54: Courbe de lixiviation cumulée mesurée (mg/m^2) du calcium en fonction de la racine carrée du temps ($\text{jr}^{1/2}$) pour tous les échantillons de mortier à base de SR_QI68

Enfin, pour vérifier le mécanisme analytiquement, on calcule les différentes pentes des courbes selon toutes les échéances des essais ; les résultats sont récapitulés dans le Tableau 21 suivant.

Tableau 21 : Valeurs des pentes ($\pm 0.01\%$) pour les différents trajets des essais de lixiviation NEN 7347 pour tous les échantillons confectionnés à partir de granulats recyclés SR_PV72 et SR_QI68 non carbonatés (NC) et carbonatés (C) à des taux de substitution de 30% et 100%

Trajets	30%NC		30%C		100%NC		100%C	
	QI68	PV72	QI60	PV72	QI68	PV72	QI68	PV72
2-7	0.41	0.37	0.42	0.59	0.41	0.30	0.42	0.38
5-8	0.78	0.56	0.62	0.49	0.42	0.42	0.60	0.37
3-6	0.26	0.35	0.32	0.60	0.46	0.25	0.55	0.36
1-4	0.55	0.55	0.56	0.65	0.55	0.58	0.55	0.50

Validation

On observe que les valeurs des pentes sont généralement comprises entre 0.35 et 0.65 ce qui traduit un phénomène de transport diffusionnel pour pratiquement tous les essais.

La comparaison des différentes valeurs des coefficients de diffusion concernant le relargage du calcium pour les essais granulaires est donnée dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Coefficients de diffusion pour les échantillons de mortier à base de granulats recyclés à base de granulats recyclés SR_QI68 non carbonatés (NC) et carbonatés (C) à des taux de substitution de 30% et 100%

Echantillons	Coefficient de diffusion $D_{a,i}$ (cm ² /s)	
	SR_QI68	SR_PV72
30%NC	0.00177	6.5516.10 ⁻⁷
30%C	0.001643	3.6870.10 ⁻⁶
100%NC	0.001632	2.5825.10 ⁻⁶
100%C	0.00309	6.4563.10 ⁻⁷

2.1.5 Paramètres métriques pour l'interprétation des résultats de lixiviation

Dans l'interprétation des résultats expérimentaux des essais de lixiviation, on peut s'intéresser à deux paramètres métriques, qui peuvent nous donner une idée globale sur les mécanismes de lixiviation, ainsi que sur les conditions d'oxydo-réduction dans lesquelles peuvent se trouver les échantillons, en prenant en compte les changements de la composition chimique de la solution poreuse tout au long de la dégradation. On s'intéresse alors au mode de relargage du calcium en fonction du pH, et en fonction de la conductivité électrique (Figure 55). Ces deux paramètres sont mesurés à chaque renouvellement de la solution lixiviante.

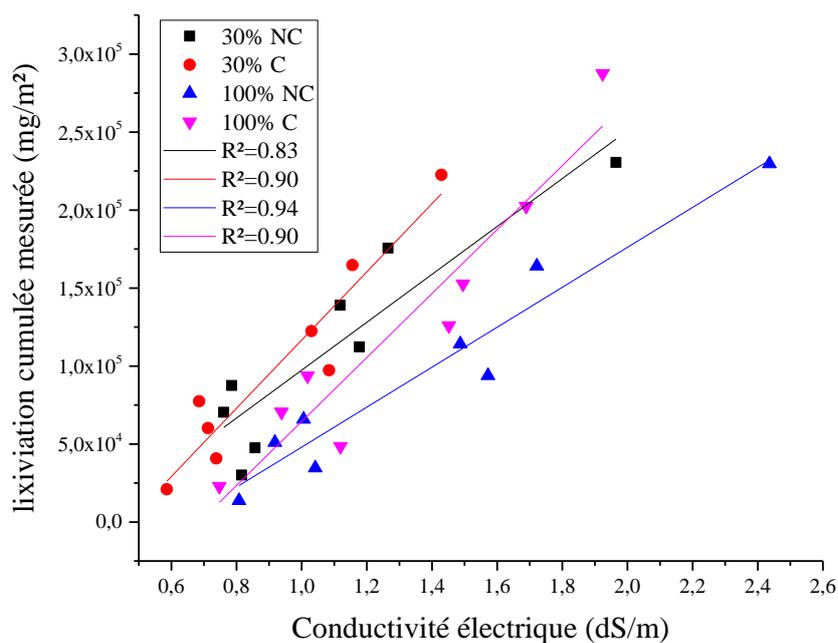


Figure 55: Lixiviation cumulée du calcium mesurée en fonction de la conductivité électrique (dS/m) de l'éluat mesurée après chaque échéance de l'essai de lixiviation

Dans la Figure 55 ci-dessus, on représente la lixiviation cumulée lixiviée en fonction de la conductivité électrique du milieu, mesurée après chaque échéance de lixiviation. On observe des relations linéaires, à coefficient de corrélation R^2 compris entre 0.83 et 0.90.

2.2 Conclusions

Ce troisième chapitre a consisté à :

- Présenter les différents matériaux de l'étude
- Valider le protocole expérimental adopté

Les résultats de la campagne d'essais de lixiviation effectués sur les échantillons de granulats recyclés, ainsi que sur les mortiers à base de granulats recyclés montrent que :

- Les essais de lixiviation monolithique et granulaire sont adaptés à nos échantillons ;
- Le calcium de la matrice cimentaire est bien relargué par mécanisme de diffusion ;
- Les méthodes d'interprétation des résultats et le calcul des coefficients de diffusion apparent et effectif sont aussi adaptées à notre cas d'étude.

Validation

Au vue des conclusions précédentes, la campagne expérimentale concernant le relargage du chrome hexavalent de la matrice cimentaire des mortiers à base de granulats recyclés est réalisée. Les différentes méthodes d'interprétation de résultats sont aussi appliquées, et le mécanisme de relargage est déterminé. Ces différents résultats sont exposés dans le chapitre suivant.

Quatrième Chapitre Le Relargage du Cr (+6)

Dans ce dernier chapitre, on expose les différents résultats des essais de lixiviation monolithique et de lixiviation granulaire réalisés sur les échantillons de granulats recyclés durant leur cycle de vie. On considère les matériaux comme étant des déchets, mais aussi comme étant une source pour la préparation de nouveaux matériaux et donc recyclables. On étudie le mécanisme de relargage du chrome hexavalent de ces matrices cimentaires, non seulement avec les résultats des essais de lixiviation semi-dynamique mais aussi en réalisant des essais en fonction du pH. Enfin, on relie les résultats des essais de lixiviation à la composition structurelle des matrices cimentaires, et également avec l'effet de la carbonatation sur le relargage du chrome hexavalent des matrices cimentaires des bétons de déconstruction.

Note 1 : Dans tout le chapitre, les granulats recyclés sont désignés par SR :

S pour Sable et R pour Recyclé.

Note 2 : Les échantillons de mortiers sont par conséquent désignés par :

MRSR_Pourcentage de substitution de granulats (%) recyclés_Non carbonatés (NC)/ Carbonatés (C)

1 Le relargage du Chrome Hexavalent des Matrices cimentaires des bétons de déconstruction

Afin d'étudier le mécanisme de relargage du chrome hexavalent des matrices cimentaires des bétons de déconstruction, on présente dans une première partie les résultats des essais de lixiviation en fonction du pH. Il est nécessaire, dans notre étude, de comprendre le comportement du chrome en fonction du pH du milieu agressif dans lequel il peut se trouver. Ces résultats vont nous aider notamment à interpréter les résultats de lixiviation du Cr (+6) des matrices cimentaires carbonatées. Dans une deuxième partie, on étudie le mécanisme de relargage du Cr (+6) à l'aide des méthodes d'interprétation présentées dans le troisième chapitre. Enfin, on présente les résultats des essais de lixiviation de conformité pour les échantillons en étude selon le cycle de vie : comme déchets ou comme produits de construction. Les résultats sont comparés aux limites définies par les directives européennes.

1.1 Le relargage du chrome hexavalent en fonction du pH

1.1.1 La Courbe de Titration Acide des granulats recyclés

Les essais de capacité de neutralisation acido-basique, réalisés suivant la norme XP EN 15864 [69] ont pour but, dans une première étape, l'obtention de la courbe de titration acido-basique. On a fait le choix de faire varier le pH dans la plage acide, allant de 4 jusqu'à 7 (pH neutre), ensuite dans la partie basique de 8 à 10 ; le reste de la plage du pH correspondrait au pH naturel de l'échantillon. Ainsi, la première étape de l'essai consiste à rajouter des quantités de solution acide définies au préalable, afin d'atteindre une valeur de pH cible (prédéfinie selon l'étape de l'essai). L'échantillon est alors retourné pendant 48 heures, durant lesquelles un contrôle du pH se fait sur trois temps définis : t+4h, t+44h et t+48h. Si la variation du pH dépasse 1.5 unités de pH, l'essai est alors à refaire. Sur la base des résultats obtenus au fur et à mesure, on a pu déterminer les quantités de solution d'acide nécessaires pour atteindre un certain pH défini. Les essais ont alors été réalisés sur les échantillons de granulats recyclés, carbonatés et non-carbonatés, afin de déterminer leurs comportements à l'ajout d'une solution d'acide. La quantité de solution d'acide chlorhydrique nécessaire pour l'essai a été importante,

et la durée de l'essai a été de plus de trois semaines. La difficulté de l'essai réside dans le fait que la quantité de la solution d'acide à rajouter est inconnue au départ, avec une réaction de la matrice cimentaire également inconnue.

Les quantités de solution d'acide rajoutée à la fin de l'essai ne doivent pas faire excéder le ratio L/S au-delà de 11, ce qui constituait à un paramètre de contrôle difficile à maîtriser. Les courbes de titration acide obtenues sont représentées dans la Figure 56 suivante.

En premier lieu, on remarque que la courbe de titration acide des échantillons non-carbonatés présente une pente raide de diminution du pH entre les valeurs 10 et 6 sans ajout d'une quantité de solution acide importante. Le pH naturel des échantillons non-carbonatés est aux environs de 12. Cependant, le pH naturel des granulats carbonatés est de 10.8, ce qui est un autre indicateur de carbonatation. La même allure pour la courbe de titration acide des échantillons carbonatés est observée. La quantité de solution d'HCl nécessaire pour atteindre un pH de 4 est de 5 mol H⁺/kg de masse sèche pour les échantillons non-carbonatés et de 3.5 mol H⁺/ kg de masse sèche pour les échantillons carbonatés. La présence de calcite joue alors un rôle important dans la capacité de neutralisation acide de la matrice cimentaire. Cette courbe nous donne des informations concernant la quantité d'acide nécessaire pour neutraliser une certaine alcalinité ainsi que de diminuer le pH à une valeur définie. La matrice cimentaire des granulats recyclés carbonatés a déjà un pH naturel plus faible que celui des échantillons non-carbonatés. On rappelle que la réaction de carbonatation dans la matrice cimentaire produit des ions hydroxydes dans la solution poreuse. La courbe de titration des échantillons carbonatés traduit en effet une perte d'alcalinité des échantillons due notamment à la carbonatation. Le pH naturel (aux alentours de 11) a aussi une valeur inférieure à celle de la dissolution de la Portlandite [74], estimée à 11.9, ce qui indique un appauvrissement en hydrates d'hydroxyde de calcium ainsi qu'une décalcification partielle des gels C-S-H dans ces échantillons [74-75].

Des études portant sur la carbonatation des matrices cimentaires à base de ciment Portland ont démontré que les effets de la carbonatation sont (i) la neutralisation de l'alcalinité de la solution poreuse, (ii) la formation de carbonate de calcium, et (iii) la réduction du rapport Ca/Si des gels CSH [76-78]. La diminution du pH est liée à la dissolution de la portlandite et le ratio Ca/Si des gels CSH pourrait passer de 2.5 à 1.7 pour une matrice carbonatée [34], indiquant aussi que la décalcification des gels CSH pourrait avoir un effet sur le relargage d'espèces présentes initialement dans cette structure [49,74].

Relargage du Cr (+6)

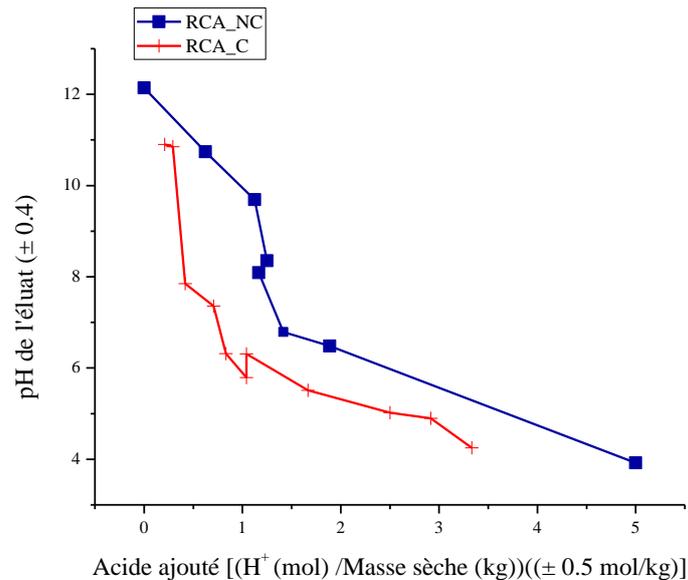


Figure 56: Courbe de Titration Acide pour les échantillons de granulats recyclés carbonatés et non-carbonatés

1.1.2 Le Relargage du Cr (+6) en fonction du pH

La courbe de la Figure 57 a permis de déterminer la quantité d'acide nécessaire pour atteindre le pH des solutions lixiviantes, qu'on a fait varier afin de déterminer le comportement du Cr (+6) vis-à-vis de cette variation (voir Figure 57). La plage du pH visée était de 5 à 12, et il est primordial de considérer les résultats dans la plage de pH 9-11, car c'est à travers cette plage qu'on pourrait se mettre dans le cas d'une matrice cimentaire carbonatée.

En premier lieu, on observe que la quantité de Cr (+6) relarguée dans les éluats dépend du pH. En effet, le chrome, oxyanion, a un comportement pH dépendant. En second lieu, on remarque qu'on pourrait étudier ce comportement sur différentes plages de pH ; la courbe du relargage pour les deux échantillons considérés peut-être partagée en trois phases distincts :

- pH entre 4 et 10 : dans cette plage on observe un plateau constant pour les échantillons carbonatés, mais une diminution pour les échantillons de granulats non carbonatés (SR_NC), avec des valeurs de Cr (+6) relargué ne dépassant pas les 10 mg/L ;
- pH entre 10.1 et 11.8 : c'est dans cette plage de pH que l'on observe une forte augmentation du relargage du Cr (+6) atteignant les 0.23 mg/l pour les granulats SR_C ;

- $\text{pH} > 11.8$; une forte diminution de la quantité de Cr (+6) relargué, en atteignant le pH de 12.

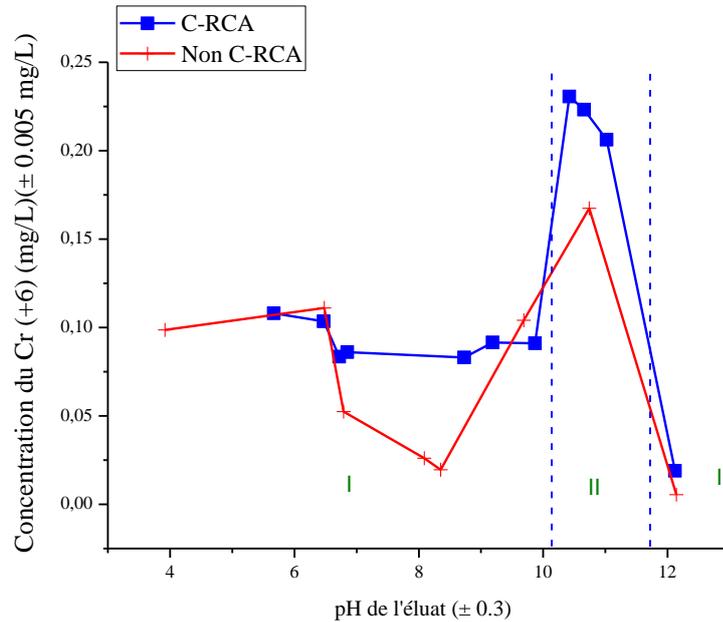


Figure 57: Courbe du relargage du Cr (+6) en fonction du pH pour les échantillons de granulats recyclés carbonatés et non-carbonatés

1.1.3 Discussions

Dans une étude similaire, menée par *Zhang & al (2018)* [49], utilisant des pâtes cimentaires à base de ciment Portland afin d'étudier le comportement à la lixiviation du Cr (+6) présent dans ces matrices, des essais de capacité de neutralisation acide ont été réalisés et l'étude en fonction du pH a été menée. Le comportement du Cr (+6) décrit dans cette étude ressemble étroitement à celui observé dans la nôtre. En effet, le comportement du Cr (+6) en fonction du pH peut être divisé en trois secteurs différents :

- $\text{pH} < 10$: un constant relargage du Cr (+6) mais qui reste faible ;
- $10.5 < \text{pH} < 11.8$: une forte augmentation dans le relargage du Cr (+6) au fur et à mesure que le pH diminue vers 10.5 ; approximativement 89.3% du Cr (+6) ajouté dans les échantillons est relargué ;
- $11.8 < \text{pH} < 12.5$: le relargage du Cr (+6) est à son plus bas niveau et augmente légèrement avec la diminution du pH vers 11.8.

Bien que les échantillons considérés dans cette étude ne soient pas identiques aux nôtres, les résultats sont très proches, et confirment que, indépendamment de la matrice dans laquelle le

Relargage du Cr (+6)

Cr (+6) peut se trouver, il a un comportement qui dépend fortement du pH du milieu. En effet, il a été démontré par *Jin-Chun Chai & al (2009)* [79], dans une étude portant sur la lixiviation du Cr (+6) de cendres volantes avec des additions, que le Cr (+6) a un comportement qui dépend non seulement du pH du milieu dans lequel il se trouve, mais aussi des propriétés de la matrice, notamment la composition chimique (pH, potentiel d'oxydo-réduction), et aussi le rapport L/S lors des essais de lixiviation.

