



Valorisation de sédiments marins non calcinés dans un liant alcali-activé à base de Laitier de Haut-Fourneau

Reine Karam

► To cite this version:

Reine Karam. Valorisation de sédiments marins non calcinés dans un liant alcali-activé à base de Laitier de Haut-Fourneau. Génie civil. École centrale de Nantes, 2019. Français. NNT : 2019ECDN0052 . tel-03039644

HAL Id: tel-03039644

<https://theses.hal.science/tel-03039644>

Submitted on 4 Dec 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.

THESE DE DOCTORAT DE

L'ÉCOLE CENTRALE DE NANTES
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 602
Sciences pour l'Ingénieur
Spécialité : « Génie civil »

Par

« Reine KARAM »

**« Valorisation de sédiments marins non calcinés
dans un liant alcali-activé à base de Laitier de Haut-Fourneau »**

Thèse présentée et soutenue à « Nantes », le « 03/12/2019 »
Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des
Réseaux (IFSTTAR)

Rapporteurs avant soutenance :

Agnès SMITH	Professeure des Universités, Université de Limoges
Luc COURARD	Professeur, Université de Liège (Belgique)

Composition du Jury :

Président :	Ahmed LOUKILI	Professeur des Universités, Ecole Centrales Nantes
Examineurs :	Martin CYR Alexandra BOURDOT Thomas WATTEZ	Professeur des Universités, Université de Toulouse III Paul Sabatier Maitre de Conférences, Ecole Normale Supérieure Paris Saclay Ingénieur Docteur, Ecocem Materials Ltd (France)
Dir. de thèse :	Dimitri DENELEE	Directeur de recherche, IFSTTAR Nantes
Co-dir. de thèse :	David BULTEEL	Professeure des Universités, Institut Mines Télécom Lille Douai

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au sein de l'Institut Mines Telecom-Lille Douai (**IMT-Lille-Douai**) en codirection avec l'Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux (**IFSTTAR-Bouguenais**) et l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (**IMN-Nantes**) sous le soutien financier d'**ECOCEN**, le fournisseur de Laitier de Haut-Fourneau.

Les 3 ans de thèse que j'ai passé entre Douai et Nantes m'ont permis de côtoyer de nombreuses personnes qui m'ont aidé sur le plan professionnel ainsi que sur le plan humain.

Tout d'abord je vais adresser mes remerciements les plus sincères à mes deux directeurs de thèse: Monsieur **David BULTEEL** (Douai) et Monsieur **Dimitri DENELE** (Nantes). J'avoue que j'ai eu de la chance de travailler avec des personnes comme vous! Vous avez mis tout en œuvre pour assurer la réussite de cette thèse grâce à votre bienveillance. Ma reconnaissance envers vous est immense.

David, tu m'as accompagné dès le début de ma thèse avec tes conseils scientifiques constructifs, ta patience et ta positivité permanente! Merci pour ta disponibilité et ton écoute. Je n'aurais pas pu espérer meilleur directeur.

Dimitri, tu m'as suivi tout au long de mon travail avec ton regard professionnel critique sur les résultats, ta réactivité, ton encouragement et tes questions toujours pertinentes. C'est grâce à toi que j'ai compris ce que rigueur et précision voulaient dire.

Monsieur **Michaël PARIS**, c'est avec toi que j'ai découvert le monde de la RMN du solide. Merci pour avoir partagé ton expertise technique et scientifique dans ce domaine.

Je tiens à exprimer mes remerciements et ma reconnaissance à Monsieur **Ahmed LOUKILI** pour avoir bien voulu me faire l'honneur de présider mon jury de thèse. Je tiens également à remercier Madame **Agnès SMITH** et Monsieur **Luc COURARD** qui ont accepté de participer au jugement de ce travail et d'en être les rapporteurs. Il me tarde de remercier vivement Monsieur **Martin CYR**, Madame **Alexandra BOURDOT** et Monsieur **Thomas WATTEZ** d'être examinateurs de mon travail. Merci pour l'intérêt que vous avez porté à ce travail, et à vos commentaires précieux.

Mes remerciements s'adressent également à la directrice du laboratoire LEE à L'IFSTTAR, Madame **Véronique RUBAN** pour le soutien qu'elle m'a donné ainsi que pour l'intérêt qu'elle a porté à mon sujet de thèse et à sa disponibilité. Je remercie aussi les membres de l'équipe, qui m'ont accueilli avec sympathie malgré que je n'étais pas souvent présente sur le site.

Je voudrais aussi remercier le directeur de l'IMN, Monsieur **Florent BOUCHER**, pour son accueil, pour la confiance qu'il m'a accordée, et pour les moyens, les appareils ainsi que les équipements considérables qu'il a bien voulu mettre à ma disposition.

J'adresse mes remerciements à Monsieur **Alain-Louis SCHMITT** Directeur de l'IMT Lille Douai et Chef du département Génie Civil et Environnemental pour assurer les moyens pour la réalisation de ce travail.

Monsieur **Frédéric BECQUART**, merci pour les analyses environnementales de mes sédiments! Tu m'as fait confiance depuis le début de ma thèse et j'apprécie cela énormément.

Madame **Carole DELCHAMBRE**, ma meilleure voisine de bureau! Nos petites pauses ensemble me manqueront. Monsieur **Guillaume POTIER**, je sais que je t'embêtais souvent

avec mes demandes, mais tu as été tout le temps là pour m'aider dans mes manip! Je te remercie!

*Je souhaite également exprimer ma gratitude envers la société **ECOCHEM** pour m'avoir fait confiance. J'espère avoir répondu à vos attentes. J'aimerais remercier plus particulièrement Monsieur **Laurent FROUIN**, directeur innovation et recherche et Monsieur **Thomas WATTEZ** ingénieur de recherche qui a pu m'accompagner dans la dernière partie de ma thèse.*

J'adresse mes plus vifs remerciements à mes collègues et à mes amis à Douai (Eliane, Noura, Joëlle, Philippe ...) et à Nantes (Emilie, Victor, Joanna, Joëlle ...). Je remercie toutes les personnes qui ont contribué au bon déroulement de cette thèse lors de diverses discussions sur mon travail de recherche et même sur des sujets scientifiques variés.

*Enfin, je remercie les membres de ma famille, mes parents (**mon père, ma mère et ma sœur**) pour le soutien qu'ils m'ont offert. Ils m'ont accompagné dans chaque pas. Ce travail de thèse ne voudrait rien dire sans les remercier pour leur dévouement et leur support. Bien sûr, un grand merci à **Adrian**, qui a su être là à chaque instant, malgré la distance parfois, pour me soutenir, me conseiller et me donner confiance en moi.*

*Enfin et surtout, je vais remercier **DIEU** pour tout ce qu'il a fait pour moi, car sans lui rien de tout cela ne serait possible.*

Sommaire

Sommaire	5
Liste des figures	11
Liste des tableaux.....	17
Liste des abréviations	19
Résumés	21
Introduction.....	23
1 Etude bibliographique.....	27
1.1 Activation alcaline.....	28
1.1.1 Matériaux alcali-activés / Géopolymères	28
1.1.1.1 Terminologie	28
1.1.1.2 Historique.....	29
1.1.1.3 Mécanisme de formation.....	30
a) Précurseurs.....	31
b) Réactifs alcalins	32
c) Produits formés	32
1.1.1.4 Propriétés.....	33
1.1.1.5 Domaines d'applications	33
1.1.1.6 Limitations.....	34
1.1.2 Activation alcaline du laitier de haut-fourneau	35
1.1.2.1 Le laitier granulé de haut-fourneau moulu (GGBFS)	35
1.1.2.2 Activation alcaline et structure des C-A-S-H.....	35
a) RMN.....	36
b) Structure des C-A-S-H par RMN	37
1.1.2.3 Facteurs affectant l'activation alcaline	38
a) Nature de l'activateur alcalin	38
b) Pourcentage de M_2O de l'activateur alcalin	39
c) Rapport molaire $M_s=SiO_2/M_2O$ de la solution alcaline	40
d) Rapport eau /liant.....	40
e) Température	40
f) Finesse des grains de laitier.....	40
g) Effet de la composition du laitier.....	40

h) pH du milieu	40
1.2 Sédiments de dragage portuaires.....	42
1.2.1 Sédiments marins	42
1.2.2 Dragage	42
1.2.3 Techniques de dragage.....	42
1.2.4 Gestion des sédiments de dragage	43
1.2.4.1 Règlementations	43
1.2.4.2 Destinations des matériaux de dragage	44
a) Immersions en mer	45
b) Dépôt à terre / lagunage.....	45
c) Remblaiement et construction d'îles artificielles	46
d) Confinement sous-marin sécuritaire	46
e) Traitement des sédiments dragués	46
1.2.4.3 Valorisation des sédiments de dragage.....	46
1.2.5 Granulométrie des sédiments.....	48
1.2.6 Composition des sédiments	49
1.2.6.1 La phase inorganique.....	50
a) Les oxydes, oxy-hydroxydes et les hydroxydes.....	50
b) Les sulfates/sulfures.....	50
c) Les phosphates.....	50
d) Les carbonates.....	51
e) Les silicates	51
1.2.6.2 La phase organique	54
a) Origine	54
b) Structure	54
c) Classification.....	55
d) Facteurs affectant la teneur en MO	55
1.2.6.3 L'eau	56
1.2.7 Les polluants.....	56
1.2.7.1 Les métaux lourds.....	56
1.2.7.2 Les polluants organiques	57
a) HAP	57
b) PCB	57
c) TBT	57
1.2.8 Interaction minérale organique	57

1.3	Interaction matériaux alcali-activés et sédiments	59
1.4	Protocoles de séparation des constituants des sédiments	60
1.4.1	Séparation granulométrique	60
1.4.2	Séparation des phases.....	60
1.4.2.1	<i>Elimination de l'eau</i>	60
1.4.2.2	<i>Séparation de la phase organique</i>	60
a)	Les méthodes chimiques.....	61
b)	Les méthodes thermiques	63
1.4.2.3	<i>Extraction des métaux lourds</i>	63
a)	La fraction soluble dans l'eau	64
b)	La fraction échangeable	64
c)	La fraction liée aux carbonates.....	64
d)	La fraction liée aux oxydes de Fer et de Manganèse.....	64
e)	La fraction liée à la MO	64
1.4.2.4	<i>Elimination des carbonates</i>	65
2	Méthodologie, matériaux et matériels	67
2.1	Objectif et méthodologie de travail	68
2.2	Matières premières.....	71
2.2.1	Laitier granulé de haut fourneau moulu (GGBFS)	71
2.2.2	Sédiments marins de dragage.....	71
2.3	Caractérisation des matières premières	73
2.3.1	Caractérisation chimique et minéralogique.....	73
2.3.1.1	<i>Fluorescence X</i>	73
2.3.1.2	<i>Diffraction des rayons X</i>	73
2.3.1.3	<i>Analyse thermogravimétrique</i>	73
2.3.2	Caractérisation de la matière organique dans les sédiments.....	74
2.3.2.1	<i>Quantification de la matière organique</i>	74
2.3.2.2	<i>Quantification de l'acide humique et de l'acide fulvique</i>	74
2.3.3	Caractérisation environnementale des sédiments	75
2.3.3.1	<i>Analyses sur lixiviat</i>	76
2.3.3.2	<i>Analyses sur contenu solide</i>	76
2.3.3.3	<i>Lixiviation à la soude des sédiments</i>	76
2.3.4	Caractérisations physiques	77
2.3.4.1	<i>Surface spécifique et volume poreux</i>	77

2.3.4.2	Masse volumique absolue	77
2.3.4.3	Demande en eau	77
2.3.4.4	Granulométrie	78
2.3.4.5	Essai au bleu de méthylène (VBS)	78
2.4	Activation alcaline	80
2.4.1	Activateurs alcalins	80
2.4.1.1	Activation à la soude	80
2.4.1.2	Activation au Géosil	80
2.4.2	Protocole expérimental de l'activation alcaline	80
2.4.3	Formulations testées	81
2.5	Caractérisation des AAS	83
2.5.1	Etat frais	83
2.5.1.1	Calorimétrie	83
2.5.1.2	Tests d'étalement	84
2.5.1.3	Temps de prise	85
2.5.2	Etat durci	85
2.5.2.1	Résistances en compression	85
2.5.2.2	Porosité	85
2.5.2.3	Caractérisation par RMN du solide	86
2.6	Traitement des sédiments	87
2.6.1	Décarbonatation	87
2.6.2	Calcination	87
2.6.3	Lavage	88
2.7	Synthèse du sédiment modèle (SEDMOD)	90
3	Effets des ajouts sédimentaires sur les propriétés mécaniques et rhéologiques des matériaux alcali-activés	93
3.1	Caractérisation des matières premières	94
3.1.1	Caractérisation chimique et minéralogique	94
3.1.2	Caractérisation environnementale	97
3.1.3	Caractérisations physiques	100
3.2	Activation alcaline du GGBFS	103
3.2.1	Tests d'étalement	103
3.2.2	Résistances à la compression et porosité	104
3.2.2.1	Activation à la soude	105

3.2.2.2	Activation au Géosil	106
3.2.3	Temps de prise	108
3.2.3.1	Activation à la soude	108
3.2.3.2	Activation au Géosil	108
4	Caractérisation des matériaux alcali-activés.....	113
4.1	Analyse calorimétrique	114
4.1.1	Activation à la soude	114
4.1.2	Activation au Géosil.....	116
4.2	Diffraction des rayons X (DRX).....	120
4.2.1	Activation à la soude	120
4.2.2	Activation au Géosil.....	121
4.3	Analyses thermogravimétriques (ATG).....	124
4.3.1	Activation à la soude	124
4.3.2	Activation au Géosil.....	126
4.4	Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	129
4.4.1	RMN MAS des matières premières	129
4.4.2	Activation à la soude	130
4.4.3	Activation au Géosil.....	134
5	Etude de la contribution des phases constitutives des sédiments sur l'activation alcaline du laitier.....	141
5.1	Choix du E/S pour la suite de l'étude.....	142
5.1.1	Temps de prise en fonction des E/S.....	142
5.1.2	Diamètres d'étalement en fonction des E/S.....	143
5.1.3	Choix de E/S (0,55).....	143
5.2	Traitement des sédiments	145
5.2.1	Décarbonatation des sédiments	145
5.2.1.1	Sédiments non traités (SED) vs sédiments décarbonatés (SED decarb).....	145
a)	Composition de phases.....	145
b)	Caractérisation structurale.....	148
5.2.1.2	AAS- Effet de la décarbonatation	149
a)	Cinétique de la réaction.....	149
b)	Propriétés mécaniques, porosité et aperçu rhéologique	150
c)	Caractérisation minéralogique et structurale	153
d)	Rôle de la Calcite	156

5.2.2	Calcination des sédiments.....	159
5.2.2.1	<i>Sédiments non traités (SED) vs sédiments calcinés (SED calcin)</i>	159
a)	Composition de phases.....	159
b)	Caractérisation structurale.....	162
5.2.2.2	<i>AAS – Effet de la calcination</i>	163
a)	Cinétique de la réaction.....	163
b)	Propriétés mécaniques, porosité et aperçu rhéologique	164
c)	Caractérisation minéralogique et structurale	166
d)	Rôle de l'acide humique	169
5.2.3	Lavage des sédiments	170
5.2.3.1	<i>Sédiments non traités (SED) vs sédiments lavés (SED lav)</i>	170
a)	Composition de phases.....	170
b)	Caractérisation structurale.....	174
5.2.3.2	<i>AAS - Effet du lavage</i>	176
a)	Cinétique de la réaction.....	176
b)	Propriétés mécaniques, porosité et aperçu rhéologique	177
c)	Caractérisation minéralogique et structurale	180
d)	Rôle des sels.....	184
Conclusion et perspectives		189
Bibliographie.....		195

Liste des figures

Figure 1.1: Classification des liants [1]	28
Figure 1.2: Schéma moléculaire de Poly(sialate) et de Poly(sialate-siloxo) polymériques [10]	30
Figure 1.3: Modèle conceptuel de géopolymérisation [13]	31
Figure 1.4: Procédé et produits de la réaction d'activation alcaline de précurseurs à haute et à faible teneur en calcium par une solution de silicate alcalin (figure adaptée) [25]	33
Figure 1.5: Plages typiques des déplacements chimiques ^{29}Si pour les sites Q_n (à gauche) et $\text{Q}_4(\text{mAl})$ (à droite) dans les silicates solides [48]	36
Figure 1.6: Plages typiques des déplacements chimiques ^{27}Al pour différents sites d'aluminium dans les aluminates et aluminosilicates [48].	37
Figure 1.7: Représentation schématique du modèle structural de la Tobermorite.....	37
Figure 1.8: Schémas représentant la Tobermorite 14 Å et la Tobermorite 11 Å [55].....	39
Figure 1.9: Différentes techniques de dragage de sédiments marins [60].....	43
Figure 1.10: Destination des sédiments dragués [60]	45
Figure 1.11: Diagramme de la classification des sédiments selon leur texture [86].....	48
Figure 1.12: Représentation schématique des différentes fractions constitutives d'un sédiment [85,92].....	49
Figure 1.13: Cycle de soufre dans les sédiments [94,95].....	50
Figure 1.14: Représentation des structures argileuses [86]	53
Figure 1.15: Schéma d'extraction des substances humiques du sol [131]	62
Figure 2.1: Méthodologie de travail selon les chapitres	69
Figure 2.2: Différentes étapes que subissent les sédiments marins de Dunkerque à l'issue du dragage jusqu'à la récupération pour utilisation.....	71
Figure 2.3: Schéma montrant les différentes étapes de préparation des sédiments avant leur utilisation	72
Figure 2.4: Protocole d'extraction des acides humiques et fulviques	75
Figure 2.5: Appareil Vicat servant à déterminer la consistance normalisée	77
Figure 2.6: Protocole de l'essai au bleu de méthylène et papier filtre servant à déposer les tâches	78
Figure 2.7: Schéma montrant les différentes étapes de préparation des mélanges de matériaux alcali-activés	81
Figure 2.8: Calorimètre (à gauche) et capteurs à flux thermiques (à droite).....	83
Figure 2.9: Mini-cône utilisé et un exemple d'un étalement de pâte.....	84

Figure 2.10: Attaque acide des sédiments.....	87
Figure 2.11: Sédiments après calcination.....	88
Figure 2.12: Lavage des sédiments à l'eau déminéralisée	89
Figure 3.1: Analyse thermogravimétrique des sédiments bruts.....	95
Figure 3.2: Diffractogrammes des matières premières bruts (GGBFS et SED).....	97
Figure 3.3: Variation des diamètres d'étalement à 10 min pour différentes formulations avec silicates en présence de sédiments en fonction de différents E/S.....	104
Figure 3.4: Résistances à la compression des formulations avec ou sans silicates (SIL), avec ou sans sédiments (SED) à des rapports E/S de 0,45 (ou 0,62).....	105
Figure 4.1: Flux de chaleur dégagé et résistance à la compression en fonction des 7 premiers jours de la réaction alcaline pour des formulations activées à la soude à un rapport E/S de 0,45 a) sans sédiments, b) avec sédiments	114
Figure 4.2: Flux de chaleur dégagé et résistance à la compression en fonction des 7 premiers jours de la réaction alcaline pour des formulations activées au Géosil à un rapport E/S de 0,45 a) sans sédiments, b) avec sédiments	116
Figure 4.3: Flux de chaleur dégagé et résistance à la compression en fonction des 7 premiers jours de la réaction alcaline pour des formulations activées au Géosil à un rapport E/S de 0,62 a) sans sédiments, b) avec sédiments	118
Figure 4.4: Diffractogrammes du GGBFS brut et du GGBFS alcali-activé (AAS) à la soude à différentes échéances (2 h, 24 h, et 28 j).....	120
Figure 4.5: Diffractogrammes des SED brut et du GGBFS alcali-activé (AAS) à la soude à différentes échéances (2 h, 24 h, et 28 j) suite à l'incorporation des sédiments.....	121
Figure 4.6: Diffractogrammes du GGBFS brut et du GGBFS alcali-activé (AAS) au Géosil à différentes échéances (2 h, 24 h, 3 j et 28 j)	122
Figure 4.7: Diffractogrammes des SED brut et du GGBFS alcali-activé (AAS) au Géosil à différentes échéances (2 h, 24 h, 3 j et 28 j) suite à l'incorporation des sédiments.....	123
Figure 4.8: Courbe thermogravimétrique et courant d'ions des molécules d'eau et de dioxyde de carbone pour les formulations activées à la soude en fonction de la température	124
Figure 4.9: Courbe thermogravimétrique et courant d'ions des molécules d'eau et de dioxyde de carbone pour les formulations activées au Géosil en fonction de la température.....	127
Figure 4.10: Spectres RMN MAS du ^{29}Si du GGBFS et des sédiments bruts (SED).....	129
Figure 4.11: Spectres RMN MAS du ^{27}Al du GGBFS et des sédiments bruts (SED).....	130
Figure 4.12: Spectres RMN MAS du ^{29}Si (a) et de l' ^{27}Al (b) des matières premières et du GGBFS alcali-activé à la soude (AAS et AAS + SED) à E/S = 0,45 à différentes échéances (2 h, 24 h, et 28 j)	131