En effet, par rapport au potentiel d'oxydo-réduction, en observant le diagramme de Pourbaix, représentant la courbe du potentiel redox Eh en fonction du pH (Figure 58), pour les différentes formes du chrome qu'on pourrait retrouver en fonction du pH et du potentiel redox du milieu dans lequel il se trouve, on remarque que pour un pH élevé, avoisinant 12, et pour un potentiel redox $Eh \approx 0 - 0.2$ V, le Cr (+6) peut se transformer facilement en Cr (+3) (sous forme de $Cr(OH)_4^-$, dans ces conditions réductrices, selon la réaction de l'équation 43 suivante [80]:



Pour des valeurs de pH variant de 12 à environ 10 et des valeurs de potentiel de 0 à 0.2V, le Cr (+6) présent sous forme $(CrO_4)^{2-}$ peut aussi se transformer en Cr (+3) suivant la réaction d'oxydo-réduction de l'équation 42 suivante [78]:



Le comportement du chrome, en fonction du pH du milieu dans lequel il peut se trouver, est étudié à l'aide du diagramme de Pourbaix, appelé aussi diagramme Potentiel-pH. A partir de ce diagramme, on pourrait remarquer que :

- Le chrome trivalent est présent dans les milieux très acides, jusqu'à un pH de 4 ;
- Le chrome hexavalent, sous forme $HCrO_4^-$, ou $(CrO_4)^{2-}$ (ion chromate) est présent dans la plage des valeurs de pH allant de 4 à 12 dans les mêmes conditions de pression que le Cr^{3+} ;

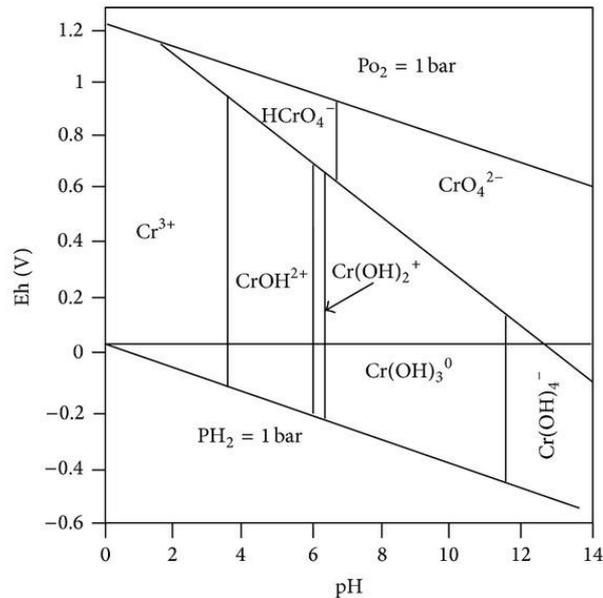


Figure 58: Diagramme de Pourbaix du Chrome [49]

Ces réactions d'oxydo-réduction, dans un milieu fortement basique, peuvent ainsi expliquer les résultats de lixiviation du Cr (+6) en fonction du pH. Les concentrations du Cr (+6) dans les éluats récoltés après lixiviation dans la plage de pH comprise entre 10 et 12 sont très faibles, ce qui pourrait être expliqué par la réduction du Cr (+6) en Cr (+3).

La courbe obtenue pour le relargage du Cr (+6) en fonction du pH va nous aider par la suite à interpréter les résultats obtenus pour les lixiviations semi-dynamiques monolithique et granulaire ; ainsi qu'à faire le lien entre les conditions du pH du milieu environnant et la capacité de la matrice cimentaire à retenir cet élément toxique.

On pourrait alors confirmer aussi l'influence du pH sur la lixiviation du Chrome de la matrice cimentaire, mais également que ce dernier se trouve d'une manière générale, retenu dans une structure hydratée stable avec un pH supérieur à 11,8, structure qui se dissout entre un pH de 9 à 11,8.

Dans des études antérieures, il a été démontré que le relargage du Cr à des pH basiques est contrôlé par sa présence dans les hydrates, plus précisément dans l'ettringite.

En effet, Zhang *et al*, 2018 [49] ont pu démontrer ce résultat en utilisant des échantillons de pâtes cimentaires dopées à des dosages définis de Cr (+6) sous forme de $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Relargage du Cr (+6)

Ils ont montré que :

- Le Cr (+6) est retenu en premier lieu dans une phase appelée CrO₄-U
 - Cette phase se transforme rapidement en une phase Cr-ettringite dont la solubilité dépend fortement du pH
- ➔ D'après les différentes conclusions précédentes et les résultats obtenus concernant le comportement des granulats recyclés en fonction du pH, on peut confirmer que :
- Le comportement du Cr (+6) à la lixiviation dépend fortement du pH ;
 - La structure qui contient potentiellement le Cr dans la matrice cimentaire des granulats recyclés est une structure de type Cr-ettringite.

Afin de confirmer ces résultats, des essais de caractérisation en diffraction de rayons X ont été réalisés.

1.2 Mécanismes du relargage du chrome hexavalent

À la suite de la validation des deux protocoles expérimentaux utilisés dans la campagne expérimentale, on procède à l'étude du relargage du chrome hexavalent des différentes matrices cimentaires. A ce stade, on a confectionné les mortiers à base de granulats recyclés non-carbonatés et carbonatés, afin d'étudier le relargage du Cr (+6) présent dans des déchets définitifs ou dans des déchets valorisés en nouveaux matériaux de construction.

1.2.1 Essais monolithiques NEN 7345

1.2.1.1 Résultats expérimentaux

Pour étudier le mécanisme de relargage du Cr (+6) après essais de lixiviation sur échantillons monolithiques, on utilise les différentes méthodes exposées dans le Chapitre III.

i. Mortiers à base de granulats recyclés SR_PV72

Les résultats des essais expérimentaux sont présentés dans la Figure 59 qui montre l'évolution de la masse cumulée lixiviée (mg/kg) en fonction du temps (jours). Le nuage de points obtenu prévoit un mécanisme de diffusion. On procède au calcul des différents paramètres de lixiviation par la suite.

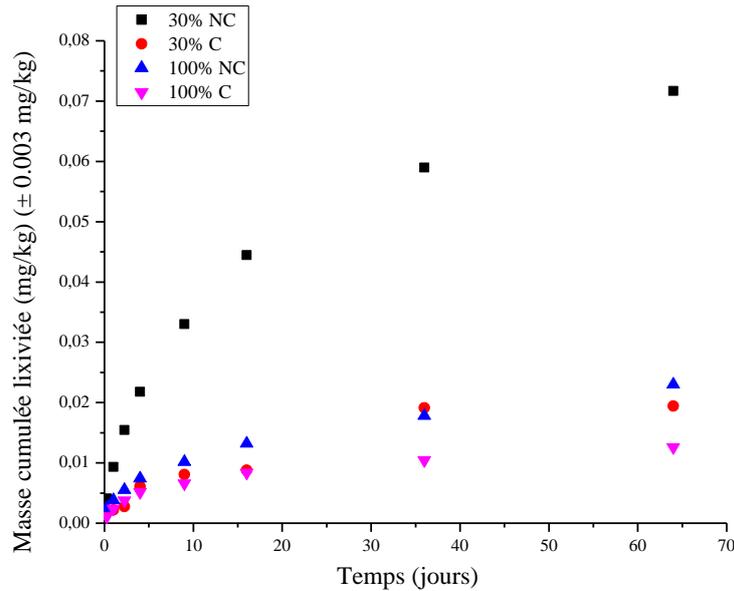


Figure 59: Concentration cumulée lixiviée (mg/kg) du Cr (+6) en fonction du temps (jours) pour les échantillons de mortier à base de granulats recyclés SR_PV72 non carbonatés (NC) et carbonatés (C) à des taux de substitution de 30% et 100%

ii. Mortiers à base de granulats recyclés SR_QI60

En ce qui concerne les mortiers à base de granulats recyclés SR_QI68, les résultats de la masse cumulée lixiviée (mg/kg) en fonction de la racine carrée du temps (jours^{0,5}) apparaissent sous forme de courbes linéaires passant par l'origine avec des coefficients de corrélations R^2 de valeurs comprises entre 0.96 et 0.99. Ces valeurs de corrélations montrent que l'on est en présence d'un mécanisme de diffusion, ce qui va être confirmé dans ce qui suit avec le calcul des pentes de trajet suivant la méthode de la norme NEN 7345 (Figure 60).

Relargage du Cr (+6)

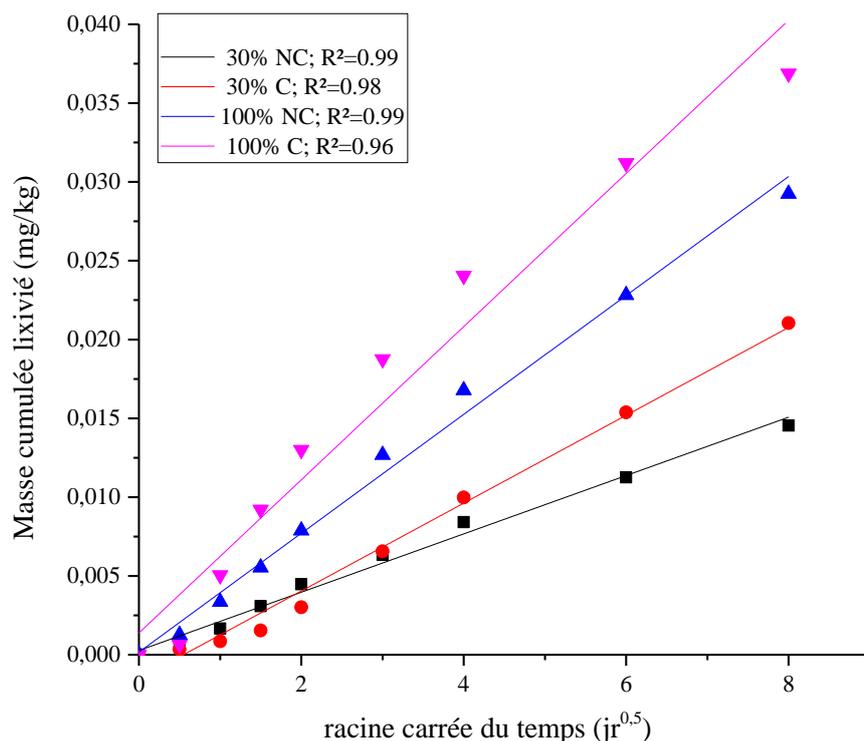


Figure 60: Masse cumulée lixiviée du Cr (+6) en fonction de la racine carrée du temps pour les échantillons de mortier à base de granulats recyclés SR_QI60 non carbonatés (NC) et carbonatés (C) à des taux de substitution de 30% et 100%

1.2.1.2 Calcul des pentes de trajets

Afin de confirmer les résultats que l'on vient de présenter pour les mécanismes de relargage du chrome hexavalent, on utilise la méthode de calcul des pentes des courbes de lixiviations cumulées arithmétiques en fonction du temps pour chaque trajet de lixiviation (cf Chapitre III). Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Différentes valeurs des pentes (± 0.01) des trajets suivant les courbes de lixiviation cumulées arithmétiques en fonction du temps (NEN 7345) pour les échantillons de mortiers à base de granulats recyclés SR_PV72 et SR_QI68 non carbonatés (NC) et carbonatés (C) à des taux de substitution de 30% et 100%

Trajets	30%NC		30%C		100%NC		100%C	
	QI68	PV72	QI68	PV72	QI68	PV72	QI68	PV72
2-7	0.52	0.51	0.84	0.59	0.54	0.43	0.50	0.42

5-8	0.41	0.38	0.58	0.52	0.42	0.41	0.35	0.45
3-6	0.49	0.53	0.95	0.55	0.56	0.43	0.49	0.41
1-4	0.65	0.60	0.75	0.40	0.66	0.38	1.09	0.56

1.2.1.3 Calcul des coefficients de diffusion apparents

Le coefficient de diffusion apparent $D_{a,i}$ est calculé à partir de la courbe des fractions cumulées lixiviées en fonction de la racine carrée du temps : courbe linéaire passant par l'origine (équation 45).

La connaissance de la valeur des pentes des courbes des fractions cumulées lixiviées en fonction de la racine carrée du temps nous permet de calculer le coefficient de diffusion apparent. Ces valeurs seront par la suite comparées aux valeurs obtenues par le modèle cinétique de relargage des métaux lourds traces.

$$D_{a,i} = \left(\frac{\sqrt{\pi} \cdot r_c}{2 \cdot \frac{S}{V}} \right)^2 \quad [Éq. 45]$$

Avec r_c : pente de la courbe linéaire (s^{-1})

S : surface exposée (m^2)

V : volume de l'échantillon (m^3)

Sur la Figure 61 sont représentées les fractions cumulées lixiviées en fonction de la racine carrée du temps pour les échantillons de mortier à base de granulats recyclés SR_QI68 et SR_PV72 respectivement.

Relargage du Cr (+6)

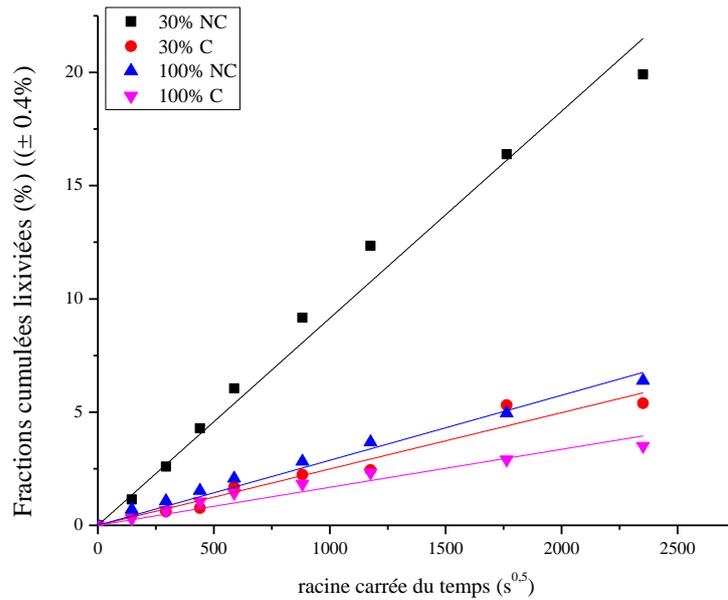


Figure 61: Fractions cumulées lixiviées du Cr (+6) en fonction de la racine carrée du temps pour les échantillons de mortiers à base à base SR_PV72 non carbonatés (NC) et carbonatés (C) à des taux de substitution de 30% et 100%

Dans le Tableau 24, on regroupe les différentes valeurs des coefficients de diffusion apparent (m^2/s) obtenues après le calcul selon l'équation 45 à partir des valeurs des pentes des courbes linéaires de la Figure 61.

Tableau 24 : Valeurs des coefficients de diffusion apparent et coefficient de corrélation des courbes des fractions cumulées lixiviées en fonction de la racine carrée du temps pour les échantillons de mortiers à base à base SR_PV72 non carbonatés (NC) et carbonatés (C) à des taux de substitution de 30% et 100%

	Pente	R ²	Coefficient Diff. Apparent (m^2/s) D _{a,i}
MRSR30%NC	0.0018	0.995	$2.916.10^{-7}$
MRSR30%C	0.00235	0.982	$2.164.10^{-6}$
MRSR100%NC	0.00359	0.996	$2.875.10^{-6}$
MRSR100%C	0.00485	0.984	$9.852.10^{-7}$

1.2.1.4 Conclusion

Selon les valeurs de pentes calculées pour les différents échantillons de mortier à base de granulats recyclés, on a globalement un mécanisme de lixiviation qui peut être par diffusion pour la totalité de l'essai de lixiviation mais caractérisée dans certains cas par une dissolution surfacique au début des essais. On pourrait regrouper les résultats selon 4 secteurs : total (2-7) – début (1-3) – milieu (3-6) – fin (5-8) (Chapitre III). Dans le Tableau 25 Tableau 25, on regroupe les résultats :

Tableau 25 : Mécanismes de lixiviation déterminés selon la norme NEN 7345 ; Diss=dissolution, Diff=diffusion pour les différents échantillons de mortier à base de granulats recyclés SR_PV72 et SR_QI68 non carbonatés (NC) et carbonatés (C) à des taux de substitution de 30% et 100%

	MRSR_QI				MRSR_1972			
	30%NC	30%C	100%NC	100%C	30%NC	30%C	100%NC	100%C
<i>Début</i>	Diffusion	Diss	Diffusion	Diffusion	Diffusion	Diffusion	Diffusion	Diffusion
<i>Milieu</i>		Diff						
<i>Fin</i>		Diss						
<i>Total</i>		Diff						

On observe alors que pour tous les échantillons étudiés, on a un phénomène de diffusion pour la totalité du trajet. A présent, nous procédons au calcul du coefficient de diffusion effectif, selon l'application de la formule de la norme NEN 7345 [66], en utilisant les formules des équations 46 & 47 suivantes :

$$D_{e,i} = \pi [(c_n / C_0) / \Delta t_n]^2 \cdot [V / S]^2 \cdot T \quad [\text{Éq. 46}]$$

$$T = \left[1 / 2(t_n^{1/2} + t_{n-1}^{1/2}) \right]^2 \quad [\text{Éq. 47}]$$

Relargage du Cr (+6)

Les différentes valeurs sont regroupées dans le Tableau 26.

Tableau 26: Valeurs des différents coefficients de diffusion effectifs (m^2/s) pour le Cr (+6) selon NEN 7345

Echantillons	Coefficient de diffusion	
	SR_QI68	SR_PV72
30%NC	$3.106.10^{-5}$	$4.552.10^{-5}$
30%C	$8.705.10^{-5}$	$7.8206.10^{-6}$
100%NC	0.0001298	$7,420.10^{-5}$
100%C	0.0001867	$3.2259.10^{-6}$

On observe que pour tous les échantillons, les différentes valeurs obtenues sont proches, ce qui indique que l'essai Tank Test est reproductible et adapté pour notre cas d'étude.

→ Conclusion

A partir des résultats de la campagne expérimentale des essais de lixiviation effectués sur les échantillons de mortiers à base de granulats recyclés monolithiques, on peut dresser les conclusions suivantes :

- Les essais de lixiviation suivant la norme NEN 7345 sont adaptés aux matériaux définis ;
- Un mécanisme de diffusion régit le relargage du Cr (+6) de ces matériaux pour la totalité des échantillons et durant l'essai de lixiviation ;
- Le pourcentage de substitution dans les mortiers, la nature et/ou l'origine des granulats n'a pas d'influence sur le relargage du Cr (+6) de la matrice cimentaire des mortiers à base de granulats recyclés.

1.2.2 Essais Granulaires NEN 7347

On présente les résultats des essais de lixiviation sur matériaux granulaires de la même manière que pour les résultats présentés dans le paragraphe précédent.

1.2.2.1 Résultats expérimentaux

i. Mortiers à base de granulats recyclés SR_PV72

Dans la Figure 62 on présente la masses cumulées lixiviées en fonction du temps pour les échantillons de mortier à base de granulats recyclés SR_PV72.

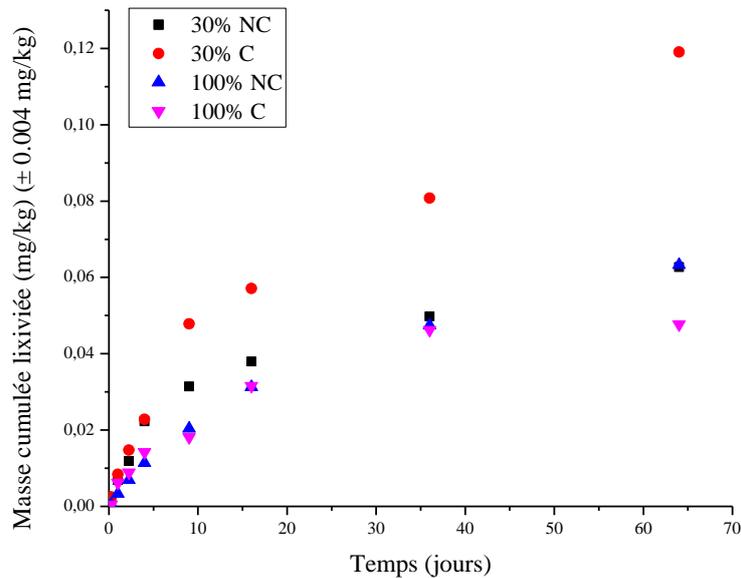


Figure 62: Masse cumulée lixiviée (mg/kg) en fonction du temps (jours) pour les échantillons de mortier à base de granulats recyclés SR_PV72 non-carbonatés (NC) et carbonatés (C) à des taux de substitution de 30% et 100%

ii. Mortiers à base de granulats recyclés SR_QI68

Pour les mortiers à base de granulats recyclés SR_QI68, on s'intéresse à la lixiviation cumulée mesurée en fonction du temps (voir Figure 63). Les valeurs de la pente des courbes reliant les différents points de lixiviation cumulée (mg/m²) sont comprises entre 0,35 et 0,65, avec des coefficients de corrélation R² compris entre 0,79 et 0,86, ce qui indique la présence d'un mécanisme de diffusion tout au long des essais de lixiviation.