Figure 4.13: Différentes positions du silicium (à gauche) et de l'aluminium (à droite) dans la structure des C-A-S-H	132
Figure 4.14: Spectre RMN MAS déconvolué du ^{29}Si du AAS activé à la soude à 28 jours ..	133
Figure 4.15: Spectres RMN MAS du ^{29}Si (a) et de l' ^{27}Al (b) des matières premières et du GGBFS alcali-activé au Géosil (AAS et AAS + SED) à E/S = 0,45 à différentes échéances (2 h, 24 h, 3 j et 28 j).....	135
Figure 4.16: Spectre RMN MAS déconvolué du ^{29}Si du AAS activé au Géosil à 28 jours ...	136
Figure 4.17: Spectres RMN MAS du ^{29}Si (a) et de l' ^{27}Al (b) des matières premières et du GGBFS alcali-activé au Géosil (AAS et AAS + SED) à E/S = 0,62 à différentes échéances (2 h, 24 h, 3 j et 28 j).....	138
Figure 5.1: Temps de début (Ti) et de fin de prise (Tf) en fonction des E/S de 0,45 à 0,61.	142
Figure 5.2: Courbes TG des sédiments avant et après attaque acide.....	146
Figure 5.3: Diffractogrammes des sédiments avant et après attaque acide	147
Figure 5.4: Spectres RMN MAS de l' ^{27}Al des sédiments non traités (SED) et des sédiments décarbonatés (SED decarb)	149
Figure 5.5: Flux de chaleur dégagé du GGBFS alcali-activé sans sédiments (AAS), avec sédiments non traités (AAS + SED) et avec sédiments décarbonatés (AAS + SED decarb)	150
Figure 5.6: Résistances à la compression du GGBFS alcali-activé sans sédiments (AAS), avec sédiments non traités (AAS + SED) et avec sédiments décarbonatés (AAS + SED decarb).....	152
Figure 5.7: Diffractogrammes du GGBFS alcali-activé sans sédiments (AAS), avec sédiments non traités (AAS + SED) et avec sédiments décarbonatés (AAS + SED decarb) à 28 jours	154
Figure 5.8: RMN MAS du ^{29}Si du GGBFS alcali-activé sans sédiments (AAS), avec sédiments non traités (AAS + SED) et avec sédiments décarbonatés (AAS + SED decarb) à 28 jours	155
Figure 5.9: RMN MAS de l' ^{27}Al du GGBFS alcali-activé sans sédiments (AAS), avec sédiments non traités (AAS + SED) et avec sédiments décarbonatés (AAS + SED decarb) à 28 jours	156
Figure 5.10: Flux de chaleur dégagé du GGBFS alcali-activé incorporant le sédiment modèle (AAS + SEDMOD) et le sédiment modèle sans CaCO_3 (AAS + SEDMOD – CaCO_3)	158
Figure 5.11: Courbes TG des sédiments avant et après calcination à 550°C	160
Figure 5.12: Diffractogrammes des sédiments avant et après calcination à 550 °C.....	161
Figure 5.13: Spectres RMN MAS de l' ^{27}Al des sédiments non traités (SED) et des sédiments calcinés à 550°C (SED calcin 550)	162

Figure 5.14: Flux de chaleur dégagé du GGBFS alcali-activé avec sédiments non traités (AAS + SED), sédiments calcinés (AAS + SED calcin), sédiments calcinés dopés en acide humique (AAS + SED calcin dop AH) et sédiments calcinés dopés en acide humique x 3 (AAS + SED calcin dop AHx3).....	163
Figure 5.15: Résistances à la compression du GGBFS alcali-activé avec sédiments non traités (AAS + SED), sédiments calcinés (AAS + SED calcin), sédiments calcinés dopés en acide humique (AAS + SED calcin dop AH) et sédiments calcinés dopés en acide humique x 3 (AAS + SED calcin dop AHx3).....	165
Figure 5.16: Diffractogrammes du GGBFS alcali-activé avec sédiments non traités (AAS + SED) et avec sédiments calcinés (AAS + SED calcin) à 28 jours	166
Figure 5.17: Spectres RMN MAS du ²⁹ Si du GGBFS alcali-activé avec sédiments non traités (AAS + SED), sédiments calcinés (AAS + SED calcin) et sédiments calcinés dopés en acide humique (AAS + SED calcin dop AH) à 28 jours	167
Figure 5.18: Spectres RMN MAS de l' ²⁷ Al du GGBFS alcali-activé avec sédiments non traités (AAS + SED), sédiments calcinés (AAS + SED calcin) et sédiments calcinés dopés en acide humique (AAS + SED calcin dop AH)	168
Figure 5.19: Flux de chaleur dégagé du GGBFS alcali-activé avec le sédiment modèle (AAS + SEDMOD), et avec le sédiment modèle sans acide humique (AAS + SEDMOD – AH) ...	170
Figure 5.20: Concentration des ions chlorures et sulfates, et conductivité dans l'eau de lavage en fonction du nombre de lavage	171
Figure 5.21: Courbes TG des sédiments non traités (SED) et des sédiments lavés (SED lav), et courants d'ions de l'eau et du dioxyde de carbone des sédiments non traités	173
Figure 5.22: Diffractogrammes de sédiments avant et après lavage.....	174
Figure 5.23: Spectres RMN MAS de l' ²⁷ Al des sédiments non traités (SED) et des sédiments lavés (SED lav).....	175
Figure 5.24: Flux de chaleur dégagé du GGBFS alcali-activé sans sédiments (AAS), avec sédiments non traités (AAS + SED), sédiments lavés (AAS + SED lav) et sédiments non traités dopés en NaCl (AAS + SED dop NaCl).....	177
Figure 5.25: Résistances à la compression du GGBFS alcali-activé sans sédiments (AAS), avec sédiments non traités (AAS + SED), sédiments lavés (AAS + SED lav) et sédiments non traités dopés en NaCl (AAS + SED dop NaCl).....	179
Figure 5.26: Diffractogrammes du GGBFS alcali-activé sans sédiments (AAS), avec sédiments non traités (AAS + SED), sédiments lavés (AAS + SED lav) et sédiments non traités dopés en NaCl (AAS + SED dop NaCl) à 28 jours	180

Figure 5.27: Spectres RMN MAS du ^{29}Si du GGBFS alcali-activé sans sédiments (AAS), avec sédiments non traités (AAS + SED), sédiments lavés (AAS + SED lav) et sédiments non traités dopés en NaCl (AAS + SED dop NaCl) à 28 jours	182
Figure 5.28: Spectres RMN MAS de l' ^{27}Al du GGBFS alcali-activé sans sédiments (AAS), avec sédiments non traités (AAS + SED), sédiments lavés (AAS + SED lav) et sédiments non traités dopés en NaCl (AAS + SED dop NaCl) à 28 jours	183
Figure 5.29: Flux de chaleur dégagé du GGBFS alcali-activé avec le sédiment modèle (AAS + SEDMOD), le sédiment modèle sans NaCl (AAS + SEDMOD - NaCl) et le sédiment modèle sans K_2SO_4 (AAS + SEDMOD - K_2SO_4)	185

Liste des tableaux

Tableau 1.1: Classification granulométrique des sédiments portuaires de Dunkerque.....	49
Tableau 1.2: Pourcentage en matière organique des sédiments portuaires de Dunkerque ..	56
Tableau 2.1: Classification des sols en fonction de leur valeur au bleu de méthylène [216]	79
Tableau 2.2: Formulations de AAS avec et sans SED à E/S = 0,45 et 0,62.....	81
Tableau 2.3: Formulations de AAS à E/S = 0,55, suite aux traitements des sédiments	82
Tableau 2.4: Composition des sédiments modèles (SEDMOD) et des sédiments modèles sans les différentes phases cibles	91
Tableau 3.1: Composition chimique des matières premières bruts (GGBFS et SED)	94
Tableau 3.2: Teneurs en différents composants après lixiviation des sédiments bruts en comparaison avec les valeurs limites à respecter	98
Tableau 3.3: Teneurs en différentes matières organiques mesurées sur les sédiments bruts en comparaison avec les valeurs limites à respecter	99
Tableau 3.4: Composition en acide fulvique et en acide humique des sédiments bruts	100
Tableau 3.5: Classification granulométrique des matières premières (GGBFS, sédiments bruts et broyés)	101
Tableau 3.6: Principales propriétés physiques des matières premières (GGBFS et sédiments broyés SED).....	102
Tableau 3.7: Diamètres d'étalement des formulations avec ou sans silicates (SIL), avec et sans sédiments (SED) à des rapports E/S de 0,45 et 0,62	103
Tableau 3.8: Porosité des formulations avec ou sans silicates (SIL), avec et sans sédiments (SED) à 28 jours à des rapports E/S de 0,45	105
Tableau 3.9: Temps de prise des formulations avec ou sans silicates (SIL), avec ou sans sédiments (SED) à des rapports E/S de 0,45 (ou 0,62)	109
Tableau 4.1: Pourcentages de pertes de masse des formulations activées à la soude à un rapport E/S de 0,45 sans et avec sédiments	125
Tableau 4.2: Pourcentages de pertes de masse des formulations activées au Géosil, avec ou sans sédiments (SED) à des rapports E/S de 0,45 et de 0,62	127
Tableau 4.3: Résultats de calcul (%) de la déconvolution des spectres RMN ²⁹ Si et résultats calculés des DR, MCL et Si/Al des AAS activés à la soude, avec ou sans sédiments à un rapport E/S de 0,45 à 28 jours.....	134
Tableau 4.4: Résultats de calcul (%) de la déconvolution des spectres RMN ²⁹ Si et résultats calculés des DR, MCL et Si/Al des AAS activés au Géosil, avec ou sans sédiments à un rapport E/S de 0,45 à 28 jours.....	137

Tableau 5.1: Diamètres d'étalement en fonction des E/S de 0,45 à 0,57 avec le temps	143
Tableau 5.2: Diamètres d'étalement en fonction des E/S de 0,54 à 0,56 avec le temps	143
Tableau 5.3: Temps de prise en fonction des E/S de 0,54 et de 0,55	143
Tableau 5.4: Diamètres d'étalement pour E/S = 0,55 sans et avec vibration en fonction des premières heures de l'activation alcaline	144
Tableau 5.5: Composition chimique par FX des sédiments avant et après attaque acide ...	145
Tableau 5.6: Composition en acide fulvique des sédiments non traités (SED) et des sédiments décarbonatés (SED decarb)	148
Tableau 5.7: Temps de début de prise du GGBFS alcali-activé sans sédiments (AAS), avec sédiments non traités (AAS + SED) et avec sédiments décarbonatés (AAS + SED decarb)	151
Tableau 5.8: Porosité du GGBFS alcali-activé sans sédiments (AAS), avec sédiments non traités (AAS + SED) et avec sédiments décarbonatés (AAS + SED decarb) à 28 jours	153
Tableau 5.9: Composition du sédiment modèle (SEDMOD) et du sédiment modèle sans CaCO_3 (SEDMOD – CaCO_3)	157
Tableau 5.10: Composition chimique par FX des sédiments avant et après calcination	159
Tableau 5.11: Composition en acide fulvique AF et en acide humique AH des sédiments non traités (SED) et des sédiments calcinés (SED calcin)	161
Tableau 5.12: Temps de début de prise du GGBFS alcali-activé avec sédiments non traités (AAS + SED), sédiments calcinés (AAS + SED calcin), sédiments calcinés dopés en acide humique (AAS + SED calcin dop AH) et sédiments calcinés dopés en acide humique x 3 (AAS + SED calcin dop AHx3)	164
Tableau 5.13: Porosité du GGBFS alcali-activé avec sédiments non traités (AAS + SED) et sédiments calcinés (AAS + SED calcin) à 28 jours	166
Tableau 5.14: Composition du sédiment modèle (SEDMOD) et du sédiment modèle sans acide humique (SEDMOD – AH)	169
Tableau 5.15: Composition chimique par FX des sédiments avant et après lavage	172
Tableau 5.16: Temps de prise du GGBFS alcali-activé sans sédiments (AAS), avec sédiments non traités (AAS + SED), sédiments lavés (AAS + SED lav) et sédiments non traités dopés en NaCl (AAS + SED dop NaCl)	178
Tableau 5.17: Porosité du GGBFS alcali-activé avec sédiments non traités (AAS + SED) et sédiments lavés (AAS + SED lav) à 28 jours	179
Tableau 5.18: Composition du sédiment modèle (SEDMOD), du sédiment modèle sans NaCl (SEDMOD – NaCl) et du sédiment modèle sans K_2SO_4 (SEDMOD – K_2SO_4)	184

Liste des abréviations

°C: Degré Celsius
 Å: Angstrom
 AAM: Alkali-Activated Materials (Matériaux alcali-activés)
 AAS: Alkali-Activated Slag (Laitier alcali-activé)
 AF: Acides Fulviques
 AH: Acides Humiques
 ASTM: American Standard for Testing Material
 BET: Brunauer, Emmett et Teller
 BJH: Barrett, Joyner et Halenda
 BTEX: Benzène – Toluène – Ethylène – Xylène
 C-A-S-H: Aluminosilicates de Calcium Hydratés
 CEC: Capacité d'Echange Cationique
 CIT: Carbone Inorganique Total
 CO: Carbone Organique
 CO₂: Dioxyde de carbone
 COT: Carbone Organique Total
 C-S-H: Silicates de Calcium Hydratés
 CT: Carbone Total
 DR: Degré de Réaction
 DRX: Diffraction des Rayons X
 E/S: Eau/Solide
 FA: Fly Ash (cendres volantes)
 FS: Fraction soluble
 FX: Fluorescence X
 GC-MS: Chromatographie en phase Gazeuse - Spectrométrie de Masse
 GEODE: Groupe d'Etude et d'Observation sur le Dragage et l'Environnement
 GGBFS: Ground Granulated Blast-Furnace Slag (laitier granulé de haut-fourneau moulu)
 GPMD: Grand Port Maritime de Dunkerque
 h: heures
 HAP: Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
 HM: Humine
 ICP-AES: Plasma à couplage inductif - Spectrométrie d'émission atomique
 ICP-MS: Plasma à couplage inductif - Spectrométrie de masse

j: jours
 KHz: KiloHertz
 KN: KiloNewton
 KV: KiloVolt
 KW: KiloWatt
 LOI : Loss Of Ignition (Perte au feu)
 m: mètre
 mA: milliampère
 MAS: Magic-Angle Spinning
 MCL: Longueur moyenne de chaîne
 MEB: Microscopie Électronique à Balayage
 MHz: MégaHertz
 min: minutes
 MK: Métakaolin
 Mm³: Millions mètre cube
 MO: Matière Organique
 MPa: Méga Pascals
 MS: Matière Sèche
 Ms: Rapport molaire SiO₂/Na₂O
 Mt: Millions Tonnes
 OPC: Ciment Portland ordinaire
 OSPAR: Convention d'OSlo et de PARis
 PCB: Polychlorobiphényles
 pH: potentiel Hydrogène
 RMN: Résonance Magnétique Nucléaire
 SED calcin: Sédiments calcinés
 SED decarb: Sédiments décarbonatés
 SED lav: Sédiments lavés
 SED MOD: Sédiments modèles
 SED: Sédiments non traités broyés
 SIL : Silicates
 TBT : Tributylétain
 TG: Thermogravimétrie
 TMS : Tétraméthylsilane
 VBS : Valeur de Bleu du Sol

Résumés

Dans un monde qui s'oriente de plus en plus vers le développement durable, les matériaux alcali-activés (AAM) à base de co-produits industriels comme le laitier granulé de haut-fourneau moulu (GGBFS), sont apparus comme étant de nouveaux types de liants pour diverses applications dans le domaine du Génie Civil. Les AAM sont d'une grande importance puisqu'ils présentent une résistance mécanique élevée et une bonne résistance aux attaques chimiques.

D'autre part, les sédiments marins dragués peuvent également être utilisés comme précurseurs possibles de tels liants. En Europe, de grands volumes de sédiments sont dragués annuellement dans les ports mais l'évolution de la réglementation va tendre à restreindre leur immersion en mer. La valorisation d'une partie de ces sédiments en tant que matières premières entrant dans la composition de liants contribuerait à limiter leur stockage et leur donnerait de la valeur ajoutée.

Notre étude est orientée alors vers la réalisation d'un liant alcali-activé, basé sur l'activation du GGBFS, incorporant la fraction fine de sédiments marins de dragage non calcinés. Le premier objectif de ce travail est d'étudier l'effet de l'incorporation des sédiments sur l'activation alcaline et le second est de déterminer les constituants des sédiments qui sont à la base de la perturbation de l'activation alcaline. Une approche par analyses multi-échelles macro et microstructurales a été réalisée pour caractériser les matériaux bruts et formulés et mettre en lumière les facteurs d'influence.

In a world that is increasingly oriented towards sustainable development, alkali-activated materials (AAM) based on industrial by-products such as ground granulated blast-furnace slag (GGBFS), have emerged as new types of binders for various applications in the field of Civil Engineering. AAM are of great importance because they have high mechanical strength and good resistance to chemical attack.

On the other hand, dredged marine sediments can also be used as possible precursors of such binders. In Europe, large volumes of sediments are dredged annually in ports, but changes in regulations will tend to restrict their disposal at sea. The recovery of part of these sediments as raw materials for binders would help to limit their storage and give them added value.

Our study is then oriented towards the production of an alkali-activated mineral binder, based on the activation of GGBFS, incorporating the fine fraction of un-calcined marine dredged sediments.

The first objective of this work is to study the effect of sediments incorporation on alkaline activation and the second is to determine the sediments constituents that are at the basis of the disturbance of the alkaline activation. A multi-scale macro and microstructural analysis approach was used to characterize the raw and formulated materials and highlight the influencing factors.

Introduction

La croissance perpétuelle du secteur de la construction induit de nombreuses conséquences sur l'environnement, tant à l'échelle locale que mondiale. En effet, les cimenteries émettent 5 à 7 % des émissions mondiales du dioxyde de carbone anthropique. De surcroît, un épuisement important des ressources naturelles est associé en raison de l'utilisation de grands volumes de matériaux de construction.

Aujourd'hui, la plupart des efforts de recherche se concentrent sur la production de matériaux contribuant à réduire l'impact environnemental et la consommation des ressources non renouvelables. Pour relever ce défi, des approches visant à promouvoir une économie circulaire de la construction doivent être adoptées. Parmi les matériaux développés pouvant répondre à ces enjeux, on retrouve les matériaux alcali-activés (AAM).

Les AAM sont formés par une réaction entre une source aluminosilicatée (précurseur) et un activateur alcalin. Les précurseurs peuvent être des co-produits industriels valorisés, comme par exemple le laitier de haut-fourneau. Lorsqu'ils sont activés par des agents alcalins, ils développent des capacités liantes et présentent des résistances mécaniques élevées ainsi qu'une bonne durabilité (résistance aux attaques chimiques).

D'autres sources aluminosilicatées potentielles sont les sédiments issus du dragage des infrastructures maritimes et portuaires. Les opérations de dragage menées dans les ports et les cours d'eau afin d'améliorer la navigation, entraînent l'excavation de grands volumes de sédiments. En Europe, 100-200 millions de mètres cubes de sédiments sont dragués chaque année. Dans la plupart des cas, les sédiments dragués sont immergés en mer sous réserve de respecter les seuils environnementaux réglementaires. Si ces seuils ne sont pas respectés, les sédiments sont mis en décharge, entraînant un coût élevé (multiplié par 10 à 20 environ au cours des 20 dernières années).

Avec des coûts de plus en plus importants et des réglementations de plus en plus restrictives, de nouvelles techniques de valorisation des sédiments doivent être pensées. Dans des études précédentes, les sédiments ont été réutilisés comme matière première dans la production de ciments composés destinés à des applications géotechniques, et plus globalement en Génie Civil. Ces matériaux ont pu constituer ainsi une matière première d'intérêt en fonction de leurs caractéristiques intrinsèques et ont pu contribuer à une

économie circulaire de la construction. Cependant dans la majorité des études, il a été nécessaire d'activer thermiquement les sédiments (calcination), entraînant une augmentation de la consommation d'énergie et des coûts supplémentaires. Il apparaît donc intéressant d'explorer des voies alternatives de valorisation des sédiments marins plus économes en énergie et en coûts.

Cette étude s'oriente alors vers la réalisation d'un liant minéral alcali-activé destiné à des applications diverses dans le domaine du Génie Civil, basé sur l'activation du laitier granulé de haut-fourneau moulu (GGBFS), incorporant la fraction fine de sédiments de dragage non calcinés. Le laitier alcali-activé sera nommé dans le reste du travail AAS pour « alcali-activated slag ». Même si ces différents points ne sont pas abordés dans ce travail, la valorisation de ces matériaux pourrait entraîner une diminution de la consommation des ressources naturelles, une réduction du volume des déchets et une baisse des émissions de gaz à effet de serre.

Pour ce faire, la thèse sera divisée en 5 chapitres.

- **Etude bibliographique** : Le premier chapitre va donner une vue générale sur les travaux qui ont été menés dans le domaine de l'étude.

D'abord, l'activation alcaline, les mécanismes de réactions et les produits formés seront traités en détails. Les travaux qui portent sur la composition des sédiments et leurs voies de valorisation et de gestion seront aussi présentés. Une troisième partie va présenter les études dédiées aux interactions entre les matériaux alcali-activés et les sédiments.

Enfin, afin d'approfondir nos connaissances sur les sédiments et leur impact sur le mécanisme d'activation alcaline, les différents traitements visant à éliminer une à une, les différentes phases constitutives des sédiments, seront décrites. Ces données nous permettront de construire notre protocole de travail dans la suite de l'étude, afin d'étudier l'effet de chacune des phases des sédiments sur l'activation alcaline du GGBFS.

- **Matériaux, matériels et méthodologie** : Dans ce deuxième chapitre, nous allons dans un premier temps, présenter la méthodologie du travail qui va être suivie lors de cette étude. Dans un second temps, nous décrirons les matériaux utilisés dans l'étude (GGBFS et sédiments), ainsi que les méthodes permettant leur caractérisation. Ensuite, nous présenterons les formulations de matériaux alcali-activés étudiées, avec ou sans sédiments. Les méthodes de caractérisation des

pâtes obtenues seront aussi décrites. Enfin, pour étudier l'impact des constituants des sédiments sur le mécanisme d'activation alcaline, les traitements appliqués aux sédiments afin d'éliminer leurs phases constitutives et ainsi comprendre leur contribution lors de l'activation du laitier seront présentés. A l'inverse, un sédiment modèle sera confectionné dont le comportement sera comparé aux sédiments bruts utilisés comme additifs au laitier activé.

- **Effets des ajouts sédimentaires sur les propriétés mécaniques et rhéologiques des matériaux alcali-activés :** Ce chapitre aura pour but de présenter les résultats de la caractérisation des matières premières. Et par la suite, les propriétés mécaniques et rhéologiques des matériaux formulés seront présentées à travers des comparaisons entre des formulations avec et sans sédiments. Ainsi, les effets des ajouts sédimentaires seront précisés.
- **Caractérisation des matériaux alcali-activés :** Dans ce chapitre, l'influence de l'incorporation des sédiments sur l'activation alcaline du GGBFS sera expliquée à travers des études calorimétriques, minéralogiques, thermiques et structurales. Les différences entre les résultats avec et sans sédiments montreront plus spécifiquement l'effet des sédiments sur la structure des matériaux formés et non pas uniquement sur leurs propriétés macrostructurales.
- **Etude de la contribution des phases constitutives des sédiments sur l'activation alcaline du laitier :** Le dernier chapitre aura pour but de déterminer les phases dans les sédiments responsables de la perturbation de l'activation alcaline. Ce travail va se faire via la caractérisation des formulations contenant les sédiments traités (où des phases cibles ont été éliminées) et les comparer avec les formulations contenant des sédiments non traités. Cependant, pour des conclusions plus précises sur les phases à l'origine de la perturbation de l'activation alcaline du GGBFS, un sédiment modèle visant à représenter les sédiments réels, sera synthétisé au laboratoire. L'étude de la cinétique de l'activation alcaline du GGBFS en présence de ce sédiment se fera via des analyses calorimétriques. Afin de comprendre l'effet individuel de chacune des phases composant le sédiment modèle, des comparaisons seront mises en place entre des formulations de GGBFS alcali-activé avec le sédiments modèle, et avec le sédiment modèle dépourvu de certaines phases cibles dont l'effet sur l'activation alcaline est à déterminer.

1 Etude bibliographique

Notre étude est orientée vers le développement d'un liant, basé sur l'activation alcaline du GGBFS incorporant la fraction fine de sédiments marins dragués non calcinés comme possible source supplémentaire aluminosilicatée.

Ce chapitre présente tout d'abord une description générale sur les matériaux alcali-activés dans le but de comprendre le processus de leur formation. Les précurseurs et les activateurs alcalins les plus communs sont présentés. Une fois que ces aspects sont abordés, l'étude bibliographique se focalisera sur l'activation alcaline du GGBFS qui est le précurseur principal de notre étude.

Par la suite, les sédiments de dragage sont présentés, mettant en valeur leur origine, leur formation ainsi que leur composition.

Une fois le GGBFS et les sédiments présentés, ce chapitre bibliographique se termine par une présentation des protocoles de séparation des phases constitutrices des sédiments. La présentation de ces différents protocoles est indispensable afin de pouvoir sélectionner le protocole que nous utiliserons dans la partie de notre étude qui vise à éliminer différentes phases des sédiments et d'étudier leurs influences sur l'activation alcaline.

1.1 Activation alcaline

1.1.1 Matériaux alcali-activés / Géopolymères

1.1.1.1 Terminologie

Les matériaux alcali-activés (AAM) englobent essentiellement tout système liant dérivé de la réaction d'une source aluminosilicatée (précurseur) et d'un activateur alcalin [1]. Les précurseurs sont souvent à forte teneur en calcium comme le laitier de haut-fourneau. L'activateur alcalin est toute substance soluble qui peut fournir des cations alcalins, élever le pH du mélange réactionnel et accélérer la dissolution du précurseur solide comme les hydroxydes et les silicates alcalins [1].

Les géopolymères sont souvent considérés comme un sous-ensemble des AAM (Figure 1.1), dont la phase de liaison hautement coordonnée est constituée d'un gel d'aluminosilicate [1]. La teneur en calcium des composants réactifs est généralement faible, ce qui permet la formation d'un gel présentant un réseau tridimensionnel. Les précurseurs les plus communs dans ce cas sont alors les cendres volantes pauvres en calcium ou le métakaolin. L'activateur est généralement un hydroxyde ou un silicate alcalin.

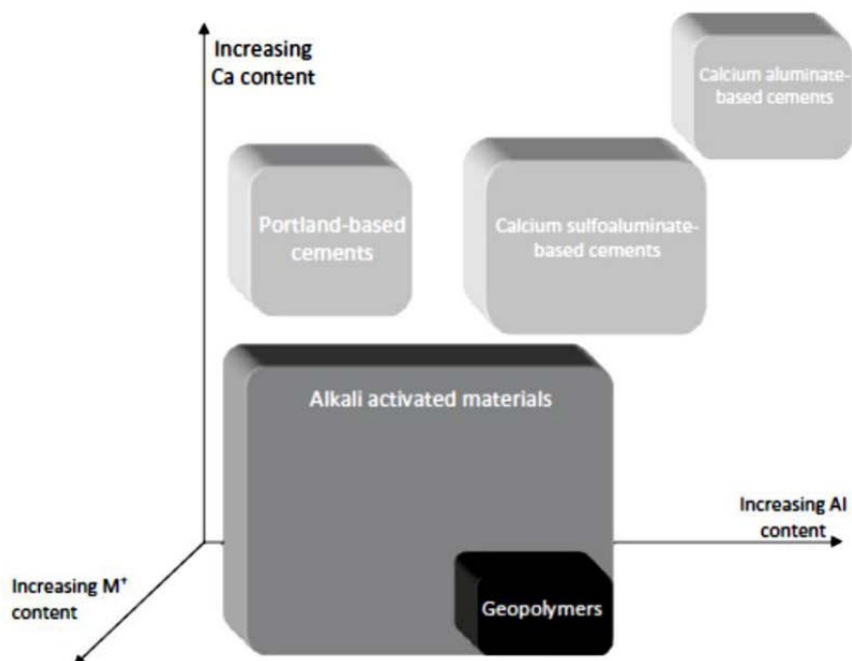


Figure 1.1: Classification des liants [1]

1.1.1.2 Historique

Kuhl, en 1908, a été le premier chimiste à activer du laitier afin de développer des liants aux propriétés équivalentes aux ciments Portland ordinaires [2]. En 1940, Purdon a testé l'activation alcaline de plus de 30 types de laitiers de haut-fourneau, par des solutions d'hydroxyde de sodium ou des mélanges d'hydroxyde de calcium et de différents sels de sodium. Il a également réussi à obtenir des matériaux aux propriétés mécaniques comparables à celles du ciment Portland [3–5].

En 1957, Glukhovsky développe ce qu'on appelle « soil-cements », obtenus à partir des aluminosilicates à faible teneur en calcium ou sans calcium (argiles) et des solutions contenant des métaux alcalins [1,6]. Ces liants sont formés de silicates de calcium hydratés C-S-H semblables à ceux trouvés dans le ciment Portland [7,8].

Une vingtaine d'années après, Davidovits développe des liants alcali-activés à base de métakaolin, qu'il nomme « géopolymères », vu leurs propriétés voisines des résines organiques [1]. Selon Davidovits, cette nouvelle famille de liants minéraux ayant une structure tridimensionnelle amorphe à semi-cristalline se divise en 3 classes en fonction du rapport Si/Al (Figure 1.2): poly (sialate)(-Si-O-Al-O-) avec Si/Al =1, Poly (sialate-siloxo) (-Si-O-Al-O-Si-O-) avec Si/Al = 2 et Poly (sialate-disiloxo) (-Si-O-Al-O- Si-O-Si-O-) ayant Si/Al = 3 [9–11].

Le réseau sialate est constitué de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 reliés alternativement en partageant tous les oxygènes. Les poly(sialates) peuvent être décrits avec la formule empirique suivante : $M_n\{-(\text{SiO}_2)_z\text{-AlO}_2\}_n, w\text{H}_2\text{O}$ où M est un cation tel que le potassium, le sodium ou le calcium, "n" est le degré de polycondensation, "z" vaut 1, 2, 3, et w la quantité de molécules d'eau. Les cations (Na^+ , K^+ ...) sont présents pour équilibrer la charge négative de Al^{3+} de coordination IV [10]. La cristallinité des produits dépend des conditions de synthèse. La réaction à température ambiante induit des structures amorphes. Cependant, à des températures élevées, les composés sont cristallins. Dans la Figure 1.2, des exemples de polymères de Poly(sialate) et de Poly(sialate-siloxo) cristallins dont les structures contiennent différents cations alcalins, sont présentés.

Les recherches dans ce domaine ont ensuite connu une augmentation exponentielle les années suivantes [7,8,12] et la géopolymérisation ne s'est plus limitée à l'activation alcaline du métakaolin, mais elle s'est étendue à d'autres sources aluminosilicatés comme les cendres volantes.

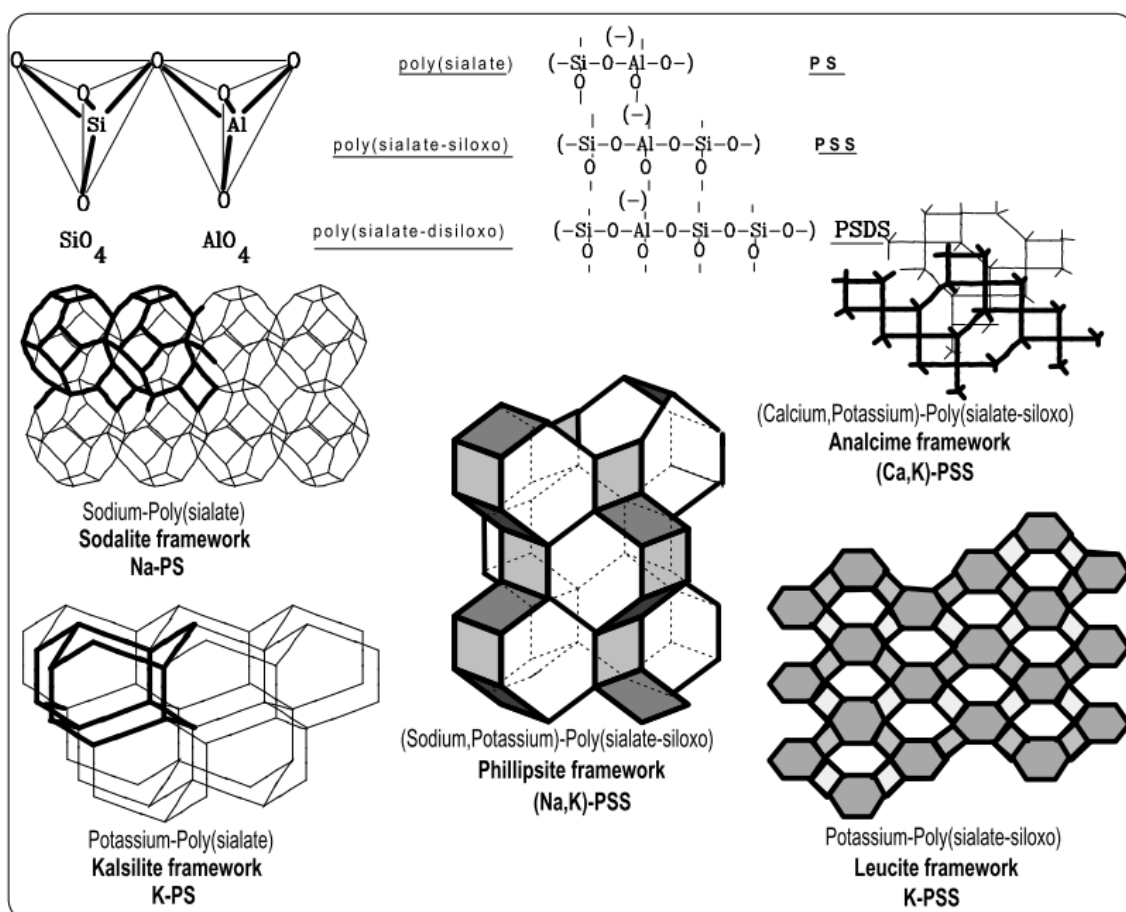


Figure 1.2: Schéma moléculaire de Poly(sialate) et de Poly(sialate-siloxo) polymériques [10]

1.1.1.3 Mécanisme de formation

Plusieurs mécanismes d'activation alcaline ont été proposés. Selon Glukhovsky en 1959 [13], l'activation alcaline est composée de 3 étapes successives : destruction/coagulation, coagulation/condensation et condensation/cristallisation. Par la suite, des modèles plus précis basés sur la connaissance des systèmes zéolitiques, ont été développés. Le modèle proposé par Duxson en 2007 est schématisé ci-dessous (Figure 1.3) [13].

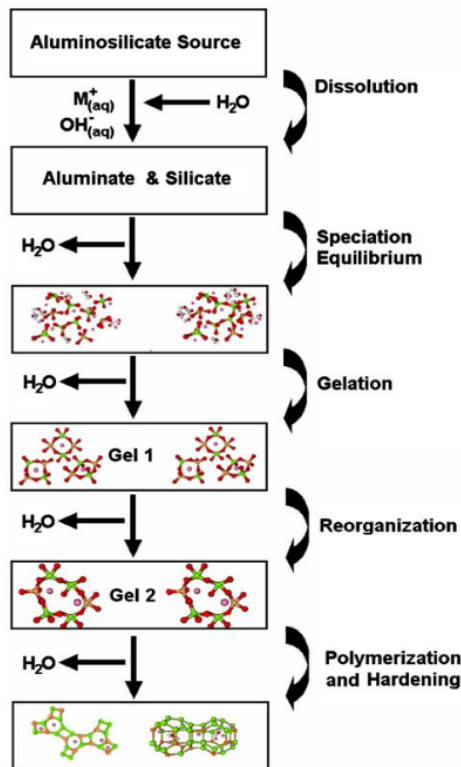


Figure 1.3: Modèle conceptuel de géopolymérisation [13]

La première étape implique la dissolution de la source aluminosilicatée, libérant des aluminates et des silicates en phase aqueuse. Vu l'importante dissolution du précurseur à pH élevé, une solution sursaturée concentrée en aluminates et silicates se forme, entraînant la formation d'un gel constitué d'un large réseau d'oligomères condensés. L'étape ultérieure consiste au réarrangement et à la réorganisation des oligomères, formant un réseau tridimensionnel d'aluminosilicates, conduisant dans une dernière phase à la génération d'une structure condensée qui durcit [13,14]. Contrairement aux produits d'hydratation du ciment Portland ordinaire (OPC), l'eau est progressivement expulsée du système au cours des diverses étapes et à la différence du ciment Portland, elle n'est pas liée à la matrice géopolymérique.

a) Précurseurs

Les sources aluminosilicatées les plus communes sont le laitier de haut-fourneau (BFS), les cendres volantes (FA) et les argiles calcinées tel que le métakaolin (MK) [15–19]. D'autres matériaux moins utilisés, mais ayant un caractère pouzzolanique ou hydraulique ont aussi servi pour la formation de matériaux alcali-activés, tels que divers types de laitiers provenant de la métallurgie ferreuse et non ferreuse, les boues riches en argiles, ainsi que divers types de cendres provenant par exemple de déchets agricoles [1].

b) Réactifs alcalins

Les propriétés optimales des AAM sont obtenues lorsque la concentration en alcalins (Na^+ ou K^+) est suffisante pour fournir un équilibre de charge, en raison notamment des substitutions tétraédriques du Si par Al du réseau formé [1].

Les réactifs alcalins les plus utilisés sont les hydroxydes alcalins tels que l'hydroxyde de sodium, et/ou les silicates alcalins tels que le silicate de sodium [20–22]. Pour les systèmes à forte teneur en calcium où le précurseur est le BFS, les carbonates ou les sulfates alcalins peuvent être aussi utilisés [23]. Le pH des activateurs affecte la réaction alcaline : plus la valeur du pH est plus élevée plus l'activation est efficace. [24].

Dans certains cas, l'activateur peut se présenter sous forme liquide impliquant des solutions alcalines aqueuses concentrées, qui sont dans la plupart des temps corrosives et visqueuses. Dans d'autres cas, l'activateur est constitué d'une source alcaline solide, qui est ajouté au précurseur pour former un mélange sec auquel l'eau est ajoutée. On parle alors de « one-part » ou « just add water » [2].

c) Produits formés

Pour l'activation alcaline des précurseurs riches en calcium comme le laitier de haut-fourneau, on parle de matériaux alcali-activés (Figure 1.4). Indépendamment de l'activateur alcalin utilisé, les principaux produits de la réaction sont des gels d'aluminosilicates de calcium hydratés C-A-S-H [1,19,25]. Quand le précurseur contient du Mg, on peut également trouver de l'Hydrotalcite ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$) [22,23,26–29]. Différents AFm peuvent se former dans les systèmes activés par des hydroxydes alcalins (Monosulfates de calcium hydratés) [30–32], ou lors de l'activation par des silicates (Strätlingite) [1,33].

En l'absence de calcium (activation de métakaolin ou de cendres volantes pauvres en calcium), les produits sont des gels d'alumino-silicates de sodium hydratés (N-A-S-(H)), qui peuvent être associés à des zéolites plus ou moins cristallisées dont la présence est favorisée à partir des températures supérieures à 80 °C [1,34].