Relargage du Cr (+6)

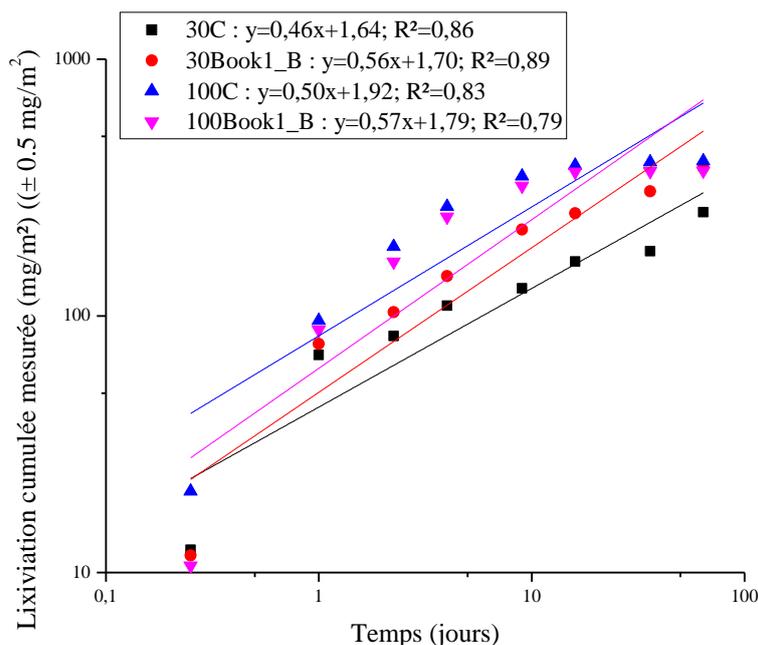


Figure 63: Lixiviation cumulée mesurée (mg/m²) du Cr (+6) en fonction du temps (jours) pour les échantillons de mortier à base de granulats recyclés SR_QI60 non-carbonatés (NC) et carbonatés (C) à des taux de substitution 30% et 100%, ainsi que les courbes linéaires reliant ces points

Afin de confirmer les résultats expérimentaux précédents, on développe la même méthode que celle qui a été utilisée pour l'interprétation des résultats des essais de lixiviation monolithique. Il s'agit de calculer la pente des courbes de lixiviation cumulée arithmétique pour chaque trajet durant l'essai de lixiviation. Toutes les valeurs des pentes pour chaque trajet (total-fin-milieu-début) sont indiquées dans le Tableau 27 ci-dessous.

Tableau 27 : Valeurs des différentes pentes (± 0.02) des courbes de lixiviation arithmétique pour chaque trajet de l'essai de lixiviation pour les échantillons de mortier à base de granulats recyclés SR_PV72 et SR_QI68 non-carbonatés (NC) et carbonatés (C) à des taux de substitution 30% et 100%

Trajets	30%NC		30%C		100%NC		100%C	
	SR_QI68	SR_PV72	SR_QI68	SR_PV72	SR_QI68	SR_PV72	SR_QI68	SR_PV72
2-7	0.28	0.55	0.40	0.65	0.38	0.57	0.44	0.61
5-8	0.32	0.35	0.28	0.45	0.06	0.48	0.30	0.39

3-6	0.32	0.56	0.46	0.72	0.36	0.56	0.43	0.60
1-4	0.70	0.77	0.90	0.69	0.90	0.8	0.86	0.8

➤ Calcul du coefficient de diffusion apparent

Le calcul du coefficient de diffusion apparent est réalisé à partir de la courbe des fractions cumulées lixiviées (F.C.L) en fonction de la racine carrée du temps : courbe linéaire passant par l'origine (Figure 64).

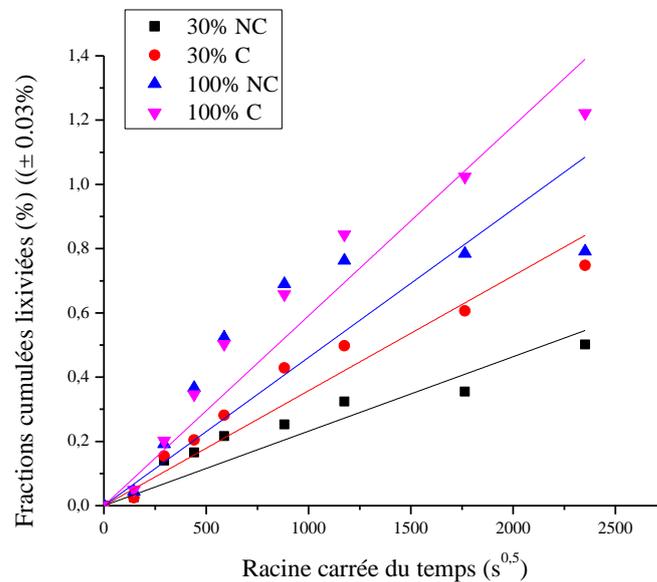


Figure 64: Fractions cumulées lixiviées (F.C.L) du Cr (+6) en fonction de la racine carrée du temps pour les échantillons de mortier à base de granulats recyclés SR_QI68 non-carbonatés (NC) et carbonatés (C) à des taux de substitution 30% et 100%

Une fois le mécanisme prédominant durant l'essai de lixiviation déterminé selon les différentes méthodes (graphiquement, et par calcul des pentes), on procède au calcul des différents coefficients de diffusion effectifs selon les équations 44 & 45.

Relargage du Cr (+6)

Tableau 28 : Différentes valeurs des coefficients de diffusion effectifs pour les échantillons de mortier à base de granulats recyclés SR_PV72 et SR_QI68 non-carbonatés (NC) et carbonatés (C) à des taux de substitution 30% et 100%

Echantillons	Coefficient de diffusion	
	$D_{\text{eff}}(\text{cm}^2/\text{s})$	
	SR_QI68	SR_PV72
30%NC	$5.569.10^{-7}$	$3.712.10^{-5}$
30%C	$1.017.10^{-6}$	$4.24.10^{-4}$
100%NC	$1.336.10^{-6}$	$1.22.10^{-6}$
100%C	$2.489.10^{-6}$	$9.94.10^{-5}$

1.2.2.2 Conclusion

Les essais de lixiviation réalisés sur les échantillons de mortiers à base de granulats recyclés sous forme granulaire nous ont permis de dresser les conclusions suivantes :

- Les essais de lixiviation suivant la norme NEN 7347 pour les échantillons granulaires peuvent nous permettre d'identifier le mode de relargage du Cr (+6) des matrices cimentaires définies ;
- D'une manière générale le Cr (+6) est relargué suivant le mécanisme de diffusion ;
- Les essais de lixiviation peuvent nous donner une idée sur différents paramètres tels que les coefficients de diffusion apparent et effectif et nous permettre d'estimer la porosité ouverte des échantillons.

1.2.3 Le relargage en fonction de la conductivité électrique et le pH

Il est important, lors d'une étude de lixiviation, de faire le lien entre le milieu environnant et le comportement à la lixiviation. Pour ce faire, des mesures du pH et de la conductivité électrique de l'éluat ont été effectuées à chaque échéance de changement de lixiviant. En se basant sur les résultats expérimentaux, on a tracé la courbe de la Figure 65 ci-dessous

donnant la masse cumulée lixiviée du Cr (+6) en fonction de la conductivité électrique du milieu. Dans une étude antérieure, *Beard (2002)* [70] a démontré qu'une relation linéaire entre la conductivité électrique et la masse cumulée lixiviée, obtenue avec une corrélation relativement faible, peut indiquer un mécanisme de diffusion et traduire ainsi l'influence de la porosité de la matrice cimentaire sur le relargage des métaux lourds initialement présents.

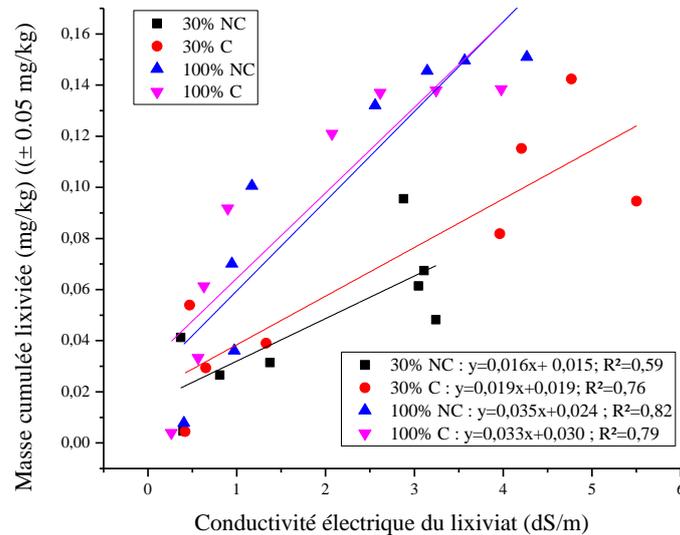


Figure 65: Masse cumulée lixiviée du Cr (+6) en fonction de la conductivité électrique du lixiviat (dS/m) pour les résultats expérimentaux de lixiviation NEN 7347 pour les échantillons de mortier à base de granulats recyclés SR_QI68 non-carbonatés (NC) et carbonatés (C) à des taux de substitution 30% et 100%

On remarque sur la Figure 66 que les masses cumulée lixiviées sont dans une plage de pH de valeurs comprise entre 11.8 et 12.5. Ces observations confirment les résultats précédents concernant le relargage du Cr (+6) en fonction du pH.

Relargage du Cr (+6)

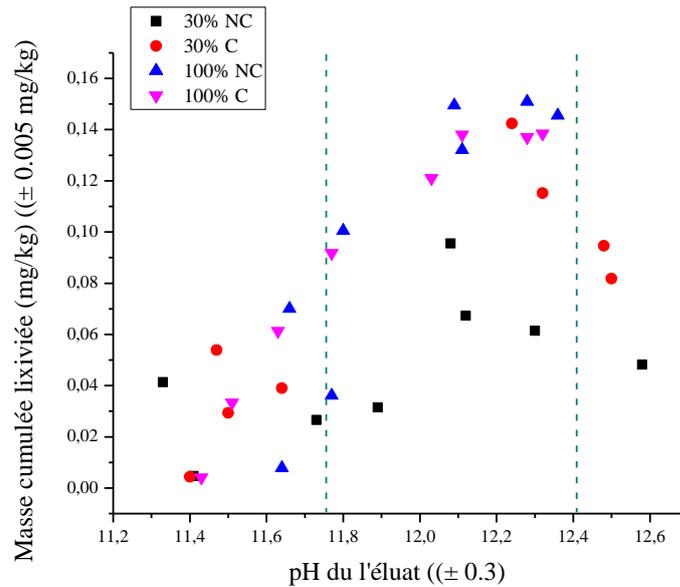


Figure 66: Masse cumulée lixiviée (mg/kg) du Cr (+6) en fonction du pH de l'éluat – Résultats NEN 7347 pour les échantillons de mortier à base de granulats recyclés SR_QI68 non-carbonatés (NC) et carbonatés (C) à des taux de substitution 30% et 100%

1.3 Conclusion

Les résultats de la campagne expérimentale réalisée sur les échantillons de mortiers à base de granulats recyclés sous forme monolithique et granulaire, suivant respectivement les protocoles expérimentaux des normes NEN 7345 et NEN 7347, ont démontré :

- La faisabilité de ces essais sur les matériaux concernés ;
- La prépondérance du mécanisme de diffusion lors du relargage du Cr (+6) pour tous les essais, avec une présence possible de phénomènes de lessivage surfacique et/ou dissolution au début et à la fin des essais ;
- La possibilité d'exploiter les résultats expérimentaux pour établir une relation entre les différents paramètres de la matrice cimentaire : la porosité ouverte et la tortuosité. Ces paramètres sont fortement liés via les différents coefficients de diffusion ;
- L'importance des différents indicateurs paramétriques, le pH et la conductivité électrique durant ces essais car ils permettent de comprendre le mécanisme de relargage;

- L'absence d'influence des granulats recyclés dans la matrice cimentaire sur le relargage du Cr (+6) quel que soit le taux de substitution ou l'origine des granulats; cependant on a pu démontrer que le taux de carbonatation ou pas influe sur la dégradation de la matrice cimentaire et par conséquent le relargage du Cr (+6).

Dans ce qui suit, on présente les résultats expérimentaux des essais de lixiviation exploités suivant le modèle cinétique. Cette méthode utilisée généralement pour les pâtes cimentaires a été appliquée dans notre cas d'étude afin de confirmer les mécanismes de relargage et de constituer une base de données du coefficient de diffusion apparent pour les différentes matrices cimentaires étudiées.

1.4 Modèle cinétique de relargage

La méthode du modèle cinétique de relargage est une méthode adaptée à la lixiviation des métaux lourds traces nous permettant de mieux comprendre le comportement de la matrice cimentaire et d'étudier la cinétique de relargage.

On rappelle que le modèle cinétique est celui développé par *Côte & Constable (1987) [72]* suite à des essais de lixiviation dynamique, et utilisé dans les travaux de recherche de *Moudilou (2000) [17]* afin d'étudier la cinétique de relargage des métaux lourds traces des matrices cimentaires. Dans ce modèle, l'expression des fractions cumulées lixiviées en fonction du temps est celle de l'équation 48

$$F.C.L(t) = \frac{M_i(t)}{M_0} = k_1 \cdot (1 - e^{-k_2 t}) + k_3 \cdot \sqrt{t} + k_4 \cdot t \quad [Éq. 48]$$

Les constants intervenants dans cette relation évaluent des composantes différentes du relargage :

- k_1 et k_2 évaluent la composante de relargage en surface ;
- k_3 évalue la composante diffusionnelle ;
- k_4 évalue la composante réactionnelle (précipitation/dissolution) (réaction chimique du 1^{er} ordre).

Les paramètres k_1 , k_2 , k_3 et k_4 sont déterminés en étudiant la convergence du modèle sur les courbes de relargage (méthode Simplex avec le logiciel OriginPro 2016- 64 Bits).

Relargage du Cr (+6)

L'utilisation de ce modèle pourrait permettre d'avoir des informations sur d'autres mécanismes que la diffusion, qui ont eu lieu lors du relargage du chrome hexavalent des matrices cimentaires des échantillons étudiés.

1.4.1 Essais monolithiques NEN 7345

1.4.1.1 Résultats de la modélisation cinétique

i. Mortiers à base de granulats recyclés SR_QI68

La Figure 67 montre les courbes cinétiques de relargage du Cr (+6), plus précisément les fractions cumulées lixiviées (F.C.L) en fonction du temps, concernant les échantillons de mortier à base de granulats recyclés SR_QI68.

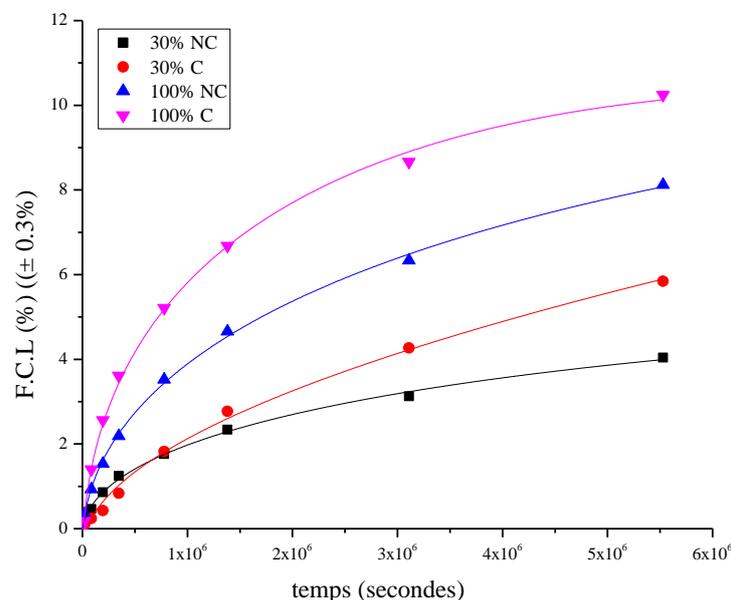


Figure 67: Courbes de fractions cumulées lixiviées (F.C.L) du relargage du Cr (+6) en fonction du temps (secondes) pour les échantillons de mortier à base de granulats recyclés SR_QI68 non-carbonatés (NC) et carbonatés (C) à des taux de substitution 30% et 100%

Les valeurs des différents coefficients obtenues par application de ce modèle cinétique sont regroupées dans le Tableau 29. Les courbes obtenues ne nous donnent pas des valeurs de coefficients correspondants aux phénomènes de surface (k_1 & k_2) ou aux phénomènes de précipitation/dissolution, ce qui confirme que le relargage du Cr (+6) se fait selon un phénomène de diffusion traduit par un coefficient k_3 .

Tableau 29: Paramètres du modèle de Côte (1987) [72] obtenus pour le relargage du Cr (+6) pour les échantillons de mortier à base de granulats recyclés SR_QI68 non-carbonatés (NC) et carbonatés (C) à des taux de substitution 30% et 100%

	k_1	k_2	k_3	k_4	R^2
	Phénomènes de surface		Diffusion	Réaction Chimique	
MRSR30%NC	--	∞	0.00238	--	0.998
MRSR30%C	--	∞	0.00257	--	0.995
MRSR100%NC	--	∞	0.00481	--	0.999
MRSR100%C	--	∞	0.00809	--	0.998

R^2 : coefficient de corrélation des courbes cinétiques

ii. Mortiers à base de granulats recyclés SR_PV72

De la même manière que précédemment, on récapitule les différents coefficients obtenus par application du modèle cinétique dans le Tableau 30.

Tableau 30 : Paramètres du modèle de Côte (1987) [72] obtenus pour le relargage du Cr (+6) pour les échantillons de mortier à base de granulats recyclés SR_PV72 non-carbonatés (NC) et carbonatés (C) à des taux de substitution 30% et 100%

	k_1	k_2	k_3	k_4	R^2
	Phénomènes de surface		Diffusion	Réaction Chimique	
MRSR30%NC	--	∞	0.0132	--	0.999
MRSR30%C	--	∞	0.00306	--	0.956
MRSR100%NC	--	∞	0.00314	--	0.999
MRSR100%C	--	∞	0.00243	--	0.996

Relargage du Cr (+6)

1.4.1.2 Discussions

Les différents paramètres du modèle cinétique correspondent aux mécanismes de relargage. Dans notre cas, au vu des résultats de la modélisation (Tableau 30) on confirme le mécanisme de lixiviation par diffusion.

A l'aide des valeurs trouvées pour le coefficient de diffusion, on a pu calculer les *coefficients de diffusion apparents* pour les différents échantillons.

Dans les Tableaux 31 & 32 suivants, on donne les valeurs des coefficients de diffusion apparent et effectif obtenus par les différentes méthodes d'interprétation des résultats de lixiviation exposées précédemment.