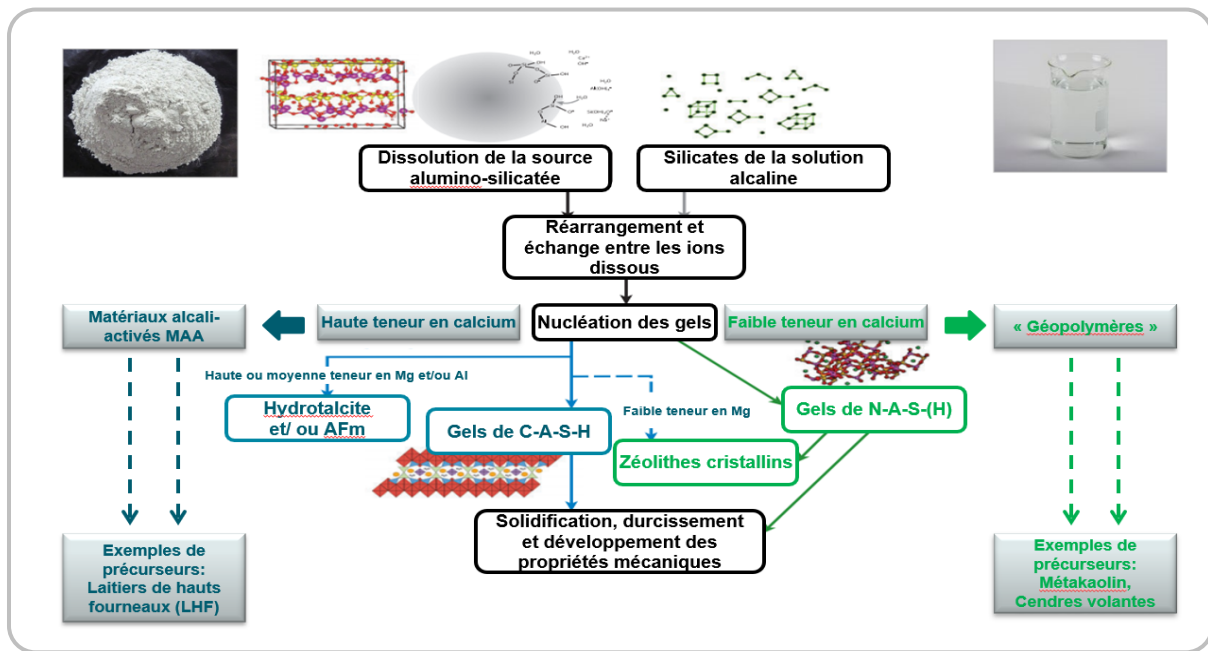


Figure 1.4: Procédé et produits de la réaction d'activation alcaline de précurseurs à haute et à faible teneur en calcium par une solution de silicate alcalin (figure adaptée) [25]

1.1.1.4 Propriétés

Les matériaux alcali-activés présentent plusieurs propriétés intéressantes [1,35] tels que :

- o une résistance mécanique précoce et élevée ;
- o une chaleur faible de réaction (comparée à celle dégagée lors de l'hydratation du ciment Portland) ;
- o une grande résistance aux attaques chimiques ;
- o une bonne résistance aux températures élevées ;
- o un bon comportement face à la réaction alcali-agrégats ;
- o un faible retrait et une faible conductivité thermique ;
- o une bonne adhérence sur des supports en béton frais et anciens.

1.1.1.5 Domaines d'applications

Avec tous les avantages qu'ils possèdent, les AAM peuvent être utilisés dans plusieurs domaines et spécialement le domaine du Génie Civil. Entre autres, ils peuvent servir dans des remblais, des immeubles résidentiels de grande hauteur, du béton simple, armé, réfractaire renforcé et non renforcé, à la stabilisation et la solidification des déchets dangereux radioactifs à la fois organiques et inorganiques [1,21].

Malgré tous les avantages que présentent les AAM, leur commercialisation reste pourtant limitée pour diverses causes [36]:

- o l'absence de normes spécifiques précisant les règles de leur utilisation (ce qui n'est pas le cas pour les matériaux cimentaires classiques) ;
- o le manque de données quantitatives sur leur durabilité en raison des études relativement récentes dans ce domaine ;
- o la nature conservatrice de l'industrie de la construction envers les nouveaux produits cimentaires.

1.1.1.6 Limitations

Comme tout autres matériaux, les AAM possèdent plusieurs inconvénients qui limitent leur utilisation tels que [21,29,35] :

- o le risque de formation d'efflorescences salines ;
- o le risque de carbonatation ;
- o la prise rapide ;
- o le retrait élevé.

L'efflorescence est causée par la présence d'ions alcalins libres dans la solution poreuse. Ceci peut être résolu en réduisant à une certaine limite la concentration de l'activateur alcalin dans le milieu [1]. Les AAM possèdent une grande susceptibilité à la carbonatation [37–39], qui est influencée, entre autres, par les caractéristiques physiques intrinsèques du matériau, entre autres la porosité et la perméabilité. Ce comportement est également affecté par la nature de l'activateur alcalin utilisé, et la carbonatation est plus marquée lorsque l'activateur alcalin est silicaté [36,37].

Un autre inconvénient des AAM est la difficulté de maîtrise de la rhéologie de ces liants qui ont une prise rapide et une perte rapide d'ouvrabilité [1]. Quelques composés tels que les polycarboxylates, les borates, les phosphates et différents types de sels de potassium et de magnésium de sodium ont été testés en tant que régulateurs de prise. Les résultats ont montré que leur efficacité est limitée. Les adjuvants accélérateurs et retardateurs de prise couramment utilisés pour les matériaux à base de ciment Portland n'ont pas suffisamment d'effets sur les propriétés rhéologiques de ces liants. Cela peut s'expliquer par le fait que le processus d'activation de la source aluminosilicatée est très différent de l'hydratation du ciment Portland [1].

En ce qui concerne le problème du retrait des AAM, des adjuvants réducteurs de retrait à base de polypropylène glycol ont été testés [40,41]. Une réduction des retraits (autogène et de séchage) a été signalée; toutefois, le retrait a demeuré considérablement plus élevé que celui dans les ciments Portland Ordinaires [40–42].

Cette partie a donné lieu à une présentation générale sur l'activation alcaline, les précurseurs (BFS, FA, MK) et activateurs alcalins (silicates et hydroxydes alcalins) utilisés ainsi que les principaux produits formés dépendant de l'activateur utilisé. Le mécanisme de formation des géopolymères/matériaux alcali-activés a été décrit brièvement. Ces matériaux ont eu un grand succès vu les divers avantages qu'ils peuvent procurer. Mais en même temps, ils peuvent présenter plusieurs inconvénients pouvant engendrer la réduction de leur utilisation dans certaines applications. Comme notre étude se focalise sur l'activation alcaline du laitier de haut-fourneau (précurseur riche en calcium), la partie suivante permettra de comprendre plus en détails cette réaction.

1.1.2 Activation alcaline du laitier de haut-fourneau

1.1.2.1 Le laitier granulé de haut-fourneau moulu (GGBFS)

Le laitier de haut-fourneau est un sous-produit issu de la conversion du minerai de fer en fonte. Il est obtenu par trempe à l'eau à la sortie du haut-fourneau, séché et broyé pour obtenir le GGBFS. Les principaux composants du laitier sont le SiO_2 , le CaO et l' Al_2O_3 . Son potentiel de réactivité provient de sa composition chimique, de sa teneur en phase amorphe (souvent supérieure à 80%) et de sa distribution granulométrique fine. Sa structure vitreuse obtenue par trempe à l'eau lui confère des propriétés hydrauliques latentes et par suite des capacités liantes [22], ce qui permet d'envisager son utilisation en tant qu'ajout dans les ciments ou comme ciment lui-même. Par conséquent, ce co-produit industriel est converti en une ressource secondaire valorisable en tant que liant [22,43].

En France, la production totale de laitier de haut-fourneau a été estimée à 2,9 Mt en 2012 [44]. Cependant, seules de petites quantités de laitier (20 à 30 %) sont valorisées dans l'industrie cimentaire [21]. D'où l'importance de trouver des moyens de valorisation du GGBFS tels que l'activation alcaline.

1.1.2.2 Activation alcaline et structure des C-A-S-H

L'activation alcaline du laitier de haut-fourneau a été discutée en détail dans la littérature [6,30,45–47]. La réaction commence par la dissolution des grains de laitier, suivie d'une précipitation des phases hydratées à partir de la solution sursaturée [33,37].

Comme précisé précédemment, les gels formés suite à une activation alcaline du GGBFS sont majoritairement des silicates de calcium hydratés pouvant incorporer de l'aluminium (C-A-S-H).

Les interactions chimiques fondamentales qui contrôlent la structure de ces hydrates font l'objet d'intenses recherches depuis des décennies. Cependant, la nature complexe et cristallographique désordonnée de ces phases a rendu difficile l'obtention d'informations

détaillées sur la structure locale et les mécanismes de réaction par les méthodes d'analyse classiques. La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide s'est révélée être un outil crucial pour caractériser la structure des hydrates formés et par suite préciser les détails structuraux atomiques dans ces matériaux [48].

a) RMN

Une terminologie précise est utilisée pour définir la structure locale des silicates et aluminates. Les sites du silicium sont généralement identifiés par une notation de type $Q^n(mAl)$ avec $0 \leq m < n \leq 4$, où Si en coordination tétraédrique (représenté par Q) est lié à n autres atomes tétraédriques (dont m sont des atomes d'Al) par des ponts oxygène [48]. Les sites $Q^n(mAl)$ du Si dans les matériaux alcali-activés résonnent généralement dans la région de -60 ppm à -120 ppm par rapport à la référence utilisée (Tétraméthyl silane) (Figure 1.5).

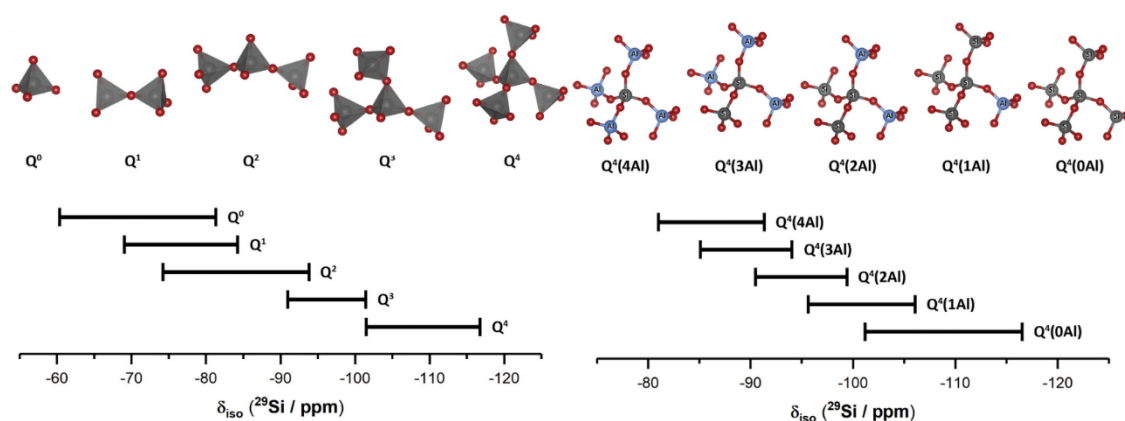


Figure 1.5: Plages typiques des déplacements chimiques ^{29}Si pour les sites Q_n (à gauche) et $Q_4(mAl)$ (à droite) dans les silicates solides [48]

Les atomes Si, Al et O sont représentés respectivement par des sphères grises, bleues et rouges.

Les sites d'aluminium sont généralement différenciés par le nombre de coordination, les espèces d'Al tétraédriques étant identifiées par la notation q_n , où q représente Al dans la coordination tétraédrique liée à n sites de silicium tétraédriques par des ponts d'oxygène, et $0 \leq n \leq 4$ [48]. Les ponts entre deux sites Al tétraédriques sont défavorisés. Les sites Al tétraédriques et octaédriques résonnent généralement dans les régions 80-50 ppm et 20-0 ppm, respectivement, par rapport à $Al(H_2O)_6^{3+}(aq)$, tandis que des résonances assignées aux environnements Al pentacoordonnés et Al tétracoordonnés ont été observées dans la région 50-20 ppm (Figure 1.6).

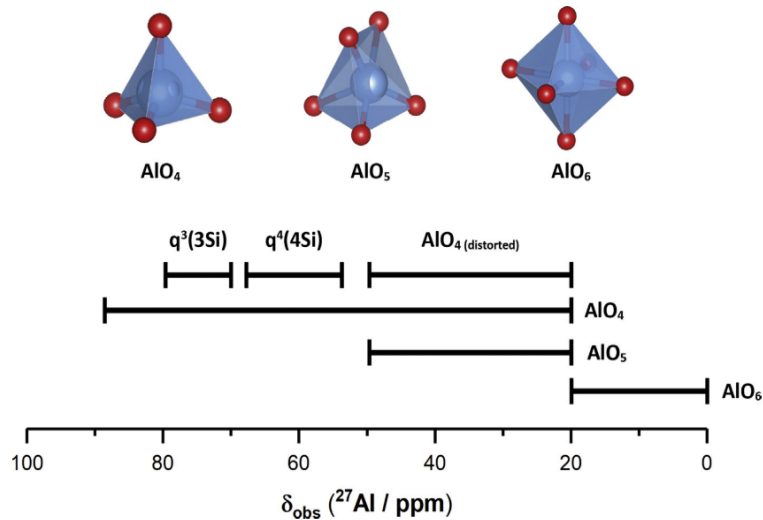


Figure 1.6: Plages typiques des déplacements chimiques ^{27}Al pour différents sites d'aluminium dans les aluminates et aluminosilicates [48].

Les atomes Al et O sont représentés respectivement par des sphères bleues et rouges.

b) Structure des C-A-S-H par RMN

Les chaînes de silicates dans les C-A-S-H sont formées d'intervalles répétitifs de trois tétraèdres de silicium (unité Dreierketten) (Figure 1.7). Dans ces chaînes, deux types de silicium sont distingués: ceux qui constituent un dimère (deux tétraèdres de silicium en position Q^2 , liés à la couche de CaO), et celui qui relie deux dimères entre eux et occupe des sites appelés « pontants » en position Q^3 . Les tétraèdres du dimère partagent deux liaisons avec des octaèdres de calcium voisins qui forment des couches octaédriques planaires de CaO.

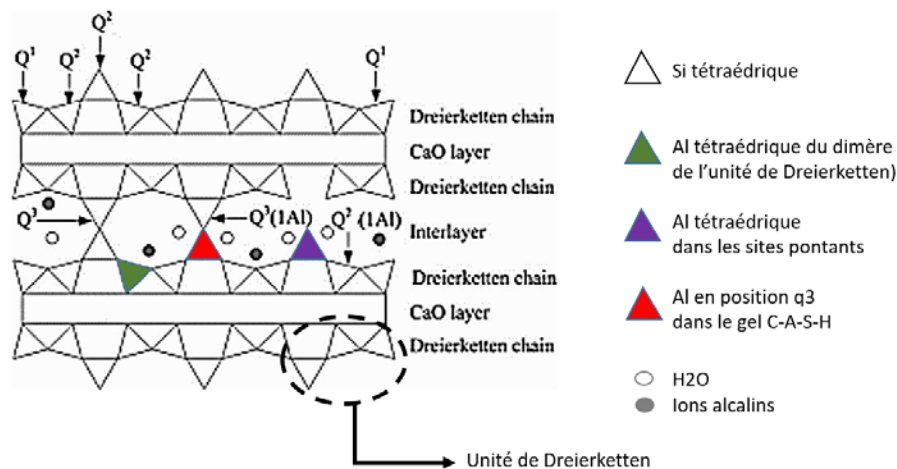


Figure 1.7: Représentation schématique du modèle structural de la Tobermorite

Les variations dans la structure des C-A-S-H sont principalement liées au troisième tétraèdre de l'unité Dreierketten, non lié à la couche de CaO. C'est dans ces tétraèdres que la substitution de l'aluminium s'effectue le plus souvent conduisant à la formation de deux unités $Q^2(1Al)$ des deux côtés du site pontant observées en RMN ^{29}Si [49]. Certains de ces tétraèdres de Si pontants pourraient manquer, produisant des chaînes finies où les sites vides pourraient être occupés par des cations tel que le magnésium ou le sodium. L'absence d'un tétraèdre pontant produit deux tétraèdres de Si en extrémité de chaîne en positions Q^1 . En RMN ^{27}Al , la substitution du Si par de l'Al dans un site pontant va créer de l'Al en position q^3 , tandis que si la substitution se passe dans l'un des tétraèdres du dimère, des positions q^2 vont apparaître.

Cette structure des gels formés dépend de divers facteurs qui contrôlent ainsi le mécanisme de réaction et, par conséquent, le développement de la résistance mécanique et ultérieurement leur durabilité.

1.1.2.3 Facteurs affectant l'activation alcaline

Les principaux facteurs qui peuvent jouer un rôle déterminant dans l'activation alcaline sont [24,35,50–52]:

- o la nature de l'activateur alcalin (NaOH ou KOH, Na_2SiO_3 ou K_2SiO_3) et sa concentration ($\%M_2O$ et rapport $M_s = SiO_2/M_2O$ avec M le cation alcalin Na^+ ou K^+) ;
- o le rapport eau/liant [53];
- o la composition chimique et minérale du laitier ;
- o la finesse des grains et leur surface spécifique ;
- o la température ;
- o le pH.

a) Nature de l'activateur alcalin

Les systèmes activés uniquement par des solutions d'hydroxydes (sans silicates), présentent des cinétiques d'activation rapides et des chaleurs de réaction importantes, mais n'atteignent que de faibles résistances à des âges avancés [27]. Cela est dû au fait que la réaction alcaline rapide entraîne la formation d'une sorte d'anneaux de produits tout autour des grains de laitier [22]. Ces anneaux constituent une barrière qui limite la diffusion des ions alcalins vers le cœur des grains, et par suite limite l'avancement de la réaction. La structure du gel C-S-H produit se situe entre la Tobermorite 14 Å et la Tobermorite 11 Å (Figure 1.8) [54].

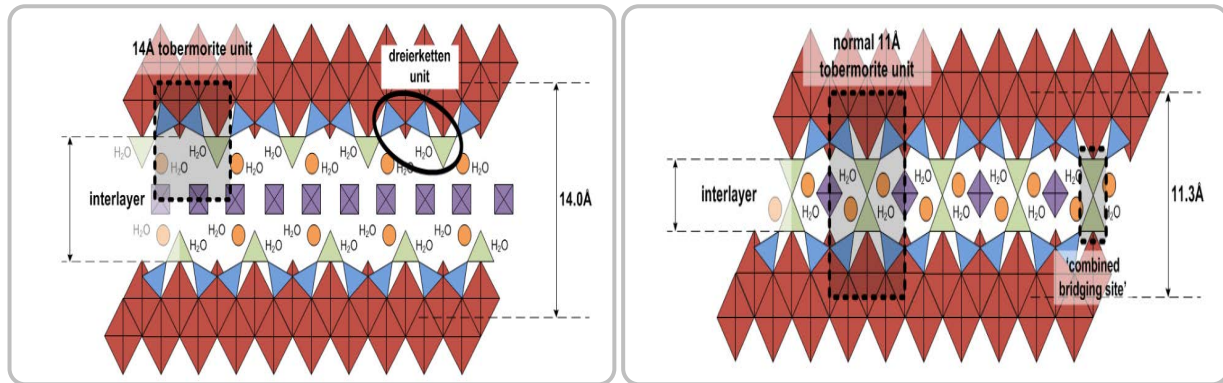


Figure 1.8: Schémas représentant la Tobermorite 14 Å et la Tobermorite 11 Å [55]

Les tétraèdres de silicium appariés et les tétraèdres pontants sont représentés respectivement par des triangles bleus et verts. Les atomes de calcium sont représentés par les losanges rouges, les cations alcalins par des cercles oranges et les protons par les carrés violets.

Lors d'une activation aux silicates, la réaction est ralentie à cause du pH moins basique de la solution alcaline, entraînant une dissolution plus lente du laitier [22,33]. Ceci permet une diffusion organisée des produits de la réaction dans l'espace interstitiel entre les grains de laitier, une porosité bien distribuée, et un meilleur développement des propriétés mécaniques aux âges avancés [27,33,37,56]. Dans ce cas, le développement microstructural est lent, sans formation de barrières ni de couches autour des grains, et se poursuit pendant plusieurs jours, ce qui permet d'avoir des propriétés mécaniques plus élevées [27]. Au fur et à mesure que la réaction progresse, les ions silicates fournis par l'activateur s'épuisent mais la dissolution du laitier se poursuit. La condensation et la réticulation de ces espèces conduit à une gélification, ce qui se traduit par la formation des silicates de calcium hydratés avec un faible rapport Ca/Si, possédant plus d'Al pontants [30,37,57,58]. Ces gels de type C-A-S-H peuvent être décrit par un modèle de type Tobermorite [54].

b) Pourcentage de M_2O de l'activateur alcalin

Un pourcentage entre 2 % et 8 % de Na_2O par rapport à la masse du laitier, permet une activation complète du laitier. Dans cette gamme, l'augmentation du pourcentage de Na_2O , favorise cette réaction. Ceci entraîne un développement de la résistance des matériaux. Cependant, au-dessus d'une certaine limite (≈ 8 %), l'augmentation de la concentration en Na_2O n'a aucun effet sur la résistance du matériau. Par contre, certains défauts peuvent apparaître, tels que l'efflorescence et la carbonatation, en raison de la présence d'ions alcalins libres dans le milieu [56].

c) Rapport molaire $M_s = \text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ de la solution alcaline

L'augmentation du rapport molaire M_s , cause une augmentation significative de la résistance à la compression. Cela est dû au fait que plus de silicium incorpore la structure des C-A-S-H et que la formation d'hydrates est plus importante, rendant la structure du matériau dense et compacte [21]. Les plages optimales du rapport M_s sont de 1,0 à 1,5 [56]. Au plus haut M_s , le silicium présente principalement des structures cycliques, tandis qu'à des faibles rapports $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, les chaînes monomériques et dimériques sont prédominantes. Les silicates cycliques sont plus stables et moins réactifs que les monomères et les dimères et leur présence augmente la viscosité et réduit le pH des solutions, et par suite, rend l'activation plus lente et permet une formation organisée de produits [59].

d) Rapport eau /liant

Un faible rapport eau/liant permet l'obtention de bonnes propriétés mécaniques du matériau. La gamme qui permet d'avoir une résistance optimale varie entre 0,38 et 0,45 [56].

e) Température

L'augmentation de la température modifie la réactivité du laitier, quel que soit l'activateur utilisé, provoquant une réduction du temps de prise et un développement rapide de la résistance mécanique. Une température élevée peut limiter l'effet de barrière diffusive autour les grains de laitier [22].

f) Finesse des grains de laitier

Des grains de laitier plus fins ont une surface spécifique plus importante. Ce qui favorise la réaction d'activation du laitier et améliore la résistance finale du matériau obtenu. La gamme optimale de finesse déterminée est de 4000 à 5500 cm^2/g . Cependant, augmenter la finesse au-dessus de 5500 cm^2/g ne change plus la résistance du matériau [56].

g) Effet de la composition du laitier

La composition chimique du laitier joue un très grand rôle dans la détermination des propriétés du matériau alcali-activé obtenu [56]. Pour les systèmes activés par des hydroxydes alcalins, la présence d'aluminium accélère l'activation alcaline à des âges précoces. Cependant, à des âges ultérieurs, la microstructure du système se stabilise, causant la formation des C-S-H plus dense incorporant de l'aluminium [33,56].

h) pH du milieu

Le pH initial de la solution alcaline affecte la dissolution du laitier entraînant une réaction

entre le groupe anionique de l'activateur et le Ca^{2+} du laitier. La dissolution est fortement favorisée pour des valeurs de pH >12 [50]. Cependant, l'activation ultérieure du laitier est dominée par les hydrates formés plutôt que par le pH initial de la solution d'activation [12].

Cette partie nous a permis de se focaliser sur l'activation alcaline du GGBFS. La structure du produit majoritaire obtenu (C-A-S-H) a été détaillée et l'importance de la RMN du solide dans la compréhension de cette phase a été soulignée. Cette structure des C-A-S-H est affectée par plusieurs facteurs dont les principaux sont la nature de l'activateur alcalin, le rapport molaire Ms et le pourcentage de l'oxyde alcalin.

1.2 Sédiments de dragage portuaires

1.2.1 Sédiments marins

Les sédiments marins sont des matériaux composés de matières insolubles, transportées des zones terrestres vers les mers et les océans par le vent, la glace et les rivières, et finissent par se déposer sous l'effet de la gravité, souvent en couches ou strates successives dans les fonds marins ou même dans les rivières et les fleuves.

Leur origine peut être 1) naturelle, et résulte de l'érosion des sols, de la décomposition de la matière végétale et animale dans le milieu, de la formation de précipités chimiques à partir de l'eau de mer ou d'apports volcaniques, ou 2) anthropique et résultant des rejets agricoles, industriels ou urbains dans le milieu naturel.

1.2.2 Dragage

Afin de d'assurer une circulation optimale des bateaux ou des porte-conteneurs dans les ports, de réaliser de nouveaux aménagements portuaires, des opérations de dragage sont nécessaires. Elles consistent à extraire les sédiments situés sur le fond des plans d'eau. Étant donné que les navires massifs transportent la majeure partie des marchandises importées dans les pays, le dragage maritime joue un rôle vital dans l'économie du pays.

D'un point de vue environnemental et écologique, les sédiments à proximité des villes et des zones industrielles sont souvent contaminés par divers polluants introduits dans les cours d'eau comme les déversements d'égouts et les rejets industriels. Le dragage pourrait alors réduire l'exposition des poissons, de la faune et de la population, aux contaminants et prévenir la propagation des contaminants à d'autres secteurs du plan d'eau. Cependant, le dragage et le rejet en mer (ou clapage) peuvent avoir un impact majeur sur l'écosystème.

Ces activités de dragage entraînent la formation de grands volumes de sédiments.

1.2.3 Techniques de dragage

On distingue généralement 4 méthodes de dragage communes (Figure 1.9) [60]:

- o Les dragues mécaniques : Ce dragage se fait à l'aide de pelles ou de bennes. Il est souvent utilisé dans des zones difficiles d'accès (bordures de quais, bassins étroits) et peut atteindre des profondeurs de 25 m à 30 m.
- o Les dragues aspiratrices : Ce sont des pompes qui aspirent les sédiments par de longs tubes. La profondeur de dragage est inférieure ou égale à 30 m.
- o Les barres niveleuses : C'est plutôt une technique de lissage de fond marin afin de déplacer ou de remettre en suspension les sédiments.

- o Les techniques d'injection (Jetsed) : De l'air comprimé ou de l'eau sous pression sont injectés dans les sédiments afin de les fluidiser et les rendre facile à transporter.

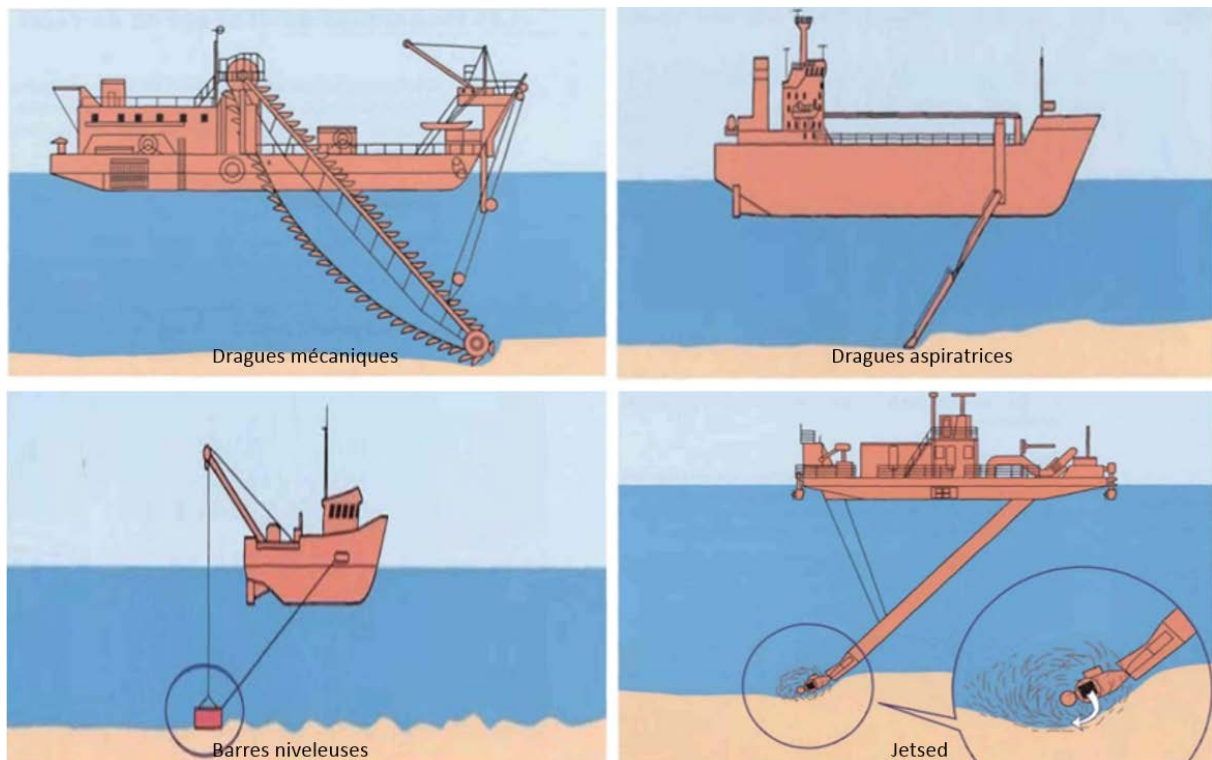


Figure 1.9: Différentes techniques de dragage de sédiments marins [60]

1.2.4 Gestion des sédiments de dragage

1.2.4.1 Règlementations

La prise de conscience de l'impact environnemental des opérations de dragage au niveau international a notamment progressé à travers la convention OSPAR, le Protocole de Londres et la Convention de Barcelone qui ont constitué des instruments juridiques organisant le dragage et la gestion des sédiments. L'objectif commun de ces conventions était la limitation d'immersion de toute substance en mer, sous réserve de démontrer que cette dernière n'est pas dangereuse pour le milieu marin. Le potentiel polluant des sédiments doit être comparé à des valeurs seuils de polluants organiques et inorganiques, permettant de classer les sédiments en fonction du risque sur le milieu.

En France, la classification et l'utilisation des sédiments marins ou estuariens en milieu naturel sont régies par l'arrêté interministériel français du 14 juin 2000. Cet arrêté précise deux seuils (N1 et N2) pour les teneurs chimiques (actuellement métaux et PCB), qui ont été établis par la France dans le cadre de la convention OSPAR. Le groupe d'étude GEODE a

proposé des valeurs guides de teneurs limites en polluants à ne pas dépasser pour l'immersion en mer des sédiments dragués (exprimées en mg/kg de sédiment sec dans les sédiments prélevés).

Le niveau 1 (N1), au-dessous duquel les opérations de dragage et d'immersion seraient autorisées sans autre étude: l'impact potentiel est jugé neutre ou négligeable, les valeurs observées se révélant comparables aux « bruits de fond » environnementaux. Le niveau 2 (N2), au-dessus duquel les opérations d'immersion sont susceptibles d'être interdites sous réserve que cette interdiction soit, la solution de gestion, la moins dommageable pour l'environnement. Une investigation complémentaire est généralement nécessaire car des indices peuvent laisser présager un impact potentiel de l'opération. Une étude d'impact approfondie est alors jugée indispensable.

En 2009, un engagement du Grenelle de la mer interdisait le « *rejet en mer de boues de dragage polluées via la mise en place d'une filière de traitement de boue et de récupération des macro-déchets associés* » et à « *faire évoluer les pratiques d'entretien des estuaires, espaces portuaires et chenaux d'accès et les modalités de gestion des sédiments et boues de dragage* ».

Quel que soit leur degré de pollution, les sédiments sont considérés comme étant des déchets selon le décret no 2002-540 du 18 avril 2002. Les arrêtés ministériels du 12/12/14 relatif aux installations de stockage de déchets inertes, et du 15/02/16 relatif aux installations de stockage de déchets non dangereux permettent de classer alors les sédiments selon leur caractère inerte et non dangereux ou dangereux. Ces arrêtés définissent des valeurs de seuils réglementaires des contaminants minéraux et organiques analysés sur lixiviats et sur contenus solides des déchets, régissant ainsi l'admission de ces déchets dans les installations de stockage.

Malgré les cadres réglementaires entourant le dragage, un grand travail est nécessaire afin de minimiser les risques de contamination et d'assurer une gestion de sédiments économiquement viable.

1.2.4.2 Destinations des matériaux de dragage

Selon leurs propriétés physico-chimiques et leurs niveaux de contamination, les sédiments dragués peuvent être déposés à terre ou en mer, soumis à des traitements spécifiques de décontamination ou non (Figure 1.10) [61].

Pour des volumes limités de sédiments, le dépôt à terre dans des bennes ou bien dans des chambres spécifiques qui permettent leur consolidation et facilitent par exemple la réalisation de terre-pleins portuaires sont des solutions pratiques. Cependant, les sédiments dragués

par aspiration sont rejetés normalement en mer, en surface ou en profondeur. Les principales options de gestion des matériaux en fonction de leur contamination sont présentées dans la Figure 1.10. Bien évidemment, il n'existe pas de méthode universelle applicable dans tous les cas.

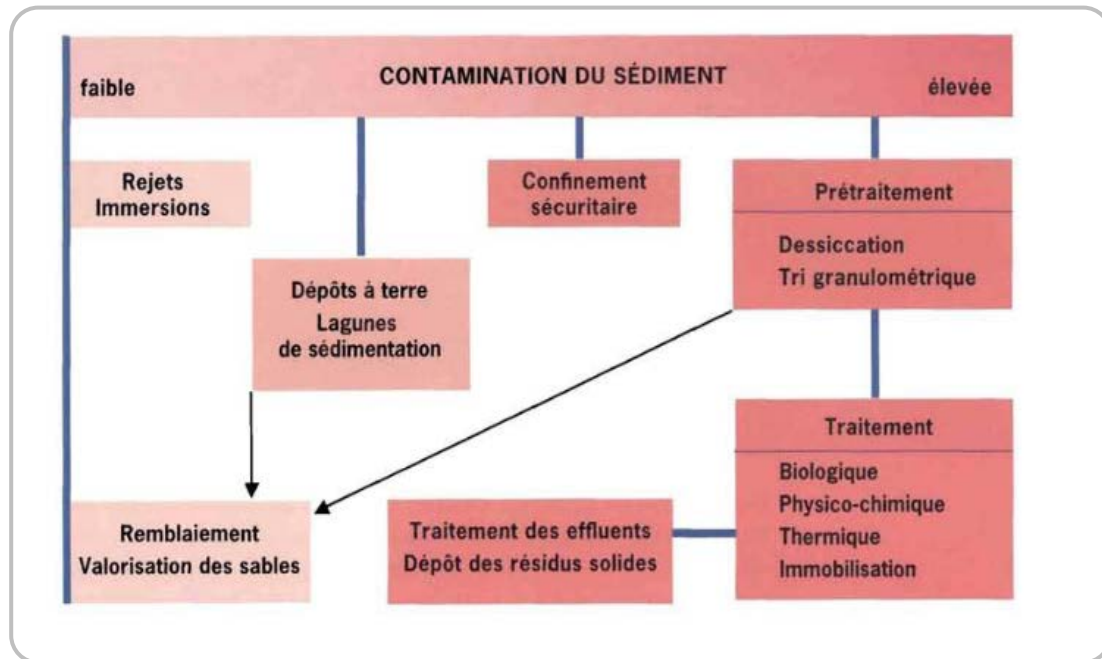


Figure 1.10: Destination des sédiments dragués [60]

a) Immersions en mer

Dans la plupart des cas, les sédiments dragués sont immergés en mer, mais les coûts, et une réglementation de plus en plus contraignante liée à la protection de l'environnement marin contre les risques écologiques potentiels des immersions tendent à privilégier les dépôts terrestres [60].

b) Dépôt à terre / lagunage

Les dépôts à terre consistent à déposer les sédiments par pompage dans des bassins creusés à terre, étanches vis-à-vis des nappes phréatiques. Suite à la dessiccation naturelle des sédiments et à des réactions d'oxydation, une microflore adaptée aux matières organiques se développe [60].

Il existe aussi des méthodes de confinement plus complexes, on peut citer le dépôt des déblais dans des enceintes complètement étanches par rapport à l'environnement extérieur où les sédiments subissent une sorte de décantation selon la granulométrie et se divisent entre structure fine et structure sableuse. Bien qu'elles permettent de maîtriser la

contamination des sédiments et la possibilité de valorisation ultérieure, ces méthodes nécessitent d'importantes surfaces disponibles à proximité des sites de dragage, et peuvent causer la contamination potentielle des eaux souterraines, des eaux de surface, des chaînes alimentaires terrestres, et même causer des odeurs désagréables.

c) Remblaiement et construction d'îles artificielles

Les sédiments peuvent servir pour la réalisation de remblais afin de reconstituer des plages, des terres ou de créer des îles artificielles (L'île de Bilho (estuaire de la Loire)) [60]. Cette situation provient du dépôt de millions de tonnes de sable à cet endroit, à la suite du dragage du port de Donges à la fin des années 1970. L'îlot est désormais en partie recouvert de végétation et abrite de nombreuses espèces animales.

d) Confinement sous-marin sécuritaire

C'est le fait de déposer les sédiments au fonds marins et les couvrir par une couche de sable épaisse d'environ 1 mètre, afin de les isoler de la colonne d'eau sus-jacente [60].

e) Traitement des sédiments dragués

C'est le fait de faire subir divers traitements aux sédiments contaminés, ne pouvant être ni déposés à terre ni en mer. Ces traitements sont par exemple les traitements biologiques, physico-chimiques, thermiques ou d'immobilisation. Dans une optique de développement durable et face à l'appauvrissement des ressources naturelles, ces sédiments dragués, une fois traités, peuvent être valorisés dans plusieurs domaines [60].

1.2.4.3 Valorisation des sédiments de dragage

Les opérations de dragage génèrent d'importants volumes de sédiments. En Europe, 100-200 Mm³ de sédiments sont dragués annuellement [62] et en France, plus de 45 Mm³ de sédiments dragués par an. Face à plusieurs facteurs tels que, le coup des opérations de dragage, la gestion de grandes quantités draguées et leur éventuelle contamination, les sédiments pourraient un problème majeur pour l'environnement. Dans une optique de développement durable et face à l'appauvrissement des ressources naturelles, les matériaux dragués peuvent en outre et dans certains cas présenter une ressource à valoriser dans plusieurs domaines.

Traités ou non, il a été démontré que les sédiments peuvent être utilisés comme matière première pour la production de ciment [63–69], ou la production de briques [70,71] parfois après application d'un traitement spécifique tel que le procédé Novosol qui combine

combustion et phosphatation. Les sédiments peuvent servir pour des applications géotechniques [72] comme la confection de sous-couches routières ou le remblayage [73–75]. Le rapport coût/performance peut être contrôlé en ajustant la proportion de ciment et l'ajout d'adjuvants, en fonction de l'utilisation finale. Dans ce cas, l'immobilisation des métaux traces se fait par des processus physiques et chimiques, en réduisant la perméabilité et la porosité des matériaux obtenus. Peu d'études ont été menées sur la substitution du sable par des sédiments dragués dans les mortiers de ciment [76]. Dans le cas d'un procédé de valorisation, les proportions de ciment sont généralement plus élevées que celles des sédiments pour améliorer le comportement mécanique, et des adjuvants peuvent être ajoutés pour améliorer la durabilité ou d'autres paramètres de formulation comme la maniabilité. Dans certaines études, les sédiments avec leur fraction fine ont été utilisés comme agrégats dans des mortiers de ciment pour les applications non structurales [77].

Afin de favoriser la réactivité des sédiments dragués, une calcination peut être effectuée. Ceci permet la transformation des sédiments et donc une amélioration de leur réactivité par une amorphisation des leurs phases constitutives. Des études récentes ont étudié le potentiel de calcination des sédiments marins, à des températures variant entre 400 °C et 1000 °C pour la production ultérieure de matières premières pouvant être valorisés dans plusieurs domaines. Ces études ont montré que l'augmentation de la température de calcination augmente la réactivité des sédiments et augmente les performances mécaniques des matériaux obtenus [78–81]. Les résultats montrent qu'une pouzzolanité marquée est développée à une température de calcination optimale entre 750 °C et 850 °C [78,82].