➤ Mortiers à base de granulats recyclés SR_PV72

Tableau 31 : Valeurs des coefficients de diffusion apparents

	$D_{a,i} \text{ FCL} = f(\sqrt{t})$	$D_{a,i} \text{ FCL Mod\`e}$
MRSR30%NC	$2.916.10^{-7}$	$6.0913. 10^{-5}$
MRSR30%C	$2.164.10^{-6}$	$3.268.10^{-6}$
MRSR100%NC	$2.875.10^{-6}$	$3.441.10^{-6}$
MRSR100%C	$9.852.10^{-7}$	$2.061.10^{-6}$

➤ Mortiers à base de granulats recyclés SR_QI68

Tableau 32 : Valeurs des coefficients de diffusion apparents

	$D_{a,i} \text{ FCL} = f(\sqrt{t})$	$D_{a,i} \text{ FCL Mod\`e}$
MRSR30%NC	0.000354	0.000468
MRSR30%C	0.000462	0.000506
MRSR100%NC	0.000707	0.000947
MRSR100%C	0.000955	0.000159

On remarque que pour tous les échantillons, les valeurs obtenues pour les coefficients de diffusion apparents sont du même ordre de grandeur.

1.4.2 Résultats de la modélisation des essais granulaires

1.4.2.1 Résultats de la modélisation cinétique

i. Mortiers à base de granulats recyclés SR_PV72

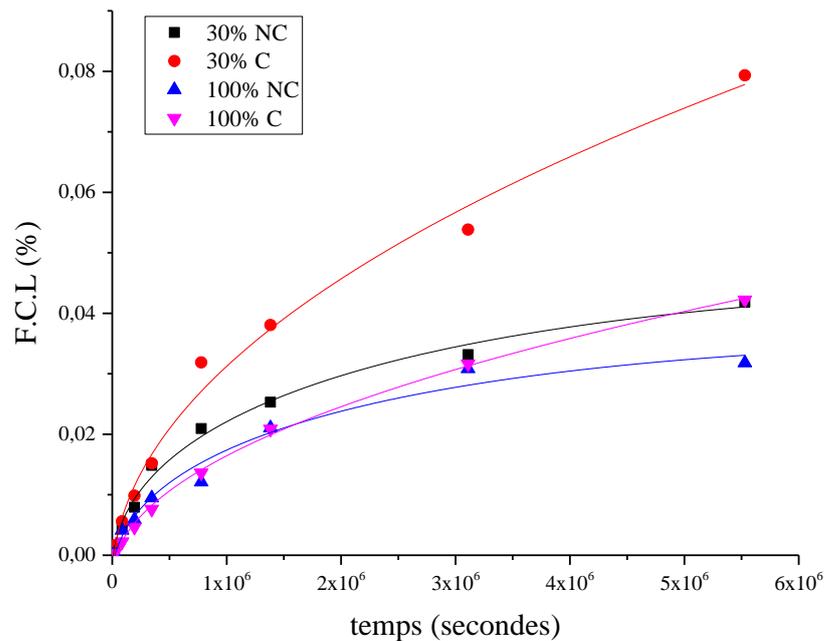


Figure 68: Courbes de fractions cumulées lixiviées (F.C.L) du relargage du Cr (+6) en fonction du temps (secondes) pour les échantillons de mortier à base de granulats recyclés SR_PV72 non-carbonatés (NC) et carbonatés (C) à des taux de substitution 30% et 100%

La Figure 68 montre les courbes de fractions cumulées lixiviées (F.C.L) en fonction du temps, concernant les échantillons de mortier à base de granulats recyclés PV72 non-carbonatés (NC) et carbonatés (C) à des taux de substitution 30% et 100%. On récapitule les valeurs des différents paramètres obtenus à la suite de la modélisation dans le Tableau 33.

Relargage du Cr (+6)

Tableau 33 : Paramètres du modèle de Côte et al (1987) [72] obtenus pour le relargage du Cr (+6) pour les échantillons de mortier à base de granulats recyclés SR_PV72 non-carbonatés (NC) et carbonatés (C) à des taux de substitution de 30% et 100%

	k_1	k_2	k_3	k_4	R^2
	Phénomènes de surface		Diffusion	Réaction Chimique	
MRSR30%NC	--	∞	$2.303.10^{-4}$	--	0.993
MRSR30%C	--	∞	$2.842.10^{-4}$	--	0.992
MRSR100%NC	--	∞	$2.010.10^{-4}$	--	0.981
MRSR100%C	--	∞	$1.613.10^{-4}$	--	0.997

ii. Mortiers à base de granulats recyclés SR_QI68

Tableau 34 : Paramètres du modèle de Côte et al (1987) [72] obtenus pour le relargage du Cr (+6) pour les échantillons de mortier à base de granulats recyclés SR_QI68 non-carbonatés (NC) et carbonatés (C) à des taux de substitution 30% et 100%

	k_1	k_2	k_3	k_4	R^2
	Phénomènes de surface		Diffusion	Réaction Chimique	
MRSR30%NC	0.00431	∞	$3.610.10^{-5}$	--	0.960
MRSR30%C	--	∞	$7.306.10^{-5}$	--	0.990
MRSR100%NC	--	∞	$1.397.10^{-4}$	--	0.976
MRSR100%C	--	∞	$1.258.10^{-4}$	--	0.994

1.4.2.2 Discussions

De la même manière que précédemment, on procède au calcul des différents coefficients de diffusion selon les trois différentes méthodes :

- D_{ai} FCL=f(\sqrt{t}): calcul du coefficient de diffusion apparent à partir des valeurs de pente des courbes de fractions lixiviés en fonction de la racine carrée du temps (équation 45) ;
- D_{ai} FCL Modèle: coefficient de diffusion apparent obtenu par la modélisation cinétique et le paramètre de diffusion dans l'équation k_3 de l'équation 48;

Dans les deux Tableaux 35 & 36 suivants, on regroupe les valeurs obtenues pour les coefficients de diffusion apparent et effectif, selon les méthodes explicitées précédemment, pour les mortiers à base de granulats recyclés SR_PV72 et SR_QI68 respectivement.

➤ *Mortiers à base de granulats recyclés SR_PV72*

Tableau 35 : Coefficients de diffusion apparent et effectif, calculés respectivement selon la méthode de la modélisation (Côte & al) [72] et de la norme NEN 7345 & NEN 7347

	D_{ai} FCL=f(\sqrt{t})	D_{ai} FCL Modèle
MRSR30%NC	7.106.10 ⁻¹²	1.666.10 ⁻¹¹
MRSR30%C	2.038.10 ⁻¹¹	2.537.10 ⁻¹¹
MRSR100%NC	4.537.10 ⁻¹²	1.269.10 ⁻¹¹
MRSR100%C	5.904.10 ⁻¹²	8.173.10 ⁻¹²

Relargage du Cr (+6)

➤ *Mortiers à base de granulats recyclés SR_QI68*

Tableau 36 : Coefficients de diffusion apparent et effectif, calculés respectivement selon la méthode de la modélisation (Côte & al) [72] et de la norme NEN 7345 & NEN 7347

	$D_{a,i} \text{ FCL=f}(\sqrt{t})$	$D_{a,i} \text{ FCL Modèle}$
MRSR30%NC	$4.108.10^{-8}$	$6,398.10^{-9}$
MRSR30%C	$6.340.10^{-8}$	$1,2949.10^{-8}$
MRSR100%NC	$8.176.10^{-8}$	$2,476.10^{-8}$
MRSR100%C	$1.047.10^{-7}$	$2,229.10^{-8}$

1.4.3 Conclusions

La modélisation cinétique du relargage du Cr (+6) des matrices cimentaires des différents échantillons de mortiers à base de granulats recyclés nous a permis de calculer le coefficient de diffusion apparent, et de le comparer aux valeurs obtenues par les autres méthodes de calcul des coefficients apparent et effectif selon l'application des normes (NEN 7345 & NEN 7347) ou en utilisant la pente des courbes de lixiviation cumulée en fonction du temps.

En premier lieu, pour la plupart des échantillons, le mécanisme de diffusion est validé. Dans certains cas, d'un lessivage surfacique initial a lieu mais peut être négligé par la suite. En second lieu, on remarque que les valeurs des coefficients de diffusion obtenues par les deux méthodes sont du même ordre. La différence entre les valeurs du coefficient de diffusion apparent et du coefficient effectif met en valeur l'importance de la prise en compte de deux paramètres :

- La tortuosité de la matrice
- La constrictivité des pores

1.5 Comparaison des résultats des essais sur échantillons monolithiques et échantillons granulaires

Les résultats des essais de lixiviation sur échantillons monolithiques et sur échantillons granulaires suivant respectivement les normes NEN 7345 et NEN 7347 ont été comparés (Figure 69). Le relargage cumulé du chrome hexavalent, exprimé en mg/kg, est indiqué.

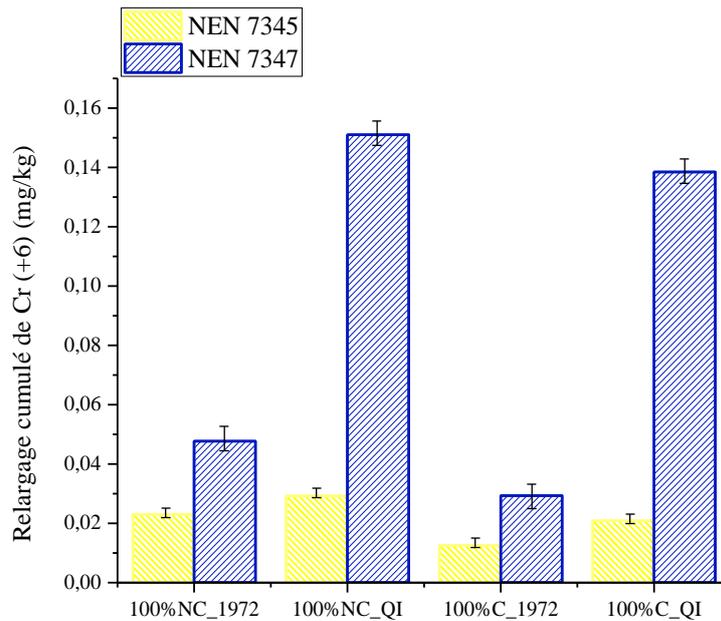


Figure 69: Comparaison des résultats de lixiviation du Cr (+6) selon les deux normes NEN 7345-monolithique et NEN 7347-granulaire

On observe rapidement que les quantités cumulées de chrome hexavalent relarguées pour les échantillons monolithiques sont très faibles par rapport à celles de échantillons granulaires. Plusieurs raisons peuvent expliquer ces résultats :

- Le concassage des matériaux granulaires augmente la surface exposée à la dégradation lors des essais de lixiviation ;
- Les matériaux sous forme monolithique sont exposés à la dégradation d'une manière surfacique ; déposés au fond du réacteur, la surface de dégradation est inférieure à celle des matériaux granulaires ;

Relargage du Cr (+6)

- Les effets de percolation des éléments relargués lors des essais granulaires sont plus facilement réalisés : les matériaux granulaires compactés contiennent plus de pores facilitant le relargage des éléments traces.

1.6 La résistance à la dégradation des échantillons carbonatés

On observe dans la Figure 70 que les quantités cumulées du Cr (+6) relarguées (mg/kg) pour les échantillons non-carbonatés sont plus importantes que celles des échantillons carbonatés. Précédemment, on a démontré que le Cr (+6) a tendance à se relarguer à des pH faiblement basiques, entre 9 et 11, avec un maximum de relargage pour des pH avoisinant 11.5. La carbonatation des matrices cimentaires induit une diminution du pH du milieu environnant de 13 jusqu'à environ 11.5 à 12. On a aussi montré que l'ettringite, une des structures qui peut contenir le Cr (+6), se dégrade dans la même plage de valeurs de pH décrite précédemment.

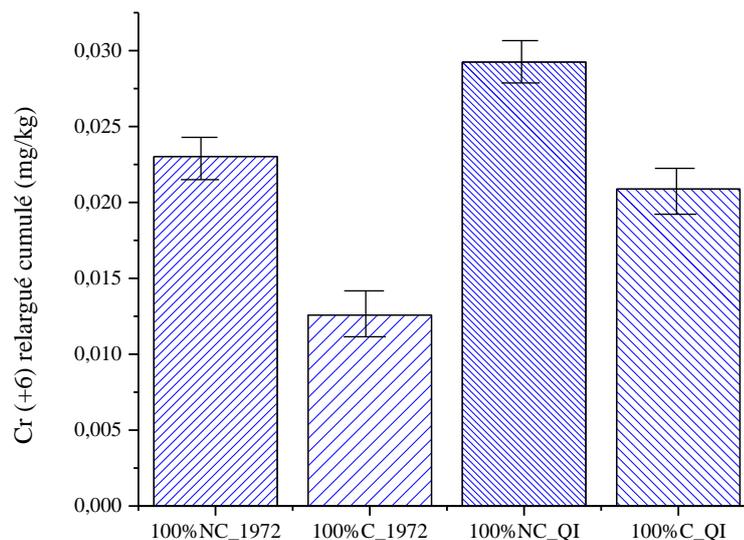


Figure 70: Comparaison des résultats de lixiviation pour des mortiers à base de granulats recyclés non-carbonatés et carbonatés selon la norme NEN 7345

1.7 Caractérisation minéralogique : le Cr dans l'ettringite

Les résultats expérimentaux ont démontré que le relargage du chrome est fortement lié à la dissolution de la structure hydrate dans laquelle il pourrait être retenu. Le Cr (+6) est fortement relargué autour d'un pH basique, entre 10.5 et 11.8. Cette plage de pH correspond à celle de la dissolution de l'ettringite [29,30].

Les résultats des essais de lixiviation suggèrent aussi une bonne rétention du chrome dans la matrice cimentaire, les concentrations totales relarguées étant très inférieures aux concentrations totales présentes initialement.

Dans leurs recherches consacrées à l'étude de l'immobilisation du Cr (+6) dans les liants hydrauliques, Pera *et al* (1997) [81] ont conclu que cette immobilisation pouvait être due au développement de plusieurs mécanismes se produisant éventuellement simultanément : l'addition, la substitution (Cr-CSH, Cr-ettringite) ou la précipitation de nouveaux composés. Ils ont aussi démontré que le ciment Portland fait partie des liants hydrauliques qui ont le plus de capacité à stabiliser le Cr (+6).

Récemment, Zhang *et al* (2018) [49], ont mené une étude sur la présence du Cr (+6) dans les hydrates des pâtes cimentaires à base de ciment Portland avec et sans présence de sulfate de calcium. Ils ont démontré que le relargage du Cr (+6) est fortement lié à la dissolution de la structure hydratée dans laquelle il est retenu. En effet, la dissolution de l'ettringite, dans la plage de valeur de pH comprises entre 10.5 et 11.8 correspond aussi au maximum de relargage du Cr (+6) dans les lixiviats récoltés après essais de lixiviation. Zhang *et al* (2018) [49] ont aussi vérifié l'existence d'une structure appelée $\text{CrO}_4\text{-U}$, phase analogue à $\text{SO}_4\text{-U}$ ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 15\text{H}_2\text{O}$) qui est très sensible au pH du milieu dans lequel elle se trouve. Cette phase peut se convertir très rapidement en $\text{CrO}_4\text{-ettringite}$, quand le pH passe à 11.8.

Dans une étude approfondie sur la thermodynamique et la solubilité d'une structure analogue à l'ettringite, Leisinger (2011) [29], se basant sur les résultats d'une recherche menée par Perkins *et al* (2000) [30] sur la solubilité d'une telle structure, a vérifié que celle-ci est instable pour un pH de l'ordre de 10. Les essais de modélisation de dégradation de la matrice cimentaire, contenant du Cr (+6), ont aussi démontré que dans la plage de pH entre 11 et 13, les phases AFt et AFm sont stables, avec des changements drastiques dans la composition des gels C-S-H, ce qui confirme aussi la rétention du chrome dans les phases sulfoaluminates.

Relargage du Cr (+6)

Cependant, la rétention du chrome dans d'autres structures hydrates ne reste pas exclue [29]. *Leisinger (2011)* [29] a montré que le chrome peut être aussi stabilisé dans la matrice cimentaire par deux mécanismes différents : la formation d'une solution solide en présence d'hydrotalcite, mais aussi une rétention dans les gels C-S-H avec un ratio Ca/Si élevé.

La présence du Cr (+6) a été fortement étudiée principalement lors de traitements de déchets contenant de fortes teneurs de ce dernier. D'une manière générale, le traitement de ces déchets se fait par stabilisation dans une matrice cimentaire. Les métaux lourds peuvent en général être encapsulés selon différents modes dans la matrice cimentaire. Cette question complexe a été traitée par *Cocke (1990)* [82] qui a énuméré les différentes possibilités quant à la présence des éléments traces dans une matrice cimentaire :

- La précipitation de nouveaux constituants contenant les métaux lourds ;
- L'inclusion des métaux lourds ;
- L'incorporation chimique des métaux lourds ;
- L'adsorption chimique des métaux lourds ;
- La précipitation surfacique de nouveaux constituants contenant les métaux lourds.

Les différentes possibilités sont étroitement liées à la chimie des ciments et à la formation des différents hydrates lors de l'hydratation des pâtes cimentaires. Il avait conclu que le chrome, était probablement incorporé au cours de l'hydratation dans une structure solide.

En se basant sur les différents résultats de la littérature, nous avons d'abord effectué des analyses de diffraction aux rayons X sur les échantillons de pâtes cimentaires dopées, puis nous avons comparé les diffractogrammes obtenus avec ceux des échantillons de granulats recyclés afin de pouvoir déterminer les structures présentes dans ces échantillons.

1.7.1 Analyse des diffractogrammes

Afin d'étudier la présence du chrome dans la matrice cimentaire des granulats recyclés (RCA), on se base sur l'étude des diffractogrammes obtenus pour les échantillons de pâtes cimentaires ordinaires et dopées à 100 ppm. La comparaison des diffractogrammes obtenus nous facilite l'interprétation de ces derniers. Dans la Figure 71 suivante, on retrouve les diffractogrammes des échantillons identifiés ci-dessus (les granulats étant réduits en poudre pour le protocole expérimental) ; on se focalise sur la partie du diffractogramme entre 8° et 29° . L'analyse des diffractogrammes montre la présence des trois structures importantes dans notre étude :

- L'ettringite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)

- La CrO_4 -ettringite ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaCrO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$)
- La bentorite ($3\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$)

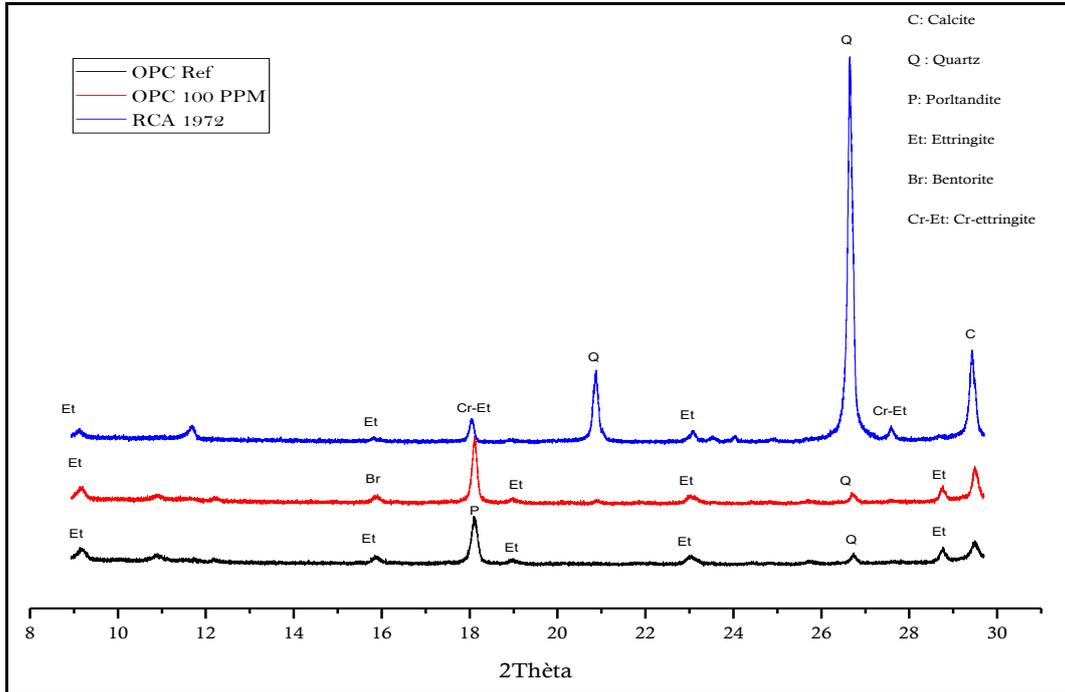


Figure 71: Diffractogrammes des poudres de pâte cimentaire ordinaire (OPC), pâte cimentaire dopée (OPC 100 ppm) et de granulats recyclés (RCA 1972)

La présence de ces trois phases dans les trois diffractogrammes confirme les résultats de la littérature, avec la vérification de la présence d'une structure analogue à l'ettringite qui contient le chrome sous sa forme hexavalente, mais aussi une autre structure qui pourrait le contenir sous sa forme trivalente, la bentorite.