Cependant, la teneur élevée en matières organiques et/ou en argiles ainsi que la migration de sulfates solubles, qui est souvent associée à une contamination métallique importante, ont posé un grand problème dans la valorisation des sédiments, et par suite dans les propriétés mécaniques et rhéologiques des matériaux cimentaires à base de sédiments [17,27,39]. Ces composés étant généralement contenus dans la fraction la plus fine. Ainsi, un prétraitement de séparation granulométrique peut être appliqué avant réutilisation afin d'améliorer le comportement mécanique final des mortiers, en séparant par exemple la fraction valorisable de la fraction la plus contaminée. D'autres traitements visant à éliminer la matière organique peuvent être aussi appliqués tels qu'un traitement chimique au Peroxyde d'hydrogène [83], ou bien thermique en ayant recours à la calcination [78,84,85]. Dans tous les cas, les sédiments subissent préalablement des traitements afin qu'ils n'influencent pas négativement les performances des matériaux cimentaires obtenus.

Devant cette problématique de valorisation des sédiments, et le besoin d'exploration de

nouveaux moyens valorisation, il est nécessaire de bien connaître les phases constitutives des sédiments. Comme les sédiments seront utilisés dans notre étude en tant que matières premières dans la formation de matériaux alcali-activés, leurs constituants joueront bien évidemment un rôle décisif dans le comportement du matériau final.

1.2.5 Granulométrie des sédiments

La distribution granulométrique renseigne sur la texture du matériau mais également sur les processus de transport responsables de la formation de ces sédiments. Elle reflète la répartition quantitative des éléments solides du sédiment en fonction de la taille des particules, indépendamment de leur nature chimique.

La taille des particules dépend directement du type de milieu environnemental, de l'agent de transport, de la longueur et de la durée du transport, ainsi que des conditions de dépôt, et elle est donc très utile comme indicateur environnemental [86]. La taille des grains est liée à une multitude de facteurs externes agissant à l'échelle locale ou régionale. Par exemple, dans le contexte côtier et marin, la taille des grains est liée à la géométrie du bassin, aux processus côtiers et aux apports sédimentaires provenant de sources terrestres.

Les trois principales fractions qui composent les sédiments et dont la granulométrie est inférieure à 2mm de diamètre sont les fractions sableuses, limoneuses et argileuses [84,87–89].

La proportion de sable, de limon et d'argile dans un sédiment donné donne différentes textures définies en fonction de la quantité relative de chaque fraction (Figure 1.11) [90].

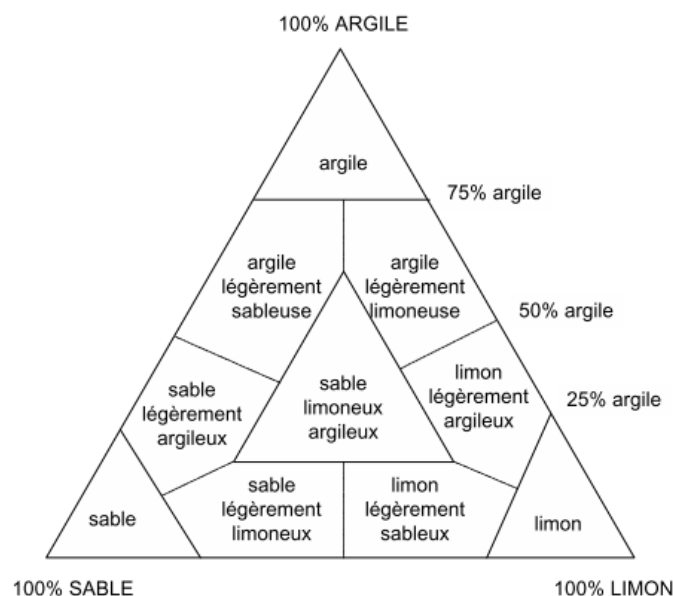


Figure 1.11: Diagramme de la classification des sédiments selon leur texture [90]

Les précédentes études menées avec les sédiments du port de Dunkerque, lieu de prélèvement du sédiment étudié, ont montré qu'ils étaient majoritairement limoneux (Tableau 1.1). Tous les sédiments répertoriés n'ont pas été prélevés au même endroit, ce qui explique la variabilité des résultats.

Tableau 1.1: Classification granulométrique des sédiments portuaires de Dunkerque

Fractions granulaires	Dubois 2006 [73]	Brakni 2008 [91]	Tran 2009 [92]	Wang 2011 [93]	Hamouche 2018 [94]
Fraction argileuse (%) $< 2\mu\text{m}$	5,4	13,3	7	2,3	20
Fraction limoneuse (%) $2\mu\text{m} < < 63\mu\text{m}$	57,8	72,9	74	49,1	56
Fraction sableuse (%) $63\mu\text{m} <$	36,8	13,8	19	48,6	24

Dans tous les cas, ce sont les fractions fines, et en particulier les argiles, qui sont responsables de la cohésion des sédiments [87].

1.2.6 Composition des sédiments

Les sédiments sont composés de trois constituants principaux : la phase inorganique, la phase organique et l'eau [95]. Chacune de ces phases est formée en elle-même de différents constituants (Figure 1.12), qui seront précisés dans la suite de l'étude. La proportion de ces constituants dépend de l'origine des sédiments, de leur nature et de la région du dépôt des sédiments.

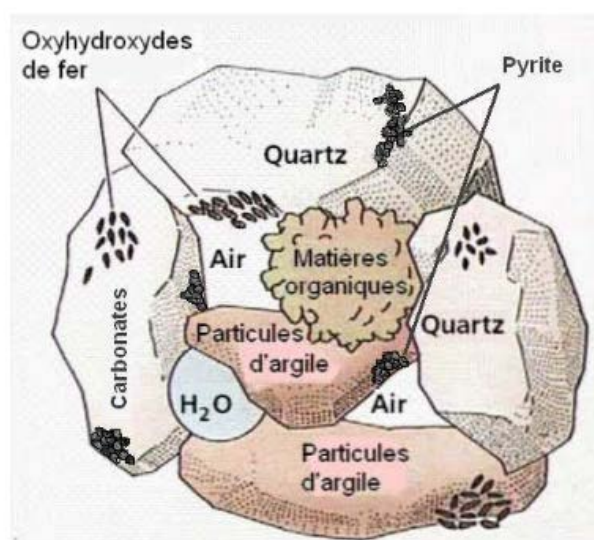


Figure 1.12: Représentation schématisée des différentes fractions constitutives d'un sédiment [89,96]

1.2.6.1 La phase inorganique

a) Les oxydes, oxy-hydroxydes et les hydroxydes

Les oxydes, oxy-hydroxydes et les hydroxydes les plus communs dans les sols et les sédiments sont ceux de la famille du fer, de l'aluminium et du manganèse. Ils présentent une grande capacité d'adsorption vis-à-vis des contaminants ou des métaux lourds tels que le cuivre, le plomb et le zinc [87,97].

b) Les sulfates/sulfures

Le cycle du soufre (Figure 1.13) dans les sédiments implique des processus réducteurs et oxydants et ces processus jouent souvent un rôle important dans la présence de différentes formes d'éléments soufrés. Ainsi le soufre peut se présenter sous sa forme élémentaire S, sous forme de sulfates SO_4^{2-} et sous forme de sulfures métalliques tel que le FeS et la Pyrite FeS_2 .

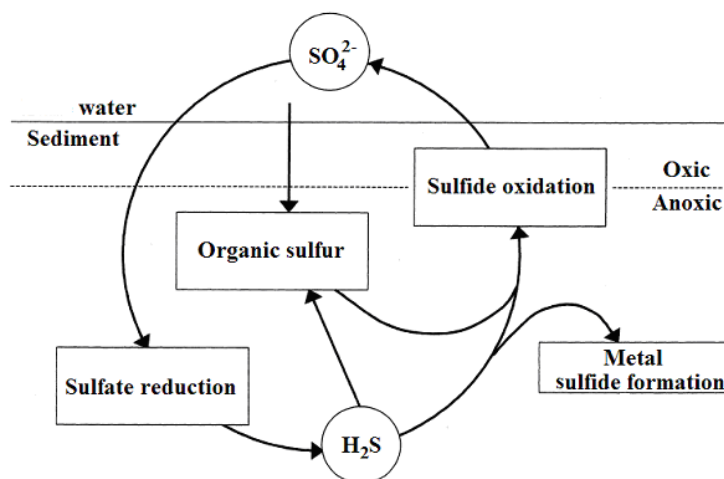


Figure 1.13: Cycle de soufre dans les sédiments [98,99]

Les sulfates, la principale source de soufre à l'interface eau-sédiment sont réduits en sulfure d'hydrogène (H_2S) sous l'action de bactéries dites « sulfato-réductrices », en présence de MO réactive et en l'absence d'oxygène. Ce processus s'effectue lors de la diagenèse précoce des sédiments. Par la suite, le H_2S évolue selon différentes possibilités : soit former des composés organo-soufrés avec la MO, soit réagir avec les métaux présents pour former des sulfures de fer (FeS , Fe_2S_3), de zinc et de plomb [87,89].

c) Les phosphates

Les sédiments agissent comme un piège à phosphore selon les conditions physico-chimiques, le pH et l'état d'oxygénation de la colonne d'eau. Parmi ces composés, les plus

fréquents sont les phosphates de calcium (Apatitiques), qui peuvent précipiter sur des carbonates de calcium ou bien peuvent être inclus dans des matrices de carbonate de calcium ou de silice. Les phosphates d'aluminium tels que la Variscite $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou la Wavellite $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sont aussi communs et se trouvent souvent précipités sur des aluminosilicates ou bien occlus dans des oxydes de fer ou sur la Gibbsite. Les phosphates de fer précipitent sur des oxydes de fer solubles en milieu réducteur ou bien se trouvent occlus dans des oxydes de fer. De même, les phosphates doubles de fer et d'aluminium sont généralement occlus dans les oxydes de fer [100].

d) Les carbonates

Les carbonates présents principalement dans les sédiments sont la Calcite CaCO_3 , la Magnésite MgCO_3 , la Dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, le carbonate de sodium $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ et la Sidérite FeCO_3 [89,101]. Une teneur importante de carbonates influence le pH du milieu et favorise alors l'incorporation des cations métalliques qui viennent ainsi incorporer la structure cristalline des carbonates tels que l'Hydrozincite $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ et la Malachite $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ [101].

e) Les silicates

Les minéraux silicatés sont des minéraux dont le squelette est essentiellement formé par des tétraèdres de silicium et d'oxygène (SiO_4) additionnés d'aluminium, magnésium, fer, calcium, potassium, sodium ou d'autres éléments.

❖ Le Quartz

C'est une espèce minérale du groupe des silicates, sous-groupe des tectosilicates, composé de dioxyde de silicium de formule SiO_2 (silice). Dans le Quartz, les atomes d'oxygène sont partagés par tous les tétraèdres de silicate, sans qu'aucun ion métallique ne sépare les tétraèdres de silicate. Ainsi, le Quartz (le minéral le plus commun dans les sols et les sédiments en raison de son abondance naturelle dans les roches) est généralement sous forme de grains plus ou moins grossiers et possède une grande macroporosité [102].

❖ Les minéraux argileux

- *Structure:* Ces minéraux proviennent de l'altération des roches. Ce sont des phyllosilicates dont les feuillets sont constitués de couches d'octaèdres d' $\text{Al}(\text{OH})_6$ et de couches de tétraèdres SiO_4 reliées par des atomes d'oxygène mis en commun. Cependant, la composition varie souvent en raison de substitutions atomiques dans

la structure. La pondération permet de remplacer Si^{4+} , Al^{3+} et Mg^{2+} par des cations ayant des rayons ioniques comparables. Par conséquent, le Si^{4+} peut être aussi remplacé par le Al^{3+} sans modifier la structure de base du cristal. De plus, des cations tels que Fe^{2+} et Zn^{2+} peuvent remplacer Al^{3+} et Mg^{2+} dans la couche octaédrique. Le processus de remplacement d'un cation structural par un autre de taille similaire est appelé substitution isomorphe. Ce remplacement représente la principale source de charges négatives et positives dans les minéraux argileux. Par exemple, la substitution d'un Al^{3+} à un Si^{4+} dans le tétraèdre se traduit par un gain d'une charge négative.

- *Familles*: Les argiles peuvent être classés selon le nombre de couches tétraédriques composant le feuillet élémentaire en trois grandes familles structurales (Figure 1.14).

La famille 1:1 ou TO contenant une couche tétraédrique et une couche octaédrique dans son unité structurale de base. Ce type de minéraux est représenté par le kaolin, avec la formule générale $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Les feuillets sont maintenus ensemble par des liaisons hydrogènes, ce qui limite l'expansion et limite la zone réactive aux surfaces externes. La substitution isomorphe pour Si^{4+} et Al^{3+} dans ce minéral est négligeable. Ainsi, ces minéraux présentent une faible capacité d'adsorption des cations.

La famille 2:1 ou TOT est basée sur un assemblage de deux couches tétraédriques et une couche octaédrique. Cette famille englobe 2 sous-groupes dont la structure dépend de l'état d'hydratation des feuillets, ce qui peut faire varier la distance interfoliaire. L'Illite est une représentation typique de minéraux de type 2:1 électriquement neutres dans lesquels les couches adjacentes sont reliées entre elles par des liaisons van der Waals avec des substitutions compensées électriquement par des ions potassium en position interfoliaire. Tandis que la Smectite est un modèle d'argile où les unités structurales sont séparées par des couches de cations hydratés (Ca^{2+} ou Na^+). Ces cations sont présents pour équilibrer la structure négativement chargée qui résulte des substitutions internes d'ions trivalents de la silice dans le feuillet tétraédrique et surtout des variations de la teneur en ions trivalents et divalents dans la feuille octaédrique [103].

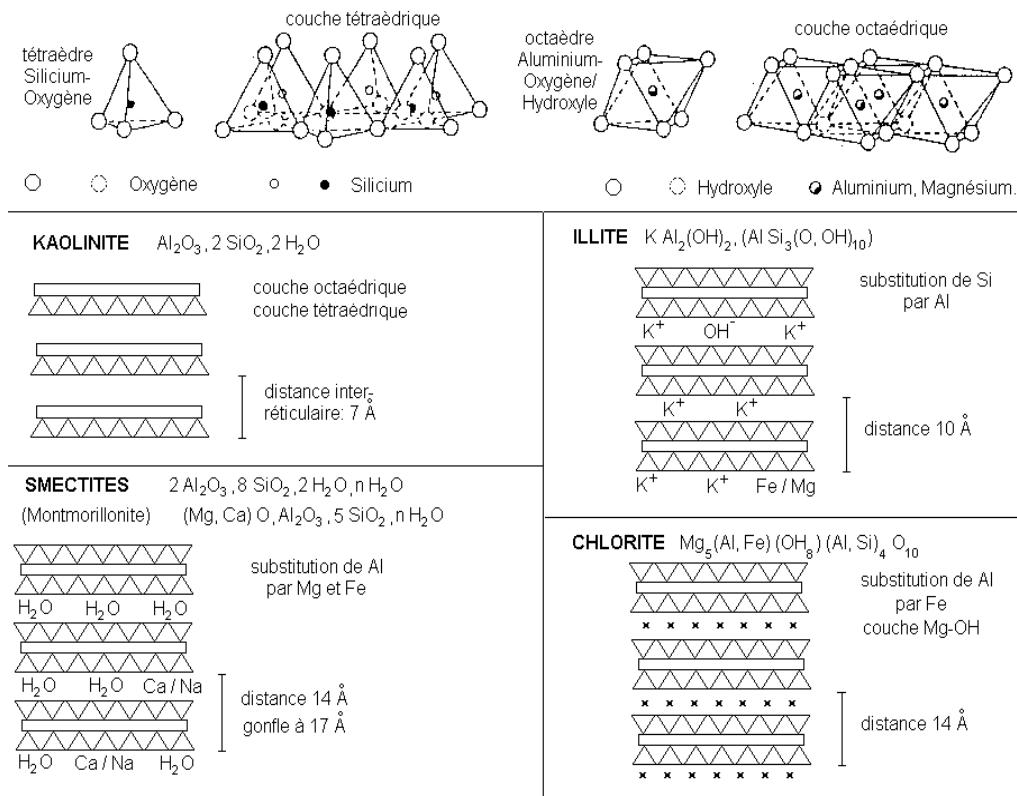


Figure 1.14: Représentation des structures argileuses [90]

La famille 2:1:1 ou TOT:O est un groupe de minéraux qui présente une structure de couche basique 2:1, mais avec une couche intercalaire de type Brucite ou Gibbsite de formule typique $(\text{MgFeAl})(\text{OH})_3$, qui forme un arrangement structural 2:1:1 ou TOT:O comme la chlorite. Les substitutions isomorphes à l'intérieur du feuillet d'hydroxyde créent une charge positive nette qui équilibre la charge négative provenant des couches 2:1. Comme il n'existe pas d'adsorption d'eau dans l'espace interfoliaire, les chlorites sont donc considérés comme des argiles non gonflantes [104].

- **Rôle :** Les minéraux argileux jouent un rôle important dans la texture et les caractéristiques physiques et chimiques des sédiments, leur conférant plasticité, imperméabilité mais aussi des capacités de sorption et d'échange ionique. La texture des argiles ne dépend pas seulement de la taille des particules, mais aussi de la façon dont ils sont liés, de leur orientation dans l'espace et de leur compactage [102].
- **Interactions avec les polluants :** Les minéraux argileux ont à leur surface des sites chargés négativement qui peuvent adsorber et retenir les polluants. Cette rétention peut se faire par adsorption ou par échange cationique et elle dépend à la fois du

type de l'argile et de la nature du polluant [105]. Ceci est aussi dû à leur structure en feuillets ou leur petite taille qui leur confère une forte réactivité chimique et physique et une importante surface de contact.

❖ Les feldspaths

Ce sont aluminosilicates appartenant au groupe des tectosilicates. Il existe de nombreux feldspaths, dont les principaux sont l'Orthose ou la Microcline KAlSi_3O_8 , l'Albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ et l'Anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

1.2.6.2 La phase organique

La matière organique (MO) dans les sols et les sédiments est la fraction qui se compose de tissus végétaux ou animaux à divers stades de décomposition.

a) Origine

Les principales sources de la matière organique dans les sédiments marins sont soit autochtones et provenant de la dégradation du plancton marin et des organismes vivants à squelette carbonaté ou soit allochtones et issue de la désintégration et de l'érosion des différentes formations géologiques dans des environnements subaériens, puis transportés par ruissellement et dépôt atmosphérique dans le domaine marin [106–109].

b) Structure

La matière organique est riche en atomes de carbone, hydrogène, oxygène et azote. Il peut aussi exister d'autres éléments liés comme le soufre et le phosphore. Les formes organiques du soufre sont généralement divisées en deux groupes : les esters sulfatés et les composés soufrés liés au carbone. Le phosphore peut être aussi présent sous forme organique dans l'eau interstitielle du sédiment [100,110].

La MO peut varier en taille et en complexité, allant de simples monomères ou acides organiques à des mélanges de biopolymères complexes regroupés sous forme de débris cellulaires ce qui la rend hétérogène et lui donne des propriétés chimiques et physiques très diverses [106]. Cette hétérogénéité est due aussi aux différents processus de décomposition auxquels la MO est soumise [111], créant ainsi un équilibre entre les phénomènes d'accumulation et de dégradation. Suite aux différents processus de dégradations et selon le degré de décomposition, différents types de MO sont aussi formés. D'abord, la MO fraîche provenant d'une minéralisation primaire de la MO vivante (débris végétaux et animaux) servant de substrat énergétique pour les autres organismes vivants. Ensuite vient la MO transitoire qui est une étape intermédiaire entre la MO fraîche et la MO humique. Cette

dernière occupe grâce à sa liaison avec les argiles (complexe argilo-humique), des fonctions importantes telles que la résistance aux perturbations externes, le contrôle de la rétention et l'infiltration de l'eau et de l'air et favorise la Capacité d'Echange de Cations (CEC). Une partie de l'humus peut être aussi dégradée donnant la minéralisation secondaire.

c) Classification

Par conséquent, la MO est divisée en deux parties : les substances non humiques qui constituent les produits intermédiaires obtenus suite à la dégradation partielle de tissus végétaux et animaux. Les substances non humiques sont composés d'enzymes, d'acides organiques, de polysaccharides, de glucides, de protéines, de lignines, de lipides, de pigments, de résines et de tannins.