L'analyse du diffractogramme de la pâte cimentaire ordinaire montre la présence de l'ettringite ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$) dans 5 pics distincts 9° , 16° , 19° , 23° et 29° . La structure de l'ettringite identifiée ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$) correspond à la fiche PDF #041-1451 (voir Annexe 2). L'ettringite identifiée est observée pour les indices de Miller (100), (110), (104), (114) et (116) respectivement.

L'analyse du diffractogramme de la pâte cimentaire dopée à 100 ppm nous donne aussi 5 pics, qui correspondent à l'ettringite mais aussi à la bentorite. Les pics sont détectés à 2θ respectivement 9.158° , 15.848° , 18.926° , 22.962° et 29.669° . La structure de la bentorite est identifiée avec la fiche PDF #033-0248.

Relargage du Cr (+6)

En ce qui concerne le diffractogramme de l'échantillon de granulats recyclés, ce sont approximativement les mêmes pics sont observés ; sauf pour deux pics à 2θ de 17.962° et 26.643° . Il s'agit de la structure CrO₄-ettringite identifiée selon la fiche PDF #041-0218. Cette structure a pour formule générale $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCrO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$.

On récapitule les différentes valeurs d'angles 2θ pour chaque échantillon analysé dans le Tableau 37.

Tableau 37 : Tableau récapitulatif des différentes valeurs de pics

H, K, L	PCREF			PCDOPE			RCA		
	2 θ	d (Å)	str	2 θ	d (Å)	str	2 θ	d (Å)	str
100	9,205	9,5990	Ett	9,226	9,5780	Bentorite	9,101	9,7093	Ett
	15,893	5,5717	Ett	15,909	5,5660	Bentorite	15,788	5,6087	Ett
200							17,962	4,9344	Cr-Ett
104	18,910	4,6889	Ett	18,987	4,6702	Ett			
114	23,002	3,8632	Ett	23,087	3,8492	Ett	23,075	3,8512	Ett
213							26,643	3,3430	Cr-Ett
302	28,744	3,1033	Ett	28,784	3,0990	Ett	28,744	3,1033	Ett

Relargage du Cr (+6)

1.7.2 Discussions

On procède à un calcul des différentes caractéristiques de la maille de chaque structure identifiée précédemment. Le fit des diffractogrammes est effectué en utilisant le logiciel JADE et en s'appuyant sur la base de données ICDD PDF.

On rappelle que l'ettringite, de formule générale $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$, a une structure cristalline hexagonale ; ce qui nous donne des dimensions de maille calculées selon la formule suivante :

$$d_{hkl} = \frac{\sqrt{3}ac}{\sqrt{4c^2(h^2 + hk + k^2) + 3a^2l^2}} \quad [\text{Éq. 49}]$$

avec

h, k, l : les indices de Miller

a, c : les dimensions de la maille en Å

On note a_0 , c_0 les dimensions de la maille données par les fiches PDF correspondantes, et a et c les valeurs calculées après évaluation.

Les différentes valeurs trouvées après calcul sont données dans le Tableau 38 suivant :

Tableau 38: Paramètres des mailles

	Fiche PDF		Calcul	
	a_0	c_0	a	c
Ettringite #041-1451	11.224	21.408	11.106 ±0.008	22.866 ±0.009
Bentorite #033-028	11.21	21.48	11.0804±0.006	21.7283±0.009
Cr-Ettringite#041-0218	11.394	21.47	11.417±0.006	21.538±0.008

Les différents paramètres de maille calculés pour chacune des structures, l'ettringite, la bentonite et la CrO₄-ettringite sont très proches et confirment les résultats précédents (cf lixiviation). L'ettringite, de formule $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$, la bentonite de formule $3\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$ et la CrO₄-ettringite de formule $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaCrO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$ ont des paramètres de maille très proches mais la distinction entre les pics a été minutieusement établie.

Dans la Figure 72, on considère par exemple le pic à 15.893° pour l'ettringite et celui à 15.909° pour la bentonite ; les deux pics sont très proches et pourtant on a une différence dans la structure ; le Cr (+3) est substitué par Al (+3) dans la bentonite. En effet, la substitution ionique est l'un des mécanismes les plus étudiés dans le cas de la rétention des métaux lourds dans la structure ettringitique. En effet, le chrome, sous sa forme trivalente, il peut être substitué par de l'aluminium trivalent. Le rayon du Cr (+3) est de l'ordre de 0.755 \AA et celui de l'Al (+3) est entre 0.42 \AA et 0.76 \AA [29,66]. Quant au Cr (+6), lorsqu'il est présent dans l'ettringite ; il est substitué par les ions sulfate SO₄²⁻ ; la distance Cr-O est de l'ordre de 1.69 \AA , comparée à une distance S-O de l'ordre entre 1.42 \AA et 1.46 \AA [29].

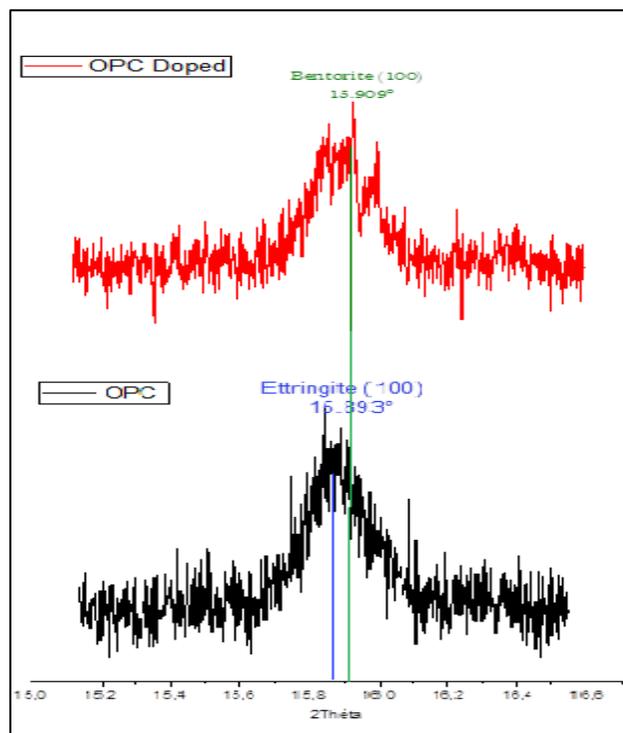


Figure 72 : Zoom sur les pics d'ettringite, et de bentonite pour les échantillons de pâtes cimentaires ordinaire et dopée à 15.9°

Relargage du Cr (+6)

Dans les diffractogrammes des échantillons de granulats recyclés (Figure 71), on observe la structure de CrO₄-ettringite (PDF #041-0218) à deux pics définis : 17.962° et 26.643°, ce qui confirme la présence du chrome dans les granulats recyclés, même à une faible teneur. La présence de cette structure influence aussi le relargage du Cr (+6) en fonction du pH, ce qui conforte les résultats de lixiviation en fonction du pH décrits dans le premier paragraphe de ce chapitre.

Tableau 39 : Paramètres de maille pour les structures Ettringite, Bentonite et Cr-ettringite selon les fiches PDF respectivement #41-1451, #33-0248 et #41-0218, ainsi que les différentes valeurs après calcul du FIT pour les différents diffractogrammes

		FIT																																					
		PDF Card				Ettringite				Bentonite				Cr-ettringite				OPC				OPC Doped				SR													
		#41-1451				#33-0248				#41-0218																													
H, K, L	2 θ	d(Å)	2 θ	d(Å)	2 θ	d(Å)	2 θ	d(Å)	2 θ	d(Å)	2 θ	d(Å)	2 θ	d(Å)	2 θ	d(Å)	2 θ	d(Å)	2 θ	d(Å)	2 θ	d(Å)	2 θ	d(Å)	2 θ	d(Å)	2 θ	d(Å)	2 θ	d(Å)	2 θ	d(Å)	2 θ	d(Å)	2 θ	d(Å)			
100	9.0981	9.7200	9.1580	9.6560	8.2371	9.8720	9.205	9.5990	Ett	9.226	9.5780	Bent	9.101	9.7093	Ett	9.226	9.5780	Bent	9.101	9.7093	Ett	9.226	9.5780	Bent	9.101	9.7093	Ett	9.226	9.5780	Bent	9.101	9.7093	Ett	9.226	9.5780	Bent	9.101	9.7093	Ett
110	15.797	5.6100	15.848	5.5920	15.553	5.6972	15.893	5.5717	Ett	15.909	5.5660	Bent	15.788	5.6087	Ett	15.909	5.5660	Bent	15.788	5.6087	Ett	15.909	5.5660	Bent	15.788	5.6087	Ett	15.909	5.5660	Bent	15.788	5.6087	Ett	15.909	5.5660	Bent	15.788	5.6087	Ett
200	18.258	4.8590			17.975	4.9347				17.962	4.9344	Cr-ett																											
104	18.926	4.6890	19.127	4.6400	18.826	4.7135	18.910	4.6889	Ett	18.987	4.6702	Ett																											
114	22.962	3.8730	22.861	3.8900	22.769	3.9053	23.002	3.8632	Ett	23.087	3.8492	Ett	23.075	3.8512	Ett	23.087	3.8492	Ett	23.075	3.8512	Ett	23.087	3.8492	Ett	23.075	3.8512	Ett	23.087	3.8492	Ett	23.075	3.8512	Ett	23.087	3.8492	Ett	23.075	3.8512	Ett
213	27.306	3.2660			26.953	3.3079																																	
116	29.669	3.0110	29.579	3.0200	29.476	3.0350	28.744	3.1033	Ett	28.784	3.0990	Ett	29.425	3.0330	Cr-ett	28.784	3.0990	Ett	29.425	3.0330	Cr-ett	28.784	3.0990	Ett	29.425	3.0330	Cr-ett	28.784	3.0990	Ett	29.425	3.0330	Cr-ett	28.784	3.0990	Ett	29.425	3.0330	Cr-ett

Relargage du Cr (+6)

1.7.3 Conclusions

Les analyses de diffraction aux rayons X des différents échantillons de granulats recyclés ont démontré la présence du chrome dans la structure des matrices cimentaires de ces matériaux. La rétention du chrome dans des structures ettringitiques peut expliquer les résultats de lixiviation obtenus. De nombreuses études ont confirmé la présence du chrome dans des structures semblables aux structures ettringitiques ; ce qui tend à conforter le résultat du faible relargage du chrome sous sa forme hexavalente dans les lixiviats récoltés.

Nos observations expérimentales concordent avec les résultats des recherches réalisées par Zhang & al (2018) [49], dans le cas d'une matrice cimentaire de pâte ordinaire, mais aussi avec les résultats des essais de lixiviation obtenus par Leisinger (2011) [29]. Le relargage (faible) du chrome dépend fortement du pH du milieu extérieur. L'ettringite, structure cristalline qui a tendance à se dissoudre dans des pH voisins de 10, retient le chrome sous ses deux formes ; trivalente et hexavalente.

Néanmoins, on ne pourrait exclure la présence du chrome dans d'autres structures, instables lorsque le pH est < 10 comme les gels C-S-H. Leisinger (2011) [29] a montré que lorsqu'on est en présence de gels C-S-H à fort ratio Ca/Si, on pourrait trouver des traces de chrome dans ces hydrates. D'autres études ont permis d'observer la précipitation de structures contenant du chrome telle que la calcite chromée, CaCrO_4 , et des aluminates contenant du chrome.

1.8 Essais de conformité

Pour tous les échantillons, des essais de conformité ont été réalisés selon la norme EN 12457-2 [68] selon deux cas de figure :

- Matériaux considérés comme des déchets ;
- Matériaux considérés comme des produits de construction routiers.

Les deux cas énoncés sont en effet régis par deux directives nationales différentes. Dans le cas de la mise en décharge de bétons de déconstruction contenant du chrome, la directive 1999/31/CE et la décision de 2003/33/CE prévoient les critères de la mise en décharge, dans trois cas : déchets inertes, déchets non-dangereux et déchets dangereux. Dans le Tableau 40 on regroupe les valeurs limites concernant le chrome total dans le cas d'essais de lixiviation avec un rapport $L/S=10$.

Tableau 40 : Critères de mise en décharge de déchets contenant du chrome selon la directive 1999/31/CE, décision de 2003/33/CE

L/S=10	Déchets inertes	Déchets non-dangereux	Déchets dangereux
Cr total (mg/kg) MS	0.5	10	70

Dans le cas où les bétons de déconstruction sont envisagés pour une réutilisation dans le cadre d'un recyclage en produits routiers, on applique la directive du Ministère de l'écologie et de l'environnement qui limite le relargage du chrome total à 0.6 mg/kg de matière sèche.

Dans le graphe de la Figure 73, on donne les résultats obtenus pour les deux cas d'étude. On observe alors que les déchets peuvent être classés en tant que déchets inertes ; correspondant à un relargage ne dépassant pas 0.5 mg/kg de matière sèche, et que les produits de construction, mortiers à base de granulats recyclés, sont loin de la limite de critère pour les travaux routiers.

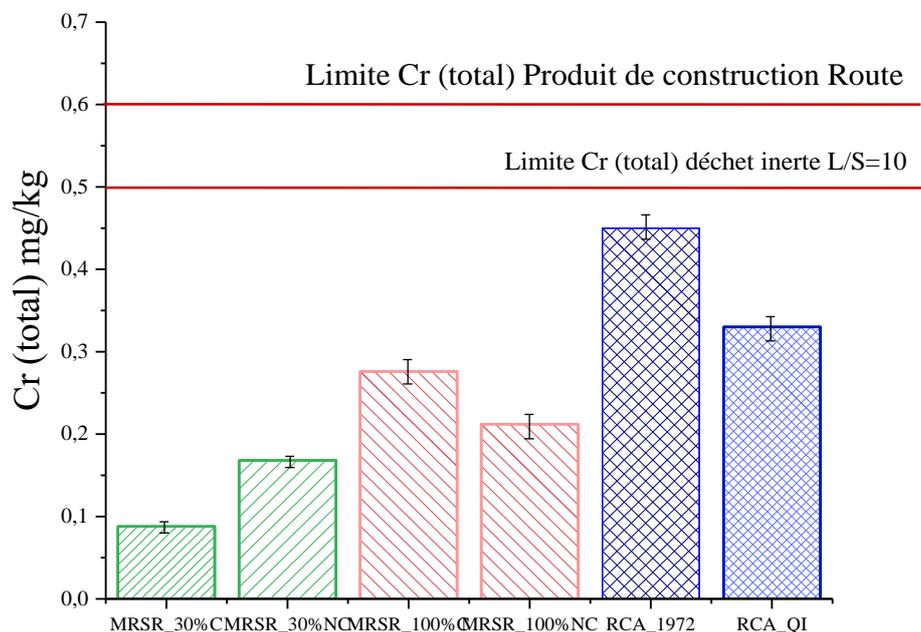


Figure 73 : Résultats expérimentaux des essais de lixiviation de conformité selon la norme NF EN 12457-2

1.9 Autres Essais - Essais de lixiviation dynamique – LEACHCRETE

1.9.1 Description du protocole expérimental et Résultats

Les essais de lixiviation dynamique utilisant le protocole expérimental LEACHCRETE décrit dans le Chapitre II, ont été réalisés afin de vérifier le relargage du Cr (+6) de la matrice cimentaire de quelques échantillons de mortier à base de granulats recyclés dans des conditions sévères (pH acide, et renouvellement continu de la solution lixiviante). Les essais de lixiviation dynamique sont réalisés dans des conditions de pH acide contrôlées tout au long de l'essai, pour une durée de 42 jours, avec des prélèvements ponctuels de l'éluat.

Les échantillons de mortier ayant subi les essais de lixiviation dans les différents réacteurs, numérotés de R1 à R5, sont (voir Figure 74) :

- R1 : MRSR 100% NC
- R2 : MRSR 30%C
- R3 : MRSN 1000 PPM
- R4 : MRSR 100% C
- R5 : MRSN REF



Figure 74: Echantillons après essais de lixiviation

Ces essais ont été effectués une seule fois en Belgique, dans le laboratoire CRIC. Un manque de matériel n'a pas permis de vérifier la reproductibilité des essais. La difficulté de ce protocole réside dans le maintien du pH de la solution lixiviante à une valeur constante (pH acide avoisinant 4). En effet, le maintien du pH se fait à l'aide d'une pompe à titration acide, à l'aide du pH-mètre déposé à l'intérieur des réacteurs de lixiviation. La durée de l'essai a été choisie selon le protocole expérimental développé par E. Moudilou (2000) [17] qui est d'environ 42 jours, et des prélèvements ont été réalisés toutes les semaines. Des analyses par spectrométrie optique ont ensuite été réalisées pour analyser les différents échantillons récoltés après prélèvement.

En premier lieu, on observe qu'après les essais de lixiviation les échantillons n'ont pas la même apparence surfacique, ce qui est dû aux conditions expérimentales. En effet, pour certains échantillons, le contrôle de la valeur du pH tout au long de l'essai était difficile, et le pH de la solution lixiviante dépassait dans certains cas le pH neutre de 7 (Figure 75).

On notera par la suite que les résultats expérimentaux ne concernent que les quatre premiers réacteurs ; le dernier a dû être arrêté après un problème expérimental.



Figure 75: Dispositifs de LEACHCRETE avec un pH 7.

Relargage du Cr (+6)

A la fin des essais nous avons relevé le pH indiqué sur les différents pH-mètre (Tableau 41) :

Tableau 41 : Valeurs de pH et apparence surfacique à la fin des essais de lixiviation

Réacteur	MRSN REF	MRSR 100% NC	MRSR 100% C	MRSR 30%C	MRSN 1000 PPM
pH	7.8	7.55	7.04	9.13	8.6
Surface	Ocre-brun	Ocre-brun	Ocre-brun	Blanc	Blanc

Une couche plus ou moins homogène de couleur brun-ocre a été observée sur tous les échantillons après les essais de lixiviation (voir photo de la Figure 76). Cette constatation est identique à celle faite par Moudilou (2000) [17] pour des essais de lixiviation réalisés par LEACHCRETE.



Figure 76: Photo échantillon MRSN-REF surface inférieure

Moudilou [17] a étudié la composition de cette couche superficielle, par analyse au microscope MEB-EDS. Par comparaison de la composition chimique de cette couche avec celle du ciment anhydre obtenue par fluorescence X, il a trouvé qu'elle était très riche en fer. Il a ainsi montré que l'enrichissement en fer de la couche superficielle des échantillons après essais de lixiviation est principalement dû à la présence d'alumino-ferrite de calcium anhydre. La couleur brun-ocre de cette couche proviendrait des produits d'hydratation :

- Hydrogrenats ferriques
- Oxyhydroxydes de fer (ferrihydrite)

L'acidité du milieu est l'un des principaux facteurs intervenant lors de l'accélération de la formation de cette couche superficielle. On pourrait également trouver du quartz, provenant du clinker, de l'hydrotalcite et des carbonates de calcium (calcite et/ou vaterite). Les analyses effectuées par E. Moudilou (2002) [54] en Spectrométrie à Energie Dispersive sur ces mêmes couches superficielles ont montré l'absence de métaux lourds, ce qui signifie qu'il n'y a pas eu de piégeage ou de précipitation surfacique.

Les résultats des essais expérimentaux nous ont donné une idée globale sur le comportement des matrices cimentaires contenant du chrome hexavalent dans des conditions très agressives.

Le renouvellement permanent de la solution lixivante, utilisant un pH acide faible à une température de 20°C ne relèverait pas de la réalité des conditions de dégradation mais peut tout de même nous aider à en comprendre ce mécanisme.

En premier lieu, après analyse des éluats récoltés par ICP-OES et Spectroscopie UV-Visible, on a comparé les quantités de chrome total et de chrome hexavalent relarguées cumulées. Les résultats obtenus sont présentés dans le graphe de la Figure 77 ci-dessous. On remarque que pour la plupart des échantillons, le relargage du chrome total est plus important que celui du chrome hexavalent. Ces résultats, en effet, peuvent être corrélés avec les conditions du milieu environnant, notamment le pH. Précédemment, on a démontré que le Cr (+6) est majoritairement lixivié à des pH > 9, ce qui est le cas pour le réacteur R5. En effet, durant l'essais, le pH a été supérieur à 9 ce qui pourrait expliquer un ratio de relargage Cr total / Cr (+6) \approx 1. Cette même observation est effectuée pour le réacteur R1 où le pH a été maintenu au-delà de 9. Pour le reste des réacteurs, on observe un ratio Cr total / Cr (+6) \approx 2, ce qui signifie que la majorité du chrome relargué est sous forme trivalente. Le chrome total, dans des conditions de pH < 7, a tendance à être sous la forme trivalente, comme on peut le confirmer avec le diagramme de Pourbaix.

Relargage du Cr (+6)

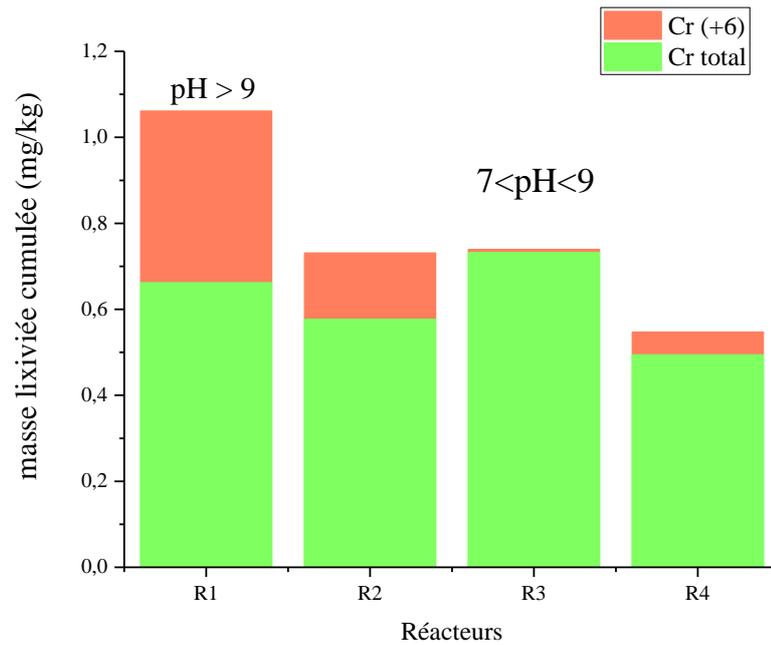


Figure 77: Graphe de relargage de Cr total / Cr (+6) lors des essais de lixiviation dynamique

Les essais de lixiviation dynamique n'ont pas permis d'identifier et de comprendre le mécanisme de relargage du chrome hexavalent présent dans les matrices cimentaires. En effet, E. Moudilou, en utilisant le protocole expérimental du LEACHCRETE, a démontré que le chrome total présent en traces dans une matrice cimentaire est relargué par mécanisme de diffusion pure. Les résultats expérimentaux du relargage du Cr (+6) des cinq réacteurs ont été représentés en utilisant la courbe des masses cumulées lixiviées en fonction du temps (Figure 78). On observe que le relargage des différents échantillons croît au cours du temps mais devient constant au bout de la 4^{ème} échéance.

Dans notre cas, il n'y a pas eu seulement un mécanisme de diffusion. Les courbes obtenues, passant par l'origine, ne sont pas linéaires et on observe généralement un plateau pour les premières échéances, ce qui peut témoigner d'un lessivage surfacique poursuivi de diffusion.

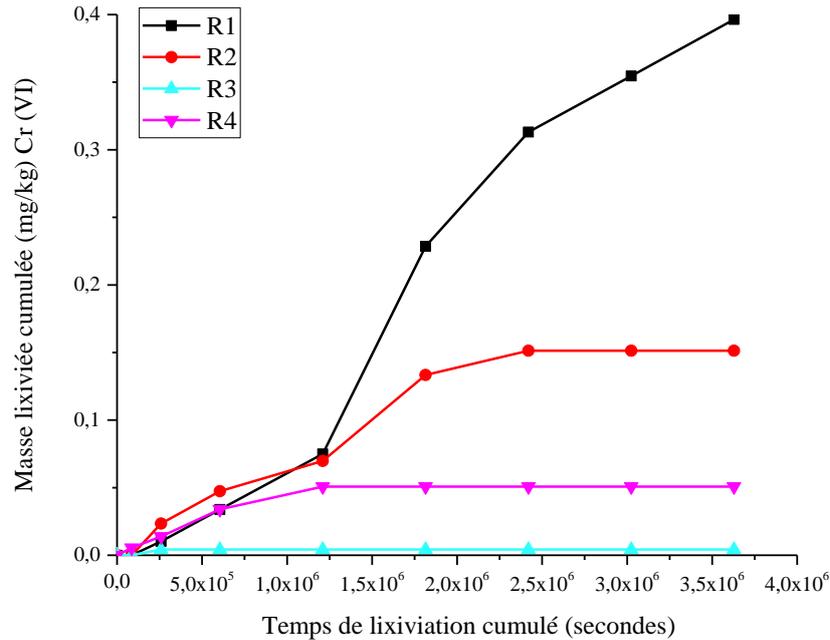


Figure 78: Lixiviation cumulée en fonction du temps de lixiviation cumulé

1.9.2 Conclusion

Les essais de lixiviation dynamique, réalisés avec le protocole expérimental LEACHCRETE ont pour objectif d'étudier d'une manière très précise le comportement à la lixiviation des métaux lourds présents en traces dans la matrice cimentaire. Les conditions agressives, température et pH, ainsi que le renouvellement permanent de la solution lixiviante, engendrent une dégradation plus importante de la matrice cimentaire que dans le cas des essais en batch, tank test. Cependant, la reproductibilité des essais ainsi que leur fiabilité quant à la conformité des déchets et/ou produits de construction ne sont pas satisfaisantes. En effet, non seulement les essais de lixiviation dynamique ne peuvent représenter un cas réel, mais la dégradation rapide et agressive peut aussi engendrer plusieurs phénomènes qui sont difficiles à contrôler tel que l'apparition de couches superficielles révélant des phénomènes de précipitation lors du processus de dégradation. Dans notre cas, les essais nous ont permis de valider que les mortiers à base de granulats recyclés, soumis à des phénomènes de dégradation, restent résistants à la lixiviation. On a également pu montrer que dans le cas d'une attaque chimique (pluie acide par exemple) le chrome a tendance à se relarguer sous sa forme trivalente qui n'est pas toxique ou dangereuse ni pour l'être humain ni pour l'environnement.

Cinquième Chapitre Conclusions & Perspectives

Dans le cadre de ce travail de thèse, on a étudié le relargage du chrome hexavalent des matrices cimentaires de granulats recyclés en considérant plusieurs points. En effet, cette étude a porté sur la réutilisation éventuelle des matériaux à base de granulats recyclés, potentiellement contenant du chrome hexavalent dans leurs matrices cimentaires. Ces matériaux ayant subi la carbonatation durant leur cycle de vie mais aussi au moment de la déconstruction, peuvent provoquer des dégradations environnementales, que cela soit lors de leur mise en décharge dans l'environnement ou dans le cas d'une réutilisation en tant que nouveaux produits de construction. Ce travail avait ainsi pour objectif l'étude du relargage du chrome hexavalent de la matrice cimentaire des matériaux confectionnés avec des granulats recyclés. Les questionnements ont notamment porté sur les points suivants :

- Le relargage du chrome en fonction du pH du milieu dans lequel il se trouve ;
- Le mécanisme du relargage du chrome hexavalent des matrices cimentaires de matériaux à base de granulats recyclés ;
- La rétention du chrome dans la matrice cimentaire et les structures impliquées ;
- Le relargage du chrome vis-à-vis de la mise en décharge ou de la réutilisation.

Ainsi, nous avons pu établir les conclusions suivantes :

- *Dans le cas de matériaux considérés comme déchets*

Les résultats de lixiviation, réalisés selon la norme NF EN 12457-2, pour la mise en décharge de déchets, ont démontré que le relargage du chrome est au-dessous de la limite de relargage pour des essais effectués avec un rapport L/S=10. Cette limite est définie à 0.5 mg/kg de matière sèche. Ces résultats impliquent que les déchets sont considérés comme inertes vis-à-vis du relargage du chrome total dans l'environnement.

- *Dans le cas de matériaux considérés comme produits de construction routiers*

Pour une utilisation de ces matériaux comme produits de construction routière, la limite de relargage réglementaire passe à 0.6 mg/kg. Avec les conditions retenues dans notre étude, la quantité du chrome hexavalent relargué reste inférieure à cette limite et autorise par conséquent l'emploi de ces matériaux recyclés comme produits routiers.

- Le relargage du chrome hexavalent des matrices cimentaires

En ce qui concerne l'étude du relargage du chrome hexavalent de la matrice cimentaire des mortiers confectionnés à base de granulats recyclés, les résultats expérimentaux ont démontré que le mécanisme de relargage prédominant est la diffusion. Ces résultats, fortement confortés par les résultats de la littérature, confirmant un relargage par mécanisme de diffusion pure pour le chrome hexavalent, apportent de nouvelles informations. En effet, les résultats de la littérature concernent dans la plupart des cas des matrices cimentaires de pâtes cimentaires, et jusqu'à ce jour on ne retrouve pas de base de données concernant les matériaux confectionnés avec des granulats recyclés. Les coefficients de diffusion apparent et effectif, calculés à partir des différentes méthodes d'interprétation des résultats des essais de lixiviation, confirment que le relargage dépend fortement de la tortuosité de la matrice. Ce qui implique la porosité et la composition de la solution interstitielle de la matrice cimentaire. Les résultats ont démontré aussi que le relargage dépend fortement du pH du milieu dans lequel il se trouve, le chrome hexavalent a tendance à se relarguer à des valeurs de pH comprises entre 11.5 et 12.2. Il y a une grande concordance de ces résultats avec ceux retrouvés récemment par *Zhang & al (2018)*[49].

- La structure impliquée dans la rétention du chrome

Les résultats des analyses en diffraction des rayons X ont démontré que la présence du chrome dans la matrice cimentaire est liée à des structures cristallines qui peuvent le retenir, ce qui est fortement lié au pH de la matrice cimentaire. En effet, les essais de lixiviation en fonction du pH combinés avec les analyses en diffraction des rayons X ont démontré que le chrome est majoritairement retenu dans des structures d'ettringite. Cette structure est fortement relarguée à la même plage de pH de relargage du chrome hexavalent. Ainsi, on a pu démontrer l'existence de deux structures majoritairement impliquées dans cette stabilisation : la Cr-ettringite pour le Cr (+6) et la Bentonite pour le Cr (+3).

- Origine, taux de substitution ou carbonatation : influence

Les résultats de lixiviation effectués sur les matériaux monolithiques et granulaires ont démontré qu'indépendamment de la nature, de l'origine des granulats recyclés et du taux de substitution dans les nouveaux matériaux, le relargage du chrome hexavalent est du même ordre de grandeur. On a cependant remarqué que la carbonatation pourrait avoir un effet sur le relargage, c'est-à-dire que les échantillons carbonatés ont tendance à relarguer moins que les échantillons non-carbonatés. Ces résultats peuvent être liés à deux aspects : le premier

Conclusions & Perspectives

concerne le pH du milieu environnant, qui chute à 9 dans le cas d'une matrice cimentaire carbonatée. Les résultats de lixiviation à des pH avoisinant 9 ont démontré que le chrome est moins relargué dans le cas d'un pH fortement basique proche de 12. Le second aspect peut être lié aux différents changements de la composition de la solution interstitielle d'une matrice cimentaire carbonatée ; lors des processus de dégradation la matrice cimentaire aurait tendance à libérer les ions calcium, fortement présents à cause de la carbonatation, et ainsi favoriser la rétention du chrome dans d'autres structures, notamment les gels CSH.

Cette étude approfondie nous a permis de considérer différents aspects concernant la faisabilité du recyclage de granulats recyclés contenant du chrome, en prenant en compte plusieurs paramètres. Cependant, cette étude pourrait être complétée par une modélisation de prédiction du comportement à la lixiviation des déchets et/ou produits de construction contenant différents métaux lourds. Les essais de lixiviation dynamiques, menés lors d'une seule campagne expérimentale, ne suffisent pas pour établir des conclusions quant au comportement lors d'attaques chimiques agressives. Le développement du protocole expérimental pour des mortiers et/ou bétons à base de granulats recyclés, combiné avec une modélisation utilisant LEACHXS par exemple, pourrait nous donner une idée plus globale sur le relargage de différents métaux lourds présents dans la matrice cimentaire de déchets de déconstruction dédiés au recyclage.

Bibliographie

- [1] Petkovic, G., Engelsen, C. J., Haoya, A. & Breedveld, G. Environmental impact from the use of recycled materials in road construction : method for decision-making in Norway. 1–18 (2004)
- [2] Mulugeta, M., Engelsen, C. J., Wibetoe, G. & Lund, W. Charge-based fractionation of oxyanion-forming metals and metalloids leached from recycled concrete aggregates of different degrees of carbonation: A comparison of laboratory and field leaching tests. *Waste Manag.* 31, 253–258 (2011).
- [3] Engelsen, C. J. et al. Release of major elements from recycled concrete aggregates and geochemical modelling. *Cem. Concrete Research*39, 446–459 (2009).
- [4] Engelsen, C. J. et al. Leaching characterization and geochemical modelling of minor and trace elements released from recycled concrete aggregates. *Cem. Concrete Research.* 40, 1639–1649 (2010).
- [5] Engelsen, C. J., Wibetoe, G., van der Sloot, H. A., Lund, W. & Petkovic, G. Field site leaching from recycled concrete aggregates applied as sub-base material in road construction. *Sci. Total Environ.* 427–428, 86–97 (2012).
- [6] Butera, S., Hyks, J., Christensen, T. H. & Astrup, T. F. Construction and demolition waste: Comparison of standard up-flow column and down-flow lysimeter leaching tests. *Waste Management.* 43, 386–397 (2015)
- [7] Peter C. Hewlett; *Lea's Chemistry of Cement and Concrete.* 4th Edition (2003)
- [8] Kurdowski, W. *Cement and Concrete Chemistry* – Springer (2014)
- [9] Guillon, E. – Thèse de doctorat - Durabilité des matériaux cimentaires - Modélisation de l'influence des équilibres physico-chimiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques résiduelles. (Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2007)
- [10] Powers, T. C. Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste. *J. Am. Ceram. Soc.* 41, 1–6 (1958).
- [11] Feldman, R. F. & Sereda, P. J. A new model for hydrated Portland Cement and its practical implications . *Repr. from Eng. J.* 53, 53–59
- [12] Sa, C. De. – Thèse de doctorat - Etude hydro-mécanique et thermo-mécanique du béton. Influence des gradients et des incompatibilités de déformation. (Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2008).
- [13] Nguyen, T. Q., Baroghel-Bouny, -Véronique & Dangla, Article Revue - P. Approche multi-échelles pour modéliser la pénétration des ions chlorure dans le béton.

Bibliographie

- [14] Andersson, K., Allard, B., Bengtsson, M. & Magnusson, B. Chemical composition of cement pore solutions. *Cem. Concr. Res.* 19, 327–332 (1989)
- [15] Moragues, A., Macias, A. & Andrade, C. Equilibria of the chemical composition of the concrete pore solution. Part I: Comparative study of synthetic and extracted solutions. *Cem. Concr. Res.* (1987).
- [16] Vollpracht, A. & Brameshuber, W. Binding and leaching of trace elements in Portland cement pastes. *Cem. Concr. Res.* 79, 76–92 (2016).
- [17] Moudilou, E. – Thèse de doctorat - Matériaux Minéraux – Cinétique de relargage et mécanismes de relargage des métaux lourds présents en traces dans les matrices cimentaires (2000).
- [18] Duchesne, J. & Bérubé, M. A. Evaluation of the validity of the pore solution expression method from hardened cement pastes and mortars. *Cem. Concr. Res.* 24, 456–462 (1994).
- [19] Schmidt, F. & Rostasy, F. S. A method for the calculation of the chemical composition of the concrete pore solution. *Cem. Concr. Res.* 23, 1159–1168 (1993).
- [20] Moragues, A., Macias, A. & Andrade, C. Equilibria of the Chemical composition of the concrete pore solution. Part I: Comparative study of synthetic and extracted solutions. *Cem. Concr. Res.* 17, 173–182 (1987).
- [21] Moragues, A., Macias, A. & Andrade, C. Equilibria of the chemical composition of the concrete pore solution. Part I: Comparative study of synthetic and extracted solutions. *Cem. Concr. Res.* 17, 173–182 (1987)
- [22] Thomas Telford - Durable concrete structures. Comité Euro-International du Béton - (1992)
- [23] Thiéry M., Villain G., Jaafar W., Estimation de la perméabilité des matériaux cimentaires par porosimétrie au mercure ;Bulletin du groupe francophone d'humidimétrie et transferts en milieux poreux (GFHN). 49, 139-144, Nov (2003).
- [24] Cook, R. A. & Hover, K. C. Mercury porosimetry of hardened cement pastes. *Cem. Concr. Res.* 29, 933–943 (1999).
- [25] Baroghel-Bouny, V., Nguyen, T. Q. & Dangla, P. Assessment and prediction of RC structure service life by means of durability indicators and physical/chemical models. *Cem. Concr. Compos.* 31, 522–534 (2009).
- [26] Barnhart, J. Occurrences, uses, and properties of chromium. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 26, S3–S7 (1997).
- [27] Kleppinger, E. W. Cement clinker: An environmental sink for residues from hazardous waste treatment in cement kilns. *Waste Manag.* 13, 553–572 (1993).