L'autre partie de la MO est la matière humique formée par l'humification chimique et biologique de la matière végétale et animale et par l'activité biologique des micro-organismes, et représente la majeure partie de la matière organique du sol [112]. Les substances humiques sont un assemblage complexe de groupes fonctionnels organiques, considérés comme ayant un squelette aromatique avec de nombreux substituants aliphatiques. Elles ne présentent pas une structure chimique unique, mais représentent plutôt un groupe de composés organiques ayant des propriétés polyélectrolytiques et une résistance à la dégradation en milieu aquatique. Les substances humiques sont divisées en trois fractions, à savoir l'acide humique AH, l'acide fulvique AF et l'humine HM. L'AH et l'AF présentent des caractéristiques différentes notamment, entre autres, la composition élémentaire, la teneur en groupes fonctionnels, la distribution des tailles hydrodynamiques et les propriétés spectroscopiques [113]. La formule chimique moyenne proposé pour les acides humiques est $C_{10}H_{12}O_5N$ et pour les acides fulviques $C_{12}H_{12}O_9N$ [114]. Les acides humiques sont insolubles à pH acide, tandis que les acides fulviques, également dérivés de substances humiques, sont solubles quel que soit le pH.

d) Facteurs affectant la teneur en MO

La teneur en MO dans les sédiments peut varier de 2 à 90 % de la matière sèche et dépend de la nature minéralogique du milieu et spécialement la teneur en phases argileuses [115]. La MO peut se lier fortement aux argiles et elle est ainsi protégée contre la décomposition. La capacité de cette interaction à protéger la MO dépend des propriétés chimiques du milieu, de la taille et de la minéralogie des particules minérales, mais aussi de la disposition tridimensionnelle et de leur porosité [111]. La croissance végétative dans le milieu peut aussi jouer un rôle en augmentant la teneur en MO dans les sédiments [115].

Les teneurs en matière organique dans les sédiments portuaires de Dunkerque (Tableau 1.2) variables entre 5 à 15% ont un rôle très important dans les interactions moléculaires [94].

Tableau 1.2: Pourcentage en matière organique des sédiments portuaires de Dunkerque

<i>Fractions granulaires</i>	<i>Dubois 2006 [73]</i>	<i>Brakni 2008 [91]</i>	<i>Tran 2009 [92]</i>	<i>Wang 2011 [93]</i>	<i>Hamouche 2018 [94]</i>
% Matière organique 550 °C	15,47	10,6	13,5	7,6	10,55

La MO est un réservoir d'éléments nutritifs et joue un rôle important dans la stabilisation des sols et des sédiments et l'infiltration de l'air et de l'eau et par conséquent influence la rétention d'eau [109]. A part les fonctions physiques qu'assure la matière organique, du point de vue chimique, c'est la principale source de capacité d'échange cationique, et c'est un site de liaison pour les métaux lourds. Par conséquent, elles affectent la mobilité et la disponibilité de nombreux contaminants.

1.2.6.3 L'eau

L'eau dans les sédiments dragués, peut varier de 50 à 300 % selon différents facteurs, tels que la technique de dragage et le lieu de dépôt de sédiments. Elle peut être :

- o libre remplissant les macroporosités des sédiments ;
- o capillaire dans les microporosités ;
- o liée à la surface des grains des sédiments par des forces intermoléculaires qui peut être hygroscopique ou pelliculaire ;
- o de constitution faisant partie de la composition chimique du matériau [75,94].

1.2.7 Les polluants

Les sédiments sont des matrices susceptibles d'interagir avec différents contaminants. Ces interactions régies par les constituants des sédiments dépendent de plusieurs processus physiques, chimiques ou biologiques [90].

1.2.7.1 Les métaux lourds

Les principaux contaminants métalliques retrouvés dans les sédiments sont le plomb, le chrome, le zinc, le cuivre, et le mercure. Ils proviennent majoritairement de l'activité industrielle locale, comme la sidérurgie ou la métallurgie des minerais non ferreux [116,117]. Les métaux lourds présents dans les sédiments sont donc variés et peuvent se présenter sous différentes formes chimiques. Dans les études environnementales, les études par

lixiviation donnent plus d'informations sur la mobilité des métaux traces, ainsi que sur leur disponibilité ou leur toxicité, que leur seule teneur initiale élémentaire [118]. Selon les mécanismes d'accumulation, les métaux peuvent se retrouver dans la fraction échangeable, dans la fraction carbonatée, liés aux oxydes de fer et de manganèse, liés aux matières organiques et sulfures, liés aux silicates ou bien sous formes de déchets métalliques [119]. Dans les sédiments peu pollués, les métaux traces sont principalement liés aux silicates et aux minéraux formant des espèces relativement immobiles, tandis que dans les sédiments pollués, les métaux traces sont généralement plus mobiles et liés à d'autres phases [118]. Les propriétés physiques et chimiques de l'environnement : pH, potentiel redox, teneur en matière organique, en sulfures, en argile et en eau modifient leur spéciation et donc leur mobilité.

1.2.7.2 Les polluants organiques

Outre la MO naturelle du milieu, différents polluants organiques peuvent être aussi présents dans les sédiments en raison des activités industrielles humaines, tels que les HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques), les PCB (polychlorobiphényles) et les TBT (tributylétains) [116].

a) HAP

Ce sont une sous-famille des hydrocarbures aromatiques dont la structure comprend au moins deux cycles aromatiques condensés. Ils sont présents spécialement dans les sédiments proches des zones industrielles et des plates-formes pétrolières [90].

b) PCB

Ce sont des composés aromatiques organochlorés. Les PCB ne présentent pas de caractère de toxicité aiguë. Par contre, l'exposition chronique à de faibles doses peut être à l'origine de divers dysfonctionnements observés chez les animaux [60]. Ces composés sont utilisés dans les industries plasturgiques et électriques [90].

c) TBT

Le TBT est un composé organostannique utilisé comme matière active des peintures antisalissures sur des coques de bateaux est connu pour ses effets néfastes sur les coquillages et les gastéropodes même à des concentrations extrêmement faibles [60].

1.2.8 Interaction minérale organique

Les argiles et les substances humiques se trouvent le plus souvent dans les sédiments sous

forme de complexes argilo-humiques. L'organisation de ces complexes est basée sur l'hypothèse de la présence d'un noyau argileux entouré par les composés organiques répartis en couches selon leurs natures (l'humine proche de l'argile, puis les acides humiques, puis les molécules à caractère aliphatique tels que les acides fulviques, les polysaccharides et les protéines), qui va donc permettre de créer des liens entre les particules minérales [94,120]. L'association organo-minérale peut se faire selon trois mécanismes différents : l'adsorption, l'intercalation dans les espaces intercouches des argiles gonflables et l'occlusion dans les matrices minérales [121]. Les deux structures chargées négativement (MO et argile) sont étroitement liées par l'intermédiaire de ponts cationiques tel que le calcium qui a une action stabilisatrice [122]. Il s'intercale entre l'humus et les feuillets des argiles, formant des ponts calciques très résistants. Le magnésium forme lui aussi des ponts cationiques mais avec une action de resserrement de la structure. Des ponts constitués d'hydroxydes de fer peuvent également se mettre en place, mais ils sont moins solides que les ponts calciques.

Les substances humiques interagissent également avec les ions présents dans l'environnement. En raison de leur grande taille hydrodynamique et de leurs propriétés d'interaction avec les ions métalliques, ils apparaissent dans l'eau naturelle sous forme de colloïdes humiques chargés d'ions métalliques.

Pour ces raisons, les substances humiques jouent un rôle crucial dans le comportement géochimique des polluants organiques non polaires et des ions de métaux lourds [123].

Rappelons que dans cette étude, les sédiments et le GGBFS seront les matières premières utilisées pour les formulations de matériaux alcali-activés. Par conséquent, les interactions minérales organiques présentées dans cette partie, pourront éventuellement interférer sur la formation de produits secondaires durant l'activation alcaline. Ce potentiel effet sera discuté dans la partie suivante en se basant sur la littérature considérant l'incorporation des sédiments dans des systèmes alcali-activés.

1.3 Interaction matériaux alcali-activés et sédiments

La présentation des propriétés des sédiments a montré qu'ils peuvent être considérés comme de potentielles sources aluminosilicatées à évaluer dans les activations alcalines [78,80,81,124].

Il a été prouvé que les sédiments ont le potentiel d'être utilisés comme matières premières pour la synthèse de géopolymères après traitement thermique [78,80]. La température de calcination varie de 400 à 750 °C. L'augmentation de la température de calcination des sédiments conduit à une augmentation de la mobilité de l'Al et du Si. Ceci a conduit à un système plus réactif et par conséquent à une meilleure géopolymérisation [78,80].

Les sédiments calcinés ont été valorisés en tant que précurseurs pour la réalisation de géopolymères ou de liants activés aux alcalins [62,78,125]. Ils ont été activés par des aluminates ou des hydroxydes alcalins, mais des performances mécaniques modérées ont été observées [78,81,125]. L'idée de combiner les sédiments avec d'autres précurseurs aluminosilicatés comme les cendres volantes, semble intéressante pour améliorer les performances mécaniques des matériaux [76]. De même, l'activation alcaline d'un mélange de sédiments calcinés et de GGBFS donne des liants ayant de bonnes propriétés mécaniques [80].

Ces résultats préliminaires pourraient servir de point de départ à d'autres études sur les utilisations potentielles des sédiments dans les matrices activées par les alcalins. Les études se limitent à l'utilisation de sédiments calcinés, mais il y a un manque de publications scientifiques détaillées qui utilisent des sédiments non calcinés dans leurs formulations. Ceci est dû à la faible réactivité des matériaux non calcinés dans l'activation alcaline [126,127], et à la présence de différentes phases constitutives des sédiments comme la matière organique qui peut constituer un élément perturbateur de la prise des matériaux alcali-activés.

Afin de mieux comprendre comment les différents composants des sédiments interfèrent dans la réaction d'activation, nous allons mettre en place dans la dernière partie du travail différents traitements sur les sédiments bruts, de manière à éliminer sélectivement ces composés puis de comparer les réactivités des formulations GGBFS + sédiments traités avec les formulations GGBFS + Sédiments bruts. Le suivi des performances mécaniques, rhéologiques et les caractérisations des matériaux devraient permettre de bien préciser les phases qui contribuent à perturber l'activation alcaline du GGBFS. Par conséquent, la partie suivante de la bibliographie va mettre en valeur différentes méthodes de séparation des composants des sédiments.

1.4 Protocoles de séparation des constituants des sédiments

La plupart des méthodes d'extraction, de séparation ou de quantification des différents composants ont été pensées initialement pour étudier les sols naturels, mais ces méthodes peuvent également être appliquées aussi aux sédiments puisqu'au regard des caractéristiques des sédiments, ils sont comparables à des sols naturels de type limoneux.

1.4.1 Séparation granulométrique

Diverses méthodes de séparation des différentes fractions granulométriques peuvent être utilisées comme la décantation en bassins, le criblage, l'hydrocyclonage, la coagulation/floculation en s'appuyant sur les tailles granulométriques et la différence de densité des particules [128].

1.4.2 Séparation des phases

Avant de se lancer dans la séparation des phases d'un sédiment, il faudra passer par l'élimination de l'eau qui semble une étape simple mais nécessaire vu que leur teneur en eau influencera la porosité finale des matériaux synthétisés.

1.4.2.1 Elimination de l'eau

L'eau libre peut s'éliminer facilement par simple décantation, et l'eau capillaire et colloïdale par des procédés mécaniques de séparation solide-liquide comme la centrifugation ou la compression mécanique. L'eau intra particulaire et l'eau de constitution peuvent être éliminées par des moyens thermiques. Même si les techniques de déshydratation mécaniques ne sont efficaces que pour éliminer l'eau libre, elles restent privilégiées comparées aux techniques de déshydratation thermique, vu leur faible dépense énergétique [128]. La déshydratation mécanique peut être assistée par d'autres techniques visant à éliminer l'eau qui reste encore piégée, tel que l'application de champs magnétiques, de champs électriques, des ultrasons ou bien des traitements thermiques complémentaires [128].

1.4.2.2 Séparation de la phase organique

La séparation ou l'élimination de la matière organique semble être une étape indispensable dans la compréhension du rôle des composés organiques des sédiments. Diverses teneurs en matière organique ont été incorporées dans des formulations de ciment afin d'étudier leurs effets sur son hydratation. Les résultats ont montré que les composés organiques avaient un effet retard sur la prise du ciment. Le glucose, les acides nucléiques et l'humus

sont les composés les plus réactifs [129]. Il a été montré ultérieurement que le retard est probablement dû à la présence des groupements hydroxyles et carboxyles des composés organiques, influençant la disponibilité des ions calcium libérés pendant l'hydratation qui interagissent avec les composés organiques [130]. D'où l'importance de cette phase de séparation qui permettra de concevoir une activation alcaline du GGBFS et des sédiments sans matière organique et pouvoir préciser son vrai effet sur la réaction.

a) Les méthodes chimiques

La phase organique peut être séparée du reste des autres composants du sédiment par l'intermédiaire de solutions d'extraction. Chaque solution d'extraction peut agir sur un ou plusieurs composants différents de la fraction organique [111].

- o L'eau oxygénée est un réactif généralement utilisé pour quantifier, ou éliminer la MO sans différenciation entre les molécules organiques (NBN 589-207-3) [131]. Suite à l'oxydation complète par le H_2O_2 , les MO sont transformées en eau et en dioxyde de carbone. Par la suite, la différence entre les masses des échantillons avant et après oxydation informe sur la teneur en MO.
- o La quantification de la matière organique peut se faire aussi suite à une réaction d'oxydation avec une solution de dichromate de potassium et d'acide sulfurique. Le dichromate de potassium non réactif est dosé par le sel de Mohr qui est une solution de sulfate d'ammonium et de fer afin de déterminer la teneur en MO ayant réagi (NF P94-055) [132].
- o La teneur en carbone organique total COT peut être déterminée soit par calcul de la différence entre les mesures du carbone total (CT) et du carbone inorganique total (CIT), soit par traitement des sédiments à l'acide et par mesure du CO_2 dégagé (NF EN 13137) [133].
- o Une autre méthode se base sur la détermination de la teneur en carbone organique à partir d'une réaction d'oxydation avec une solution de bichromate de potassium et de l'acide sulfurique à 135 °C (NF ISO 14235) [134]. Le dosage d'ions chrome III en solution permet d'évaluer la teneur en MO.
- o La méthode Walkley-Black qui est basée sur l'oxydation incomplète du carbone présent dans les sédiments par le bichromate de potassium. Le dosage du carbone organique est effectué par la colorimétrie directe des ions Cr^{3+} bleu vert provenant de la réduction des ions Cr^{6+} .

Pour des extractions plus sélectives (Figure 1.15), les acides humiques et acides fulviques

sont extraits par des réactifs alcalins tel que la soude. Cette extraction aboutit à la formation d'une phase insoluble, l'humine, et d'une phase soluble. L'acidification de cette phase soluble forme deux fractions, un précipité brun (acides humiques) et un surnageant soluble (acides fulviques). Les concentrations en carbone organique de chaque fraction sont déterminées par dosage au dichromate de potassium.

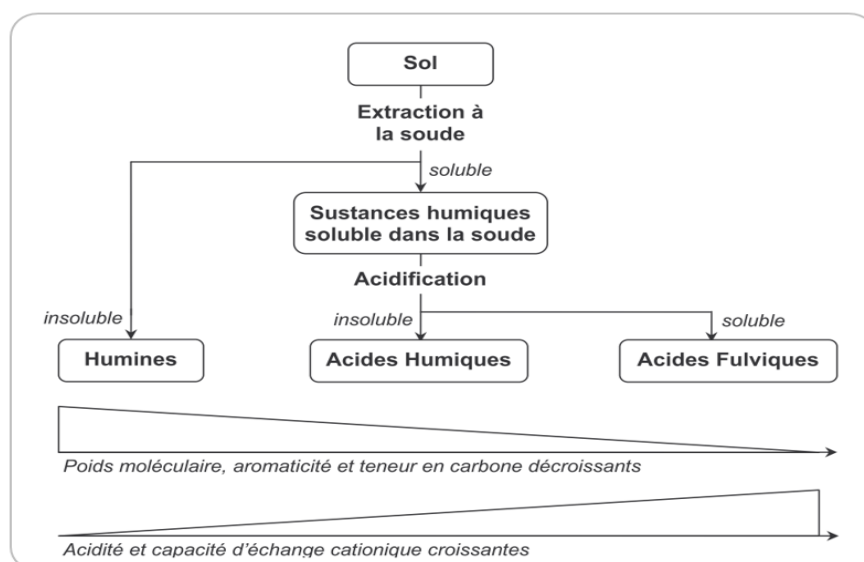


Figure 1.15: Schéma d'extraction des substances humiques du sol [135]

Plusieurs techniques peuvent être utilisées afin d'étudier les substances humiques. Des analyses élémentaires et des caractérisations des groupements fonctionnels par dosage des groupements carboxyliques (COOH), des groupements OH, ou bien par dosage de l'acidité totale (COOH + OH phénolique et/ou énoïque) sont effectués. Ces techniques consistent à mesurer la quantité d'ions H^+ titrables présents dans un échantillon, en utilisant la relation : $pH = -\log(H^+)$ [136]. En ce qui concerne l'acidité carboxylique, les groupements carboxyles réagissent avec l'acétate de calcium et libèrent de l'acide acétique, dosé en retour par une solution de soude. L'acidité phénolique s'obtient par différence entre l'acidité totale et l'acidité carboxylique. L'acidité totale est déterminée par un dosage retour de l'hydroxyde de baryum $Ba(OH)_2$. Les groupements acides réagissent avec un excès de barytine ($BaSO_4$), et l'hydroxyde de baryum restant est dosé par un acide (HCl). Il faut enfin noter les études structurales des acides humiques et fulviques, effectuées par l'intermédiaire de méthodes de dégradation basées sur la réduction des substances humiques avec un amalgame de sodium NaHg ou par oxydation avec des composés à base de $KMnO_4$ [137].

b) Les méthodes thermiques

Ces méthodes sont utilisées dans le but de quantifier la teneur en MO dans les sols ou les sédiments. Les températures de calcination varient de 440 °C à 550 °C [94].

- o Une première norme pour les sols (XP P94-047) [138] précise le traitement thermique d'un échantillon de sol broyé et sec, à 450 °C pendant 3 h. La MO est éliminée et on a un dégagement de CO₂ et de H₂O.
- o Une autre norme pour les déchets, les boues et les sédiments (NF EN 15169) [139] fixe la calcination à 550 ± 25 °C.
Pour les 2 normes, la teneur en MO pondérale est déterminée par différence de masse finale et initiale.
- o La perte au feu des déchets et sols organiques (ASTM D2974) [140] est précisée par 2 méthodes de calcination l'une à 440 °C et l'autre à 750 °C jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement réduit en cendres (pas de changement de masse qui se produit après une nouvelle période de chauffage).
- o La teneur en carbone organique total COT peut être aussi déterminée par combustion sèche (NF EN 15936) [141], par calcination au-delà de 1000 °C. Le carbone organique et inorganique sont décomposés et suite à la mesure du carbone organique total, et l'application d'un facteur de 1,724 (facteur de VAN BEMMELEN) à la teneur en carbone organique, on peut évaluer un pourcentage massique de la MO.
- o Le dosage en carbone organique et carbone total après combustion sèche (NF ISO 10694) [142] par calcination à une température minimale de 900 °C en présence d'oxygène peut nous informer sur la teneur en MO. Le CO₂ dégagé est mesuré par titrimétrie. La teneur en carbone organique est déterminée à partir de cette dernière valeur après correction du carbone inorganique présent dans l'échantillon. Si ce dernier est éliminé au préalable, le dosage du carbone organique est réalisé directement.