Bibliographie

- [28] Achternbosch, M., Bräutigam, K., Gleis, M. & N. Heavy metals in cement and concrete resulting from the co-incineration of wastes in cement kilns with regard to the legitimacy of waste utilisation. *Investig. Karlsruhe, en la Asoc. Helmholtz* (2003).
- [29] Leisinger, S. M. – Thèse de doctorat - Identification of chromate binding mechanisms in a hydrated cement paste, ETH ZURICH (2011).
- [30] Perkins, R. B. & Palmer, C. D. Solubility of $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, the chromate analog of ettringite; 5-75°C. *Appl. Geochemistry* 15, 1203–1218 (2000)
- [31] Rai, D., Eary, L. E., Zachara, J. Environmental Chemistry of Chromium. *Sci. Total Environ.* 86, 15–23 (1989).
- [32] Griffin, R. A. *et al.* Attenuation of pollutants in municipal landfill leachate by passage through clay. *Environ. Sci. Technol.* 10, 1262–1268 (1976).
- [33] Macphee, D. E. & Glasser, F. P. Immobilization Science of Cement Systems. *MRS Bull.* 18, 66–71 (1993).
- [34] Glasser, F. P. Fundamental aspects of cement solidification and stabilisation. *J. Hazard. Mater.* 52, 151–170 (1997).
- [35] Frias, M. & Garcia, N. Contribution of toxic elements: Hexavalent Chromium in materials used in the manufacture of cement. *Cem. Concr. Res. Vol.24*, 533–541 (1994)
- [36] Frias, M., Rojas M., Determination and quantification of total chromium and water soluble chromium content in commercial cements *Cem. Concr. Res. Vol.25*, 433–439 (1995).
- [37] Cornelis, G., Johnson, C. A., Gerven, T. Van & Vandecasteele, C. Leaching mechanisms of oxyanionic metalloids and metal species in alkaline solid wastes: A review. *Appl. Geochemistry* 23, 955–976 (2008)
- [38] Tancogne-dejean, M., ATILH- Chrome dans le ciment ; Origines et traitements possibles , pp 1-22, Septembre (2003).
- [39] Halim, C. E., Amal, R., Beydoun, D., Scott, J. A. & Low, G. Implications of the structure of cementitious wastes containing Pb(II), Cd(II), As(V), and Cr(VI) on the leaching of metals. *Cem. Concr. Res.* 34, 1093–1102 (2004).
- [40] Wang, S. & Vipulanandan, C. Solidification/Stabilization of Cr(VI) with cement leachability and XRD analyses. *Cem. Concr. Res.* 30, 385–389 (2000).
- [41] Zak, R. & Deja, J. Spectroscopy study of Zn, Cd, Pb and Cr ions immobilization on C-S-H phase. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 134, 614–620 (2015).

Bibliographie

- [42] Omotoso, O. E., Ivey, D. G. & Mikula, R. Hexavalent chromium in tricalcium silicate Part II Effects of Cr VI on the hydration of tricalcium silicate. *3*, 515–522 (1998)
- [43] Omotoso, O. E., Ivey, D. G. & Mikula, R. Containment mechanism of trivalent chromium in tricalcium silicate. *J. Hazard. Mater.* *60*, 1–28 (1998).
- [44] Chrysochoou, M. & Dermatas, D. Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: Literature review and experimental study. *J. Hazard. Mater.* *136*, 20–33 (2006).
- [45] Trezza, M. A. & Scian, A. N. Waste with chrome in the Portland cement clinker production. *J. Hazard. Mater.* *147*, 188–196 (2007).
- [46] Trezza, M. A. & Ferraiuelo, M. F. Hydration study of limestone blended cement in the presence of hazardous wastes containing Cr(VI). *Cem. Concr. Res.* *33*, 1039–1045 (2003).
- [47] Gougar, M. L. D., Scheetz, B. E. & Roy, D. M. Ettringite and C-S-H portland cement phases for waste ion immobilization: A review. *Waste Manag.* *16*, 295–303 (1996).
- [48] Serclérat, I., Moszkowicz, P. & Pollet, B. Retention mechanisms in mortars of the trace metals contained in Portland cement clinkers. *Waste Manag.* *20*, 259–264 (2000).
- [49] Zhang, M. *et al.* Immobilization of Cr(VI) by hydrated Portland cement pastes with and without calcium sulfate. *J. Hazard. Mater.* *342*, 242–251 (2018).
- [50] Laforest, G. & Duchesne, J. Immobilization of chromium (VI) evaluated by binding isotherms for ground granulated blast furnace slag and ordinary Portland cement. *Cem. Concr. Res.* *35*, 2322–2332 (2005).
- [51] Guillon, E. , Thèse de doctorat, Durabilité des matériaux cimentaires ; Modélisation de l'influence des équilibres physico-chimiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques résiduelles, Ecole Normale Supérieure de Cachan, (2004).
- [52] Ramasomanana F. - Thèse de doctorat- Modélisation du transport réactif dans les eaux souterraines: Généralisation des méthodes ELLAM (Eulerian-Lagrangian Localized Adjoint Method), Université de Strasbourg - Octobre (2012).
- [53] Imyim & Apichat. Méthodologie d'évaluation environnementale des déchets stabilisés/solidifiés par liants hydrauliques. (Institut National des Sciences Appliqués de Lyon, (2000).
- [54] Moudilou, E. & al. A dynamic leaching method for the assessment of trace metals released from hydraulic binders. *Waste Manag.* **22**, 153–157 (2002).

Bibliographie

- [55] Barna, R., Moszkowicz, P., Veron, J. & Tirnoveanu, M. Solubility model for the pore solution of leached concrete containing solidified waste. *J. Hazard. Mater.* 37, 33–39 (1994).
- [56] Sanchez, F., Gervais, C., Garrabrants, A. C., Barna, R. & Kosson, D. S. Leaching of inorganic contaminants from cement-based waste materials as a result of carbonation during intermittent wetting. *Waste Manag.* 22, 249–260 (2002)
- [57] Bishop, P. L. in *Stabilized / Solidified Waste Forms Sorption*, 289–296 (1992)
- [58] Berner, U. R. Modelling the incongruent dissolution of hydrated cement minerals. *Radiochim. Acta* 44/45, 387–393 (1988)
- [59] Zohra, F – Thèse de doctorat - Carbonatation de bétons adjuvantés à base de ressources locales algériennes – Université Mentouri de Constantine, (2009).
- [60] Soares, R. & al. Simultaneous speciation of chromium by spectrophotometry and multicomponent analysis. *Chem. Speciat. Bioavailab.* 21, 153–160 (2009)
- [61] Yang, H., Jiang, L., Zhang, Y., Pu, Q. & Xu, Y. Predicting the calcium leaching behavior of cement pastes in aggressive environments. *Constr. Build. Mater.* 29, 88–96 (2012).
- [62] Chen, J. J., Thomas, J. J. & Jennings, H. M. Decalcification shrinkage of cement paste. *Cem. Concr. Res.* 36, 801–809 (2006).
- [63] Faucon, P. *et al.* Leaching of cement: Study of the surface layer. *Cem. Concr. Res.* 26, 1707–1715 (1996).
- [64] C. Tognazzi- Thèse de doctorat - Couplage fissuration - dégradation chimique dans les matériaux cimentaires : caractérisation et modélisation, 217 pages ; (1998).
- [65] Côté, P. L. & Bridle, T. R. Long-term leaching scenarios for cement-based waste forms. *Waste Manag. Res.* 5, 55–66 (1987)
- [66] NEN 7345:1995 - Leaching Characteristics Of Solid earthy and stony building and waste materials – leaching tests – Determination of the leaching of inorganic components from buildings and monolithic waste materials with the diffusion test
- [67] NEN 7347 : 2006 - Leaching characteristics of solid earthy and stony building and waste materials – leaching tests- determination of the leaching of inorganic components from compacted granulat materials
- [68] NF EN 12457-2. Caractérisation des déchets Lixiviation — Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues Partie 2: Essai en bûchée unique avec un rapport liquide-solide de 10 l/kg et une granularité inférieure à 4 mm. *Afnor* 27 (2007).

- [69] XP CEN 15864 - Caractérisation des déchets - Essais de comportement à la lixiviation pour la caractérisation de base - Essai de lixiviation dynamique des monolithes avec renouvellement continu du lixiviant dans des conditions pertinentes pour des scénarios.
- [70] NF EN 196-10 : 2009 - Méthodes d'essais des ciments - Partie 10 : détermination de la teneur du ciment en chrome (VI) soluble dans l'eau – Boutique Afnor
- [71] Beard, J. A Study of Leaching Tests for Cement Stabilised Waste. Victoria Univ. Technol. (2002).
- [72] Côte, P. L., Constable, T. W. & Moreira, A. An evaluation of cement-based waste forms using the results of approximately two years of dynamic leaching. *Nucl. Chem. Waste Manag.* 7, 129–139 (1987).
- [73] Goñi, S., Hernández, M. S., Guerrero, A. & Lorenzo, M. P. Effect of temperature on the leaching performance of a simulated cement-based immobilization system. Calcium and hydroxyl behaviour. *Constr. Build. Mater.* 10, 171–177 (1996).
- [74] Stegemann, J. . & Buenfeld, N. . Prediction of leachate pH for cement paste containing pure metal compounds. *J. Hazard. Mater.* 90, 169–188 (2002).
- [75] Kosson, D. S., Garrabrants, A. C., Delapp, R. & Van Der Sloot, H. A. pH-dependent leaching of constituents of potential concern from concrete materials containing coal combustion fly ash. *Chemosphere* 103, 140–147 (2014).
- [76] Anstice, D. J., Page, C. L. & Page, M. M. The pore solution phase of carbonated cement pastes. *Cem. Concr. Res.* 35, 377–383 (2005).
- [77] Bin Shafique, M. S., Walton, J. C., Gutierrez, N., Smith, R. W. & Tarquin, a J. Influence of carbonation on leaching of cementitious wasteforms. *Journal of Environmental Engineering* 124, 463–467 (1998).
- [78] Borges, P. H. R., Costa, J. O., Milestone, N. B., Lynsdale, C. J. & Streatfield, R. E. Carbonation of CH and C-S-H in composite cement pastes containing high amounts of BFS. *Cem. Concr. Res.* 40, 284–292 (2010).
- [79] Chai, J. C., Onitsuk, K. & Hayashi, S. Cr(VI) concentration from batch contact/tank leaching and column percolation test using fly ash with additives. *J. Hazard. Mater.* 166, 67–73 (2009).
- [80] Lokothwayo, R. B. Hexavalent chromium analysis , reduction and stabilization in cement and concrete. (University of Witwatersrand, Johannesburg, 2007).
- [81] Pera, J., Thevenin, G. & Chabannet, M. Design of a Novel System Allowing the Selection of an Adequate Binder for Solidification/Stabilization of Wastes. *Cem. Concr. Res.* 27, 1531–1542 (1997).

Bibliographie

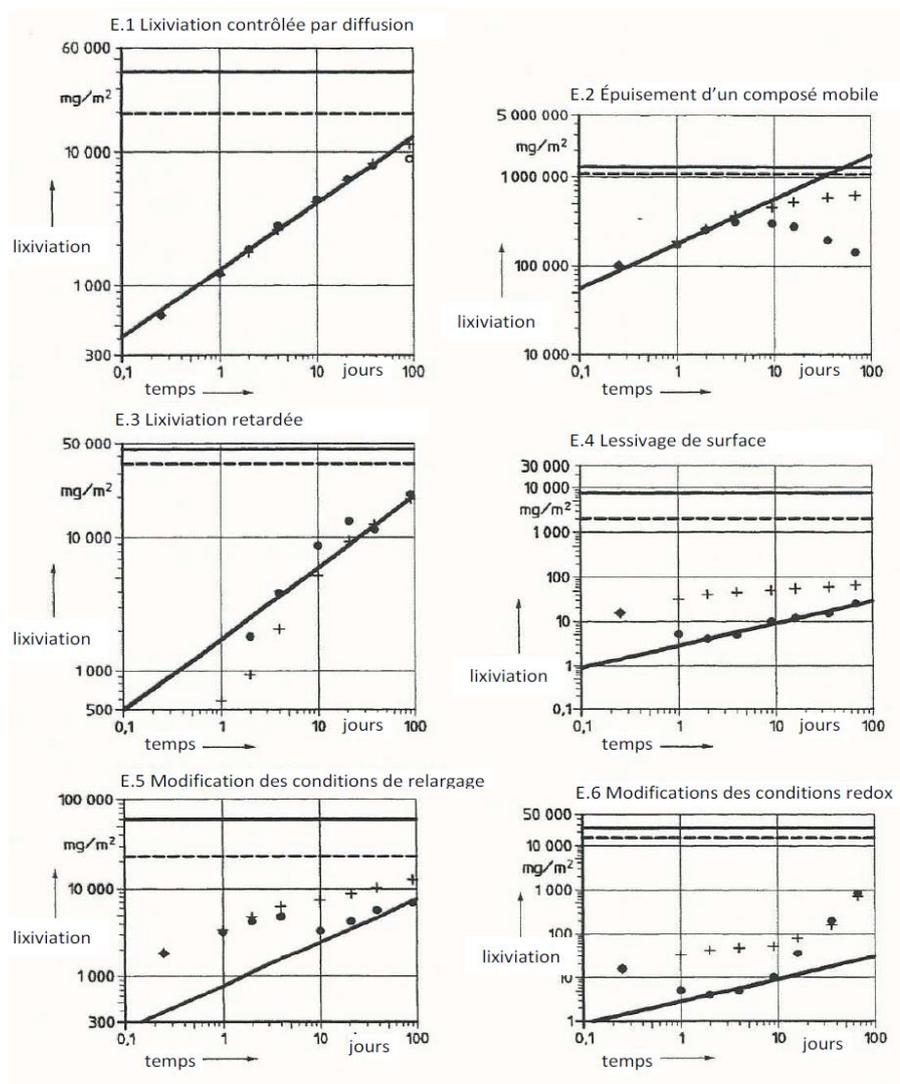
- [82] Cocks, D. L. The binding chemistry and leaching mechanisms of hazardous substances in cementitious solidification/stabilization systems. *J. Hazard. Mater.* 24, 231–253 (1990).

Annexes

1 Interprétations des Résultats de Lixiviation

Cette dernière partie des annexes est consacrée à la présentation de quelques résultats de la campagne expérimentale du chapitre III et IV notamment des fiches techniques et des fiches de calcul exemples pour les résultats de lixiviation.

1.1 Courbes de lixiviation mesurée cumulée et lixiviation cumulée arithmétique: interprétation graphique NEN 7345 & NEN 7347



1.2 Interprétations des Résultats expérimentaux

1.2.1 Courbe de lixiviation cumulées en fonction du temps et détermination des pentes

i. Pâte cimentaire ordinaire

- Détermination des pentes des trajets

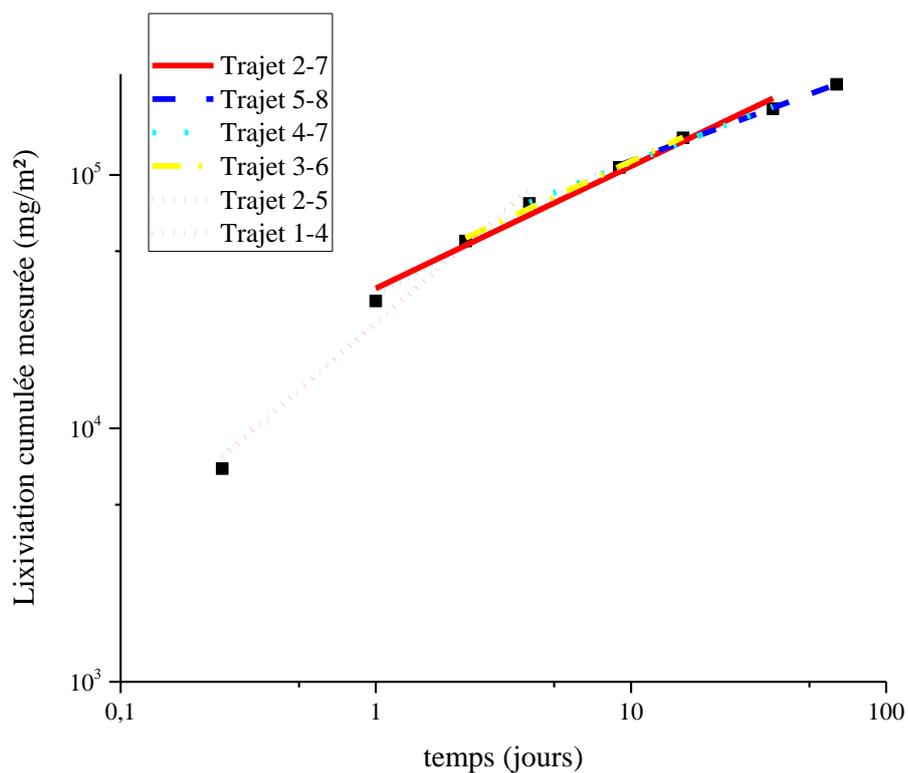


Figure 1 : Détermination des pentes de trajets pour la lixiviation cumulée mesurée de Ca (mg/m^2) en fonction du temps (jrs) pour l'échantillon de OPC_REF

ii. Pâte cimentaire dopée

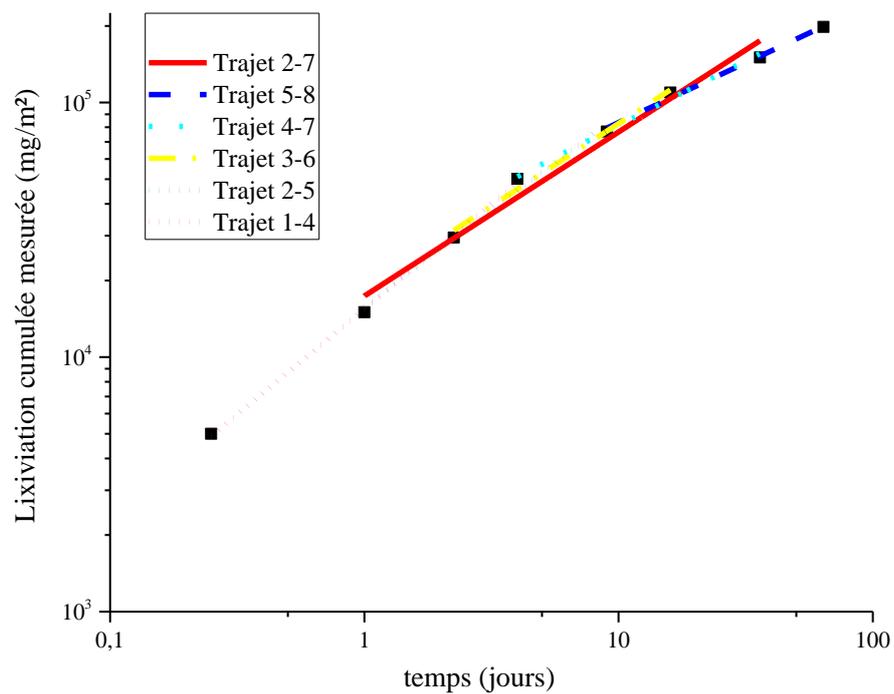


Figure 2 : Détermination des pentes de trajets pour la lixiviation cumulée mesurée de Ca (mg/m²) en fonction du temps (jrs) pour l'échantillon de OPC_REF

Annexe 1

1.2.1.1 Exemples Feuilles de calcul Fractions cumulées lixiviées Calcium

i. Echantillon Pâte cimentaire Référence

Masse échantillon = 120 g

Masse ciment = 118.5 g

Volume lixiviant = 0.6 L

Echéance (jr)	Ca (ppm)	Masse relarguée (mg)	Analyse ciment oxyde (%)	Analyse ciment (mg/kg)	Masse relarguable (mg)	FCL (%)
0,25	111	66,6	45,6	345000	38812,5	0,171594203
1	398	238,8				0,786859903
2,25	368	220,8				1,355748792
4	357	214,2				1,90763285
9	479	287,4				2,648115942
16	526	315,6				3,461256039
36	678	406,8				4,509371981
64	725	435				5,630144928

ii. Echantillon Pâte cimentaire Dopée

Masse échantillon = 119.5 g

Masse ciment = 117.9 g

Volume lixiviant = 0.6 L

Echéance (jr)	Ca (ppm)	Masse relarguée (mg)	Analyse ciment oxyde (%)	Analyse ciment (mg/kg)	Masse relarguable (mg)	FCL (%)
0,25	80	48,00	45,6	345000	38187,5	0,123671498
1	160	96,00				0,371014493
2,25	232	139,20				0,729661836
4	330	198,00				1,239806763
9	430	258,0				1,904541063
16	520	312,0				2,708405797
36	653	391,80				3,717874396
64	769	461,40				4,906666667

Annexe 1

iii. Echantillon MRSR_QI30%NC

Masse échantillon = 119.5 g

Masse ciment = 37.5 g

Volume lixiviant = 0.6 L

Echéance (jr)	Ca (ppm)	Masse relarguée (mg)	Analyse ciment oxyde (%)	Analyse ciment (mg/kg)	Masse relarguable (mg)	FCL (%)
0,25	482	289,2	30,2	302000	11325	2,553642
1	278	166,8				4,026490
2,25	366	219,6				5,965562
4	275	165,0				7,422516
9	396	237,6				9,520529
16	426	255,6				11,77748
36	587	352,2				14,88741
64	879	527,4				19,54437

iv. Echantillon MRSR_QI30%C

Masse échantillon = 119.5 g

Masse ciment = 37.5 g

Volume lixiviant = 0.6 L

Echéance (jr)	Ca (ppm)	Masse relarguée (mg)	Analyse ciment oxyde (%)	Analyse ciment (mg/kg)	Masse relarguable (mg)	FCL (%)
0,25	335	201,0	33,9	339000	12712,5	1,775
1	317	190,2				3,454
2,25	312	187,2				5,107
4	275	165,0				6,564
9	318	190,8				8,249
16	401	240,6				10,374
36	678	406,8				13,966
64	925	555,0				18,866

Annexe 1

v. Echantillon MRSR 1972 100%NC

Masse échantillon = 119.5 g

Masse ciment = 37.5 g

Volume lixiviant = 0.6 L

Echéance (jr)	Ca (ppm)	Masse relarguée (mg)	Analyse ciment oxyde (%)	Analyse ciment (mg/kg)	Masse relarguable (mg)	FCL (%)
0,25	482	289,2	30,2	302000	11325	2,553642
1	278	166,8				4,026490
2,25	366	219,6				5,965562
4	275	165,0				7,422516
9	396	237,6				9,520529
16	426	255,6				11,77748
36	587	352,2				14,88741
64	879	527,4				19,54437

1.2.2 Exemples Feuilles de calcul Fractions cumulées lixiviées Cr (+6)

i. MR 1972 30%NC NEN 7345

Masse échantillon = 119.5 g

Masse ciment = 37.5 g

Volume lixiviant = 0.6 L

Echéance (jr)	Cr (ppm)	Masse relarguée (mg)	Analyse ciment oxyde (%)	Analyse ciment (mg/kg)	Masse relarguable (mg)	FCL (%)
0,25	0,0571	0,03426		80	³	1,1420
1	0,0726	0,04356				2,5940
2,25	0,08465	0,05079				4,2870
4	0,08798	0,05279				6,0466
9	0,156	0,09360				9,1666
16	0,159	0,09540				12,3466
36	0,202	0,12120				16,3866
64	0,176	0,10560				19,9066

2 Analyses Diffraction Rayons X

2.1 Ettringite

Ettringite				
h, k, l	2 θ PDF#041-1451	d (Å) PDF#041-1451	2 θ Fit	d (Å) Fit
100	9,0981	9,7200	9,205	9,5990
101	9,9947	8,8500		
102	12,2931	7,2000		
103	--	--		
110	15,7970	5,6100	15,893	5,5717
112	17,8469	4,9700		
200	18,2580	4,8590		
201	--	--		
104	18,9260	4,6890	18,910	4,6889
202	20,0664	4,4250		
203	22,1291	4,0170		
105	--	--		
114	22,9628	3,8730	23,002	3,8632
210	24,2316	3,6730		
211				
204	24,7446	3,5980		
212	25,6351	3,4750		
213	27,3064	3,2660		
300	27,5298	3,2400		
302	28,7898	3,10100	28,744	3,1033
116	29,6698	3,01100	29,483	3,0271
220	31,8930	2,80600		
304	32,2948	2,77200	32,251	2,7734
222	33,0045	2,71400	32,688	2,7372
310	33,2312	2,69600		
008	33,4869	2,67600		
312	34,3054	2,61400	34,153	2,6231
216	35,0522	2,5600		
313	35,5979	2,52200		
224	36,1461	2,48500	36,058	2,4888
400	36,9935	2,4300		
118	37,2157	2,41600		
306	37,4892	2,39900		
208	38,4029	2,34400		
320	40,4496	2,2300		
226	40,9092	2,20600		
322	41,3598	2,18300	41,252	2,1866
316	42,0040	2,15100		
323	42,4700	2,12800		

410	42,6269	2,12100		
412	43,5095	2,0800	43,274	2,0890
324	43,9988	2,05800		
317	44,8243	2,02200		
1110	45,3446	2,0000		
414	46,0498	1,97100		
500	46,7271	1,94400		
407	47,7958	1,90300	47,612	1,9083
330	48,6934	1,8700	48,619	1,8711
2110	49,2545	1,8500		
332	49,4828	1,84200		
421	49,8293	1,8300		
422	50,4182	1,8100	50,201	1,8158
0012	51,2056	1,78400	50,872	1,7934
319				
334	51,7660	1,76600		
510	52,4360	1,74500		
512	53,1577	1,72300		
506	53,7637	1,70500		
3110	54,7357	1,67700	54,421	1,6846

➔ Paramètres de la maille

	a, b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
Ettringite PDF 041-1451	11,224	21,408	2335,62
Ettringite Observed FIT	11,10560	22,86625	2442,3591

2.2 Bentorite

Bentorite				
h, k, l	2 θ PDF#033-0248	d (Å) PDF#033-0248	2 θ Fit	d (Å) Fit
002	8,3414	10,600		
100	9,1586	9,65600	9,226	9,5780
101				
102				
103				
110	15,8482	5,59200	15,909	5,5660
112	17,8108	4,98000		
200				
201				
104	19,1277	4,64000		
202				
203	22,0568	4,03000		
105				
114	22,8611	3,8900		
210	24,3867	3,6500		
211				
204	24,7307	3,6000		
212	25,6727	3,4700		

→ Paramètres de la maille

	a, b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
Bentorite PDF 033-0248	11,21	21,480	2337,63
Ettringite Observed FIT	11,08038	21,7236	2309,7946

2.3 Cr-Ettringite

Cr-ettringite				
h, k, l	2 θ PDF#041-0218	d (Å) PDF#033-0248	2 θ Fit	d (Å) Fit
002	8,2371	10,734000		
100	8,9577	9,872010		
101	9,8585	8,971930		
102	12,1805	7,266300		
103	15,3033	5,789870		
110	15,5535	5,697290		
112	17,6253	5,031980		
200	17,9756	4,934700		
201	18,4561	4,807310		
104	18,8264	4,713580		
202	19,8072	4,482320		
203	21,8791	4,062320		
105	22,5897	3,936110		
114	22,7600	3,905370		
210	23,8609	3,729220		
211	24,2312	3,673060		
204	24,5114	3,631700		
212	25,2822	3,522710		
213	26,9537	3,307930	26,643	3,3430
300	27,1038	3,289940		
116	29,4760	3,030350	29,425	3,0330

3 Fiches Techniques

3.1 Sable du Boulonnais



Carrières du Boulonnais

SAS CARRIERES DU BOULONNAIS
 26 AVENUE DE L EUROPE
 62250 LEULINGHEN BERNES
 FRANCE

Fiche Technique de Produit
 Engagement du 13/10/2016 au 12/04/2017
P.00e 1/1, imprimé le mercredi 12 octobre 2016

Producteur : CARRIERES DU BOULONNAIS
Granulats : SL0704 : Sable calcaire lavé 0/4 mm à 7 % de fines
Pétrographie : CALCAIRE VISEEN
Elaboration : Concassé Lavé
Usage : Granulats pour bétons hydrauliques

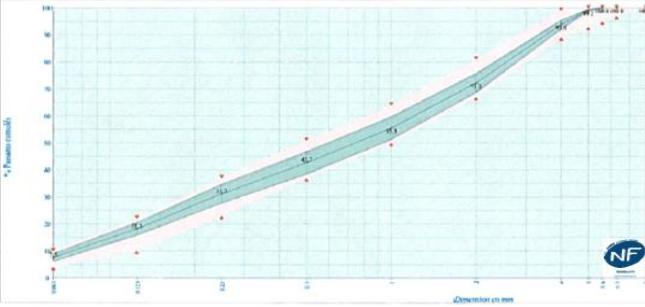
CB-FTP-SL0704-2118

Partie contractuelle
Valeurs spécifiées sur lesquelles le producteur s'engage

Classe granulaire	Norme								Catégorie
	Norme NF P 18-545 Article 10								
0	4							Code A	
	0.063	0.25	1	D	1.4D	2D		FM	MB
V.S.S.+U	12.0	41	68	4	5.6	8		3.30	2.00
V.S.S.	10.0	37	64					3.15	1.50
V.S.I.	4.0	23	50					2.55	
V.S.I.-U	2.0	19	46					2.40	
Ecart-type max		4.24	4.24					0.18	

Partie informative
Résultats de production
 du 15/04/16 au 05/10/16

	0.063	0.25	1	4	5.6	8	FM	MB
Maximum	10.0	36	62	96	100	100	3.20	0.60
Xf+1.25xEcart-typex	8.9	35	60	96	100	100	3.04	0.46
Moyenne Xf	7.5	31	56	94	100	100	2.86	0.34
Xf-1.25xEcart-typex	6.0	28	51	92	100	100	2.68	0.22
Minimum	5.2	26	48	88	100	100	2.63	0.15
Ecart-type	1.15	2.8	3.4	1.4	0.0	0.0	0.140	0.095
Nombre de résultats	60	60	60	60	60	60	60	60



Autres caractéristiques

Nr	Alcali-réaction	NR (13/01/2016)
C	Chlorures	< 0.0006 % (13/01/2016)
gril	Masse volumique réelle	2.66 Mg/m³ au 13/01/2016
S	Sulfate total	0.05 % (13/01/2016)
WAZ4	Absorption d'eau	0.44 % au 13/01/2016
NaOH	Teneur en alcalins actifs	0.0017 % (13/01/2016)
PO	Puissant organique des sables et graves	Négatif (13/01/2016)
Imp	Impureté prohibée	Néant (05/10/2016)

Service Qualité



CE 359
 Non produit (non sujet à l'analyse, merci de nous contacter)

3.2 FDES Solution Chrome Etalon

3. Composition / Informations des composants.

Caractéristiques chimiques	Chrome solution étalon
No. CAS	7778-50-9
No.-C	231-906-6
No.-Index	024-002-00-6
Formule	K ₂ Cr ₂ O ₇ /H ₂ O
Concentration	2.829 g K ₂ Cr ₂ O ₇ / l H ₂ O

4. Mesures de premiers soins.

4.1 Description des premiers secours

Conseils généraux

Secouristes : prendre des précautions personnelles !

En cas d'inhalation: Faire respirer de l'air frais. En cas d'arrêt respiratoire pratiquer immédiatement la respiration artificielle, le cas échéant, faire respirer de l'oxygène. Consulter immédiatement un médecin.

Date de révision: 23/01/2015 Page 1 de 5

Contact avec la peau: Laver abondamment à l'eau. Enlever les vêtements souillés. Consulter immédiatement un médecin.

Contact avec les yeux: Rincer abondamment à l'eau en maintenant les paupières écartées (au moins 10 minutes). Consulter un ophtalmologiste.

En cas d'ingestion: Ne jamais rien faire avaler à une personne inconsciente. Faire boire beaucoup d'eau, provoquer le vomissement. Consulter un médecin.

Annexe 3

3. Composition / Informations des composants.

Caractéristiques chimiques	Chrome solution étalon
No. CAS	7778-50-9
No.-C	231-906-6
No.-Index	024-002-00-6
Formule	K ₂ Cr ₂ O ₇ /H ₂ O
Concentration	2.829 g K ₂ Cr ₂ O ₇ / l H ₂ O

4. Mesures de premiers soins.

4.1 Description des premiers secours

Conseils généraux

Secouristes : prendre des précautions personnelles !

En cas d'inhalation: Faire respirer de l'air frais. En cas d'arrêt respiratoire pratiquer immédiatement la respiration artificielle, le cas échéant, faire respirer de l'oxygène. Consulter immédiatement un médecin.

Date de révision: 23/01/2015 Page 1 de 5

Contact avec la peau: Laver abondamment à l'eau. Enlever les vêtements souillés. Consulter immédiatement un médecin.

Contact avec les yeux: Rincer abondamment à l'eau en maintenant les paupières écartées (au moins 10 minutes). Consulter un ophtalmologiste.

En cas d'ingestion: Ne jamais rien faire avaler à une personne inconsciente. Faire boire beaucoup d'eau, provoquer le vomissement. Consulter un médecin.

4.2 Principaux symptômes et effets, aigus et différés

The most important known symptoms and effects are described in the labeling (see section 2.2) and/or in section 11

4.3 Indication des éventuels soins médicaux immédiats et traitements particuliers nécessaires

Pas d'information disponible

5. Mesures anti-incendie.**5.1 Moyens d'extinction appropriés****Moyens d'extinction appropriés**

Adapter aux produits stockés à proximité directe.

Moyens d'extinction inappropriés

Eviter la pénétration des eaux d'extinction dans les eaux superficielles ou la nappe phréatique.

5.2 Dangers particuliers résultant de la substance ou du mélange

Non combustible. En présence de grandes quantités, danger d'effet comburant.

5.3 Conseils aux pompiers

Présence dans la zone de danger uniquement avec un appareil respiratoire autonome. Pour éviter le contact avec la peau respecter une distance de sécurité et porter des vêtements de protection appropriés.

5.4 Information supplémentaire

Pas d'information disponible

6. Mesures de précaution en cas d'accident.**6.1 Précautions individuelles, équipement de protection et procédures d'urgence**

Eviter le contact avec la substance. Eviter la formation de poussière, ne pas inhaler les poussières. Veiller à l'arrivée d'air frais dans les locaux fermés.

Equipement de protection, voir section 8.

6.2 Précautions pour la protection de l'environnement

Ne pas rejeter à l'égout.

6.3 Méthodes et matériel de confinement et de nettoyage

Récupérer à l'état sec. Acheminer vers l'élimination. Nettoyer.

6.4 Référence à d'autres sections

Indications concernant le traitement des déchets, voir section 13.

3.3 Limite de Détection ICP-OES CRIC-Bruxelles pour dilution 10x

	Limite Détection	Limite Quantification
Al	0,500	1,500
As	0,500	1,500
Au	0,500	1,500
Bi	1,000	3,000
Ca	0,010	0,030
Cd	0,050	0,150
Co	0,050	0,150
Cr	0,050	0,150
Cu	0,050	0,150
Fe	0,050	0,150
K	1,000	3,000
La	0,100	0,300
Mg	0,010	0,030
Mn	0,010	0,030
Mo	0,100	0,300
Na	0,500	1,500
Ni	0,050	0,150

Pb	0,500	1,500
Sb	0,500	1,500
Si	0,200	0,600
Sr	0,010	0,030
Ti	0,050	0,150
Tl	0,500	1,500
V	0,050	0,150
W	0,500	1,500
Zn	0,050	0,150
Zr	0,050	0,150

3.4 Limite de Détection ICP-OES CRIC-Bruxelles pour dilution 1x

	Limite Détection	Limite Quantification
Al	0,050	0,150
As	0,050	0,150
Au	0,050	0,150
Bi	0,100	0,300
Ca	0,001	0,003
Cd	0,005	0,015
Co	0,005	0,015
Cr	0,005	0,015
Cu	0,005	0,015
Fe	0,005	0,015
K	0,100	0,300
La	0,010	0,030
Mg	0,001	0,003
Mn	0,001	0,003
Mo	0,010	0,030
Na	0,050	0,150
Ni	0,005	0,015

Pb	0,050	0,150
Sb	0,050	0,150
Si	0,020	0,060
Sr	0,001	0,003
Ti	0,005	0,015
Tl	0,050	0,150
V	0,005	0,015
W	0,050	0,150
Zn	0,005	0,015
Zr	0,005	0,015

4 Publications & Communications Scientifiques

Articles

O. BEN MAAOUIA, R. HAMZAOU, A. BENNABI, J. COLIN & H. COLINA « *Chromium stabilization and trapping in the cement matrix of recycled concrete aggregates* », Construction and Building Materials 191 (2018) 667–678

Abstract

Recycled concrete aggregates (RCA) originated from old deconstructed concrete may contain considerable amounts of heavy metals like chromium for example. In this work, we study the presence of chromium impact in the cementitious matrix of RCA, cement doped paste (OPC) and mortar with RCA (30% and 100% of RCA) from an environmental point of view. The leaching tests are carried out on monolithic and granular samples, using carbonated and non-carbonated RCA. Cr (VI) pH dependent leaching and Cr (VI) leaching mechanism have been studied. The experimental results have shown that aggregates are inert waste and can be used for road construction as substitution of original aggregates. Moreover, carbonation seems to have a positive effect on the decrease of the release of hexavalent chromium from the cementitious matrix. It was also confirmed that chromium is highly bound in the ettringite structure still present in the RCA matrix.

Communications

1. O. BEN MAAOUIA, R. HAMZAOU, A. BENNABI, J. COLIN & H. COLINA « *Stabilisation du chrome hexavalent dans les matrices cimentaires des bétons de déconstruction* » 35^{ème} Rencontre Universitaires du Génie Civil RUGC – 22 au 24 Mai 2017 - Nantes
2. O. BEN MAAOUIA, R. HAMZAOU, A. BENNABI, J. COLIN & H. COLINA « *Chromium trapping in the cement matrix: potential of leaching from RCA and stabilization* »; RILEM COST EAC02- Bruxelles – Belgique; Septembre 2017
3. O. BEN MAAOUIA, R. HAMZAOU, A. BENNABI, J. COLIN & H. COLINA « *Leaching Assessment of Recycled Concrete Aggregates (RCA) containing hexavalent chromium* » 10th International Conference on the Environment and Technical Implications of Construction with Alternative Materials WASCON 2018 – Tampere, Finlande; 5-7 Juin 2018