1.4.2.3 Extraction des métaux lourds

Les métaux lourds peuvent avoir un effet sur l'activation alcaline via leur possible interaction avec différentes phases organiques ou minérales. Plusieurs procédés d'extraction des métaux lourds ont été développés et modifiés. A cet égard, deux types d'extraction sont considérés: l'extraction simple et l'extraction séquentielle. Les extractions simples sont généralement choisies pour évaluer un mécanisme particulier alors qu'une séparation plus spécifique est appliquée en utilisant l'extraction séquentielle. Les essais d'extraction, soit dans les sols, soit dans les sédiments, sont toujours limités à un groupe réduit d'éléments

[118]. Les résultats obtenus en déterminant les éléments extractibles dépendent de la procédure d'extraction appliquée. Les fractions obtenues suite à l'extraction séquentielle sont la fraction échangeable, les carbonates, les oxydes hydratés de Fe et de Mn, les matières organiques et les sulfures et les fractions résiduelles.

a) La fraction soluble dans l'eau

Cette fraction peut être obtenue de deux façons, soit par prélèvement d'une solution interstitielle de sédiments au moyen d'une filtration in situ, de tubes ou de sacs de dialyse, soit par une procédure de lixiviation au laboratoire.

b) La fraction échangeable

Pour éliminer la fraction échangeable, des sels d'acides ou de bases comme le chlorure de magnésium $MgCl_2$ ou le nitrate de sodium $NaNO_3$ non tamponnés à pH 7 sont utilisés pour éviter la précipitation des phases de type oxy-hydroxyde.

c) La fraction liée aux carbonates

Cette fraction est extraite généralement par un acide faible tel que l'acide acétique HOAc ou une solution tampon acide acétique-acétate de sodium HOAc/NaOAc à pH 5. Ces réactifs ne sont pas capables d'attaquer la totalité des carbonates, comme par exemple la dolomite, ni d'attaquer sélectivement le carbonate car ils éliminent également les métaux traces partiellement liés à la phase organique.

d) La fraction liée aux oxydes de Fer et de Manganèse

En ce qui concerne la fraction liée aux oxydes de fer ou de manganèse, elle est extraite par des solutions réductrices comme l'hydroxylamine NH_2OH en solution acide qui est l'agent réducteur le plus largement utilisé ou bien l'oxalate d'ammonium $C_2H_8N_2O_4$. Mais les solutions d'extraction réductrices ne sont pas sélectives puisqu'elles peuvent attaquer aussi les silicates riches en Fer.

e) La fraction liée à la MO

Pour la fraction liée à la matière organique, les réactifs oxydants détruisent la matière organique et oxydent également les sulfures en sulfates. Les extractants les plus utilisés sont le H_2O_2 et le NaOCl. Le peroxyde d'hydrogène semble être plus efficace s'il est utilisé après l'étape d'extraction des oxydes.

Les extractions chimiques ne sont pas sélectives et sont influencées par les conditions expérimentales, elles conduisent ainsi à un manque de reproductibilité dans l'application de chacune des étapes. Les fractions labiles pourraient être transformées au cours de la préparation des échantillons et des problèmes analytiques dus à des faibles teneurs en métaux peuvent apparaître. Ce qui fait que les procédures doivent être optimisées et validées pour différents types de sols ou de sédiments [118].

Le schéma d'extraction le plus utilisé est celui proposé par Tessier [118,143], mais il a été modifié ultérieurement par plusieurs auteurs selon le type de sols ou de sédiments qu'ils étudient.

En plus des méthodes chimiques utilisées pour la séparation des différentes fractions, des méthodes électrocinétiques ont été aussi utilisés pour l'extraction des métaux lourds des sédiments [128,144].

1.4.2.4 Elimination des carbonates

Les carbonates sont des phases majoritaires dans les sédiments. Ils sont souvent utilisés en tant que activateurs dans les réactions alcalines [52,145–147]. En même temps, certaines publications ont mis en évidence l'effet négatif des ions bicarbonates sur l'évolution des performances mécaniques dans les premiers stades de la réaction dues à la formation de carbonates de calcium [50]. Cependant, à des âges avancés, les C-A-S-H se développent, ce qui favorise le durcissement de la pâte et l'amélioration des résistances [1]. Par conséquent, il est indispensable de les éliminer et de tester leurs effets sur l'activation alcaline du GGBFS dans notre étude.

L'extraction des carbonates peut être réalisée par une attaque à l'acide faible ou fort selon le cas, et elle peut aussi faire partie d'une extraction séquentielle. Les carbonates sont généralement dissous dans les acides tel que l'acide acétique ou une solution tampon acide acétique-acétate de sodium à pH 5 [118,143,148]. Ces réactifs ne sont pas totalement efficaces ni sélectifs puisqu'ils peuvent ne pas attaquer tous les carbonates, comme par exemple les carbonates dolomitiques, et en même temps ils peuvent attaquer aussi d'autres phases organiques [118]. La dissolution des carbonates et spécialement la Calcite peut être assurée généralement par des réactifs acides plus forts. L'acide nitrique, l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique sont susceptibles de provoquer de notables dissolutions de calcaire [149,150]. Certains acides organiques peuvent aussi causer la dissolution du calcaire dans les sols [149].

La présentation de ces différentes méthodes de séparation de phases, nous aidera dans la dernière partie de notre étude pour choisir le protocole le plus approprié pour l'élimination des constituants des sédiments. La comparaison des formulations de GGBFS alcali-activés avec sédiments traités et non traités permettra la précision des phases qui influencent l'activation alcaline.

Conclusions

Cet état de l'art a montré que les études incorporant des sédiments non-calcinés dans une matrice alcali-activée ne sont pas nombreuses. Ceci met en valeur la caractéristique de notre étude qui sera la valorisation des sédiments non calcinés dans les activations alcalines pour des applications industrielles. Derrière le terme de sédiment, il est surtout important de bien connaître la réactivité des différentes phases composant le sédiment. Avec l'énumération des différentes méthodes de séparation ou de traitement présentés, nous pourrons les adapter à notre sédiment, afin d'apporter des éléments de réponse à cette problématique complexe.

2 Méthodologie, matériaux et matériels

Ce chapitre présente en premier lieu la méthodologie de travail qui va être suivie dans la suite de la thèse. Les matériels et méthodes nécessaires à la caractérisation des matières premières (GGBFS et sédiments) seront présentés. Par la suite, le protocole de préparation des matériaux alcali-activés ainsi que les tests permettant de les caractériser seront expliqués. La partie suivante va se porter sur les différents traitements appliqués aux sédiments dans le but d'éliminer leurs phases constitutives. La dernière partie de ce chapitre décrira la méthode de synthèse du sédiment modèle qui va représenter les sédiments réels.

2.1 Objectif et méthodologie de travail

L'objectif du travail est de valoriser les sédiments marins dans des matériaux alcali-activés selon une méthodologie reproductible sur le plan industriel pour des applications dans le domaine du Génie Civil. Pour ce faire, une série de tests sera réalisée sur les matières premières (GGBFS et SED), ainsi que sur les matériaux alcali-activés incorporant les sédiments, afin de mieux connaître l'influence des constituants des sédiments sur l'activation alcaline du laitier. Par conséquent, la méthodologie du travail présentée dans la Figure 2.1, va d'une part se concentrer sur des formulations à base de sédiments réels non traités (chapitre 3 et 4), et d'une autre part sur des formulations à base de sédiments traités et d'un sédiment modèle (chapitre 5).

Le chapitre 3 commence alors par une étape de caractérisation du GGBFS et des SED. Ces matériaux sont caractérisés d'un point de vue chimique par des analyses de fluorescence X (FX), des analyses thermogravimétriques (TG) et d'un point de vue minéralogique par diffraction des rayons X (DRX). Les grandeurs physiques sont aussi déterminées. Une caractérisation environnementale est effectuée pour les sédiments, dans le but de quantifier les contaminants qui s'y trouvent et qui peuvent être relargués par lixiviation.

Une fois que les matières premières sont caractérisées, leur activation alcaline par la soude et/ou le silicate de sodium (Géosil) est mise en place. Ce processus permet l'obtention des AAS « Alkali-activated Slag », et des AAS + SED en incorporant des sédiments dans les formulations, à des rapports Eau/Solide de 0,45 et de 0,62. Les formulations dépourvues de sédiments (AAS) sont considérées comme des références. Les propriétés des matériaux obtenus (AAS et AAS + SED) sont déterminées que ce soit de point de vue mécanique à travers les tests de résistances à la compression, ou bien de point de vue rhéologique à travers les tests d'étalement et les temps de prise. La porosité des AAS est aussi estimée.

Le chapitre 4 présente des suivis calorimétriques mis en place pour évaluer la cinétique des réactions alcalines en absence et en présence de sédiments. Les matériaux obtenus sont caractérisés d'un point de vue minéralogique par Diffraction des Rayons X (DRX) et structurale par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) dans le but de comprendre l'influence de l'incorporation des sédiments sur le comportement des AAS.

Méthodologie de travail



Figure 2.1: Méthodologie de travail selon les chapitres

Le chapitre 5 va introduire la partie du travail qui aura pour but, de savoir quelle/s phase/s des sédiments est/sont responsable/s des changements observés dans les AAS. Pour ce faire, trois types de traitements des sédiments sont proposés. Ces traitements ont pour but d'éliminer une ou plusieurs phases des sédiments afin d'estimer laquelle ou lesquelles provoquent les effets observés sur l'activation alcaline du GGBFS. Ces traitements sont la décarbonatation par attaque acide pour éliminer les carbonates, la calcination pour éliminer la matière organique et le lavage pour se débarrasser des sels solubles. Suite à ces traitements, les sédiments sont caractérisés pour s'assurer de leur efficacité. Des matériaux alcali-activés sont préparés en incorporant les sédiments traités (AAS + SED traités). Un nouveau E/S de 0,55 qui garantit un compromis entre de bonnes performances mécaniques et rhéologiques des matériaux est utilisé dans cette nouvelle partie de travail.

Les performances des (AAS + SED traités) sont évaluées et comparées à celles obtenues avec des sédiments non traités (AAS + SED).

Ensuite, des tests calorimétriques sont réalisés pour pouvoir suivre la cinétique de la réaction avec chacun des sédiments traités. La minéralogie a été aussi déterminée à travers la DRX. Enfin, la RMN a permis d'établir une description structurale des atomes de silicium et d'aluminium et plus largement de caractériser les phases secondaires formés dans les

matériaux obtenus. Les résultats de ces analyses tendent à identifier quel ensemble de phases serait à l'origine de la déstabilisation des systèmes alcali-activés.

Enfin, l'autre approche étudiée dans ce travail a été de confectionner un sédiment modèle (SEDMOD), afin de considérer une composition théorique du sédiment, duquel on soustraira une à une les phases constitutives afin d'évaluer son rôle sur l'activation alcaline. Ce SEDMOD est préparé au laboratoire à partir de phases initiales modèles. Des (AAS + SEDMOD) ont été synthétisés, et la cinétique des réactions a été évaluée et comparée avec celle des SEDMOD contenant toutes les phases sauf celle choisie et dont le rôle est à déterminer.

2.2 Matières premières

2.2.1 Laitier granulé de haut fourneau moulu (GGBFS)

Le laitier granulé de haut-fourneau moulu (GGBFS) a été fourni par la société « Ecocem ». Selon la fiche technique issue du fournisseur, le laitier granulé est obtenu par trempe à l'eau du laitier à la sortie des hauts-fourneaux de Fos sur Mer, au moyen de granulateur de nouvelle génération. Le taux de vitrification moyen obtenu est supérieur à 90 %. Le GGBFS est obtenu par séchage et broyage du laitier granulé.

2.2.2 Sédiments marins de dragage

Les échantillons de sédiments marins de dragage ont été prélevés du Grand Port Maritime de Dunkerque (GPMD). Ces sédiments sont issus du dragage suivi par le déversement des sédiments dans les bassins de décantation (lagunes), où leur teneur en eau sera fortement réduite par drainage naturel et par des manipulations mécaniques. Ces processus de séchage partiel peuvent durer entre 8 et 10 mois avant que les sédiments soient récupérés et valorisés dans différents domaines (Figure 2.2).

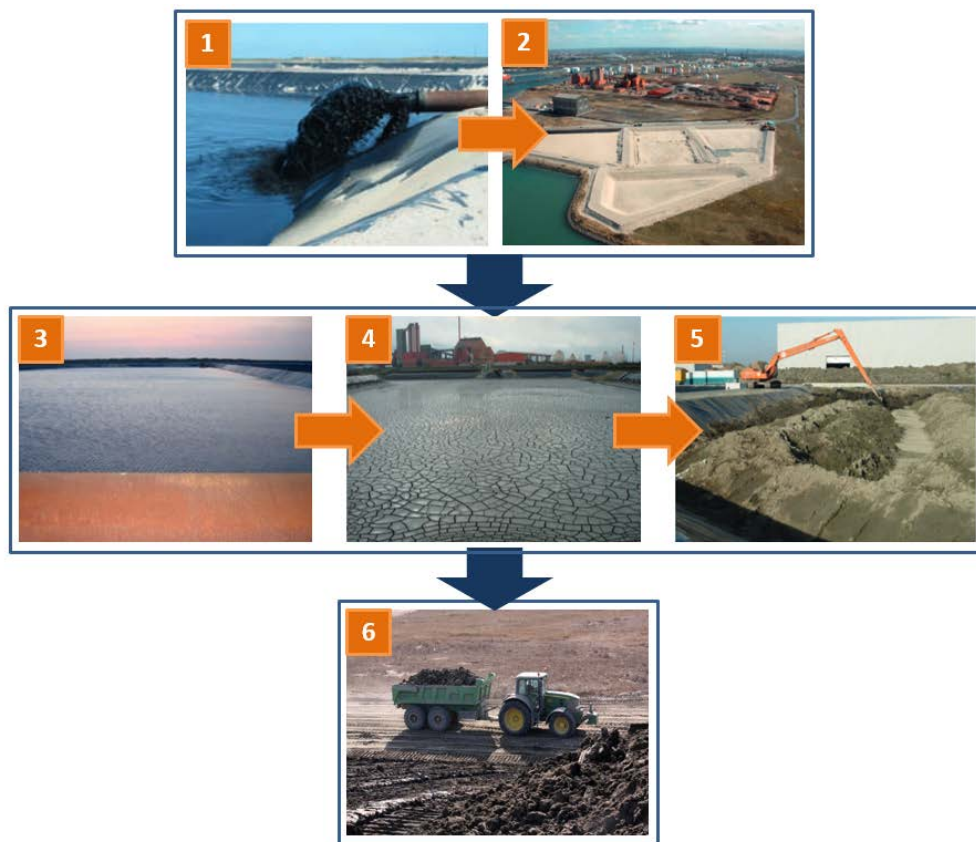


Figure 2.2: Différentes étapes que subissent les sédiments marins de Dunkerque à l'issue du dragage jusqu'à la récupération pour utilisation

Dans le cas de notre étude, uniquement la partie supérieure des sédiments décantés dans les bassins de déshydratation a été récupérée et séchée à l'étuve à 40°C. Ceci fait que la partie majoritaire de nos sédiments est constituée de particules fines.

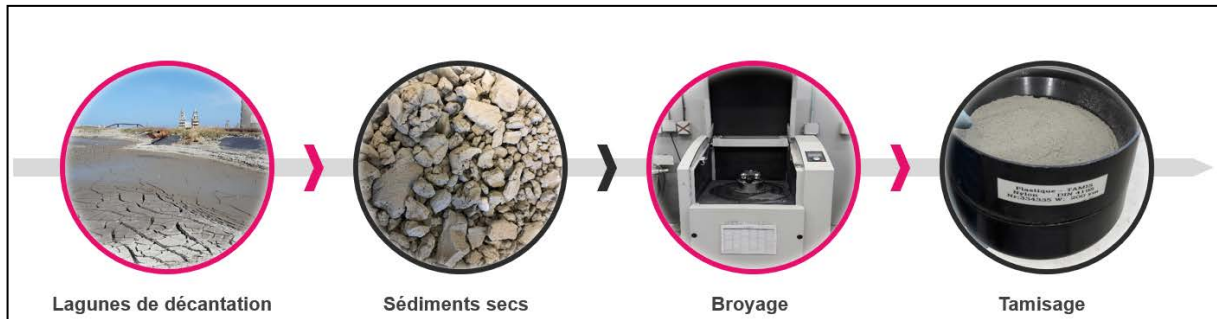


Figure 2.3: Schéma montrant les différentes étapes de préparation des sédiments avant leur utilisation

Le but de l'étude étant de substituer les sédiments au GGBFS, les sédiments bruts sont broyés et tamisés à un diamètre inférieur à 200 μm pour obtenir une poudre fine et homogène ayant une granulométrie proche de celle du GGBFS (Figure 2.3). Ces sédiments seront appelés dans la suite de l'étude SED.

Par conséquent, les deux matières premières GGBFS et SED sont prêtes pour l'activation alcaline.

2.3 Caractérisation des matières premières

Avant de commencer la synthèse du GGBFS alcali-activé (AAS), la caractérisation des matières premières est indispensable. Une série de tests de caractérisation chimique, minéralogique, environnementale et physique est appliquée.

2.3.1 Caractérisation chimique et minéralogique

2.3.1.1 Fluorescence X

La fluorescence X (FX) est utilisée pour la détermination de la composition élémentaire du GGBFS et des sédiments.

L'appareil utilisé est un spectromètre à dispersion de longueur d'onde (WDXRF) S4 Pioneer de chez BRUKER ayant une puissance de 4KW. Ces analyses ont été effectuées sur poudres.

2.3.1.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) sur poudre permet de déterminer les phases cristallines présentes dans les matériaux analysés (GGBFS et SED).

Les analyses sont effectuées par un diffractomètre D8 BRUKER advance, avec un domaine angulaire de $2\theta=30^\circ$ - 60° , un pas de $0,017^\circ 2\theta$ et un temps de mesure d'une seconde par pas. Le tube de rayons X à anode en Cuivre (Cu-K α : $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) est alimenté par une tension de 40 KV et une intensité de 40 mA.

2.3.1.3 Analyse thermogravimétrique

C'est une technique dans laquelle la masse de l'échantillon est suivi en fonction de la température. Les pertes de masse obtenues avec la montée en température résultent de la décomposition (par exemple déshydratation ou décarbonatation) des phases présentes dans nos matières premières, permettant ainsi de les identifier et de les quantifier. Le couplage avec la spectrométrie de masse permet d'identifier les gaz issus des décompositions aidant ainsi à la détermination des phases décomposées.

L'analyseur thermique utilisé est le NETZSCH STA 449 F3 Jupiter couplé au spectromètre de masse QMS 403 Aëolos Quadro permettant la mesure des effets thermiques entre -150 et 2400°C . Le programme de température utilisé va de 40°C à 105°C avec une rampe de 2°C/min et par suite de 105°C à 1000°C avec une rampe de 3°C/min .

2.3.2 Caractérisation de la matière organique dans les sédiments

2.3.2.1 Quantification de la matière organique

La quantité de matière organique est estimée par perte de masse après calcination au four à 550°C (NF EN 12879) [151]. Pour estimer le pourcentage de carbone organique, le rapport matière organique/carbone organique a une valeur de 1,724 (Équation 2.1) [152]. Ce facteur conventionnel de 1,724, fondé sur l'hypothèse que la matière organique du sol ou des sédiments contient 58 % de carbone, ne s'applique qu'à certains sols ou qu'à certaines composantes de la matière organique des sols ou des sédiments.

Cependant, différentes études plus récentes recommandent un rapport de 2 (basé sur l'hypothèse que la matière organique est constituée à 50 % de carbone) comme étant plus adéquat [153,154].

$$\text{Équation 2.1 : } \frac{MO (\%)}{C_{organique} (\%)} = 2$$

2.3.2.2 Quantification de l'acide humique et de l'acide fulvique

L'extraction et la quantification de l'acide humique et fulvique ont été menées au laboratoire LMDC (Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions) - Toulouse suivant le protocole ci-dessous.

La première étape consiste à suivre le protocole décrit dans la norme NF EN 1744-1 [155]. Dans un volume donné, 1/3 du sédiment et 2/3 d'une solution alcaline sont mélangés. L'extraction par la soude aboutit à la formation d'une phase insoluble, l'humine, et d'une phase soluble contenant les acides humiques et fulviques. La norme préconise l'utilisation d'une solution à 3 % massique en NaOH. Dans notre cas, une solution à 4,6 % de silicate de sodium a été aussi utilisée, vu que la soude est accusée de ne pas pouvoir extraire la totalité des acides humiques et fulviques. Une comparaison entre les 2 méthodes d'extraction sera faite. Le tout est agité pendant au moins une minute et laissé reposer/sédimenter pendant 24 heures.

La solution surnageante (et colorée) est extraite par centrifugation. Ensuite, les acides organiques sont extraits séquentiellement comme présenté dans la Figure 2.4. Le protocole est inspiré de la littérature [156].

Les proportions indiquées dans cette figure correspondent aux masses calculées par rapport à la quantité totale de solution à disposition. La solution de HNO₃ employée au laboratoire est pure à 65-70 %, la proportion peut être ajustée selon la pureté de la solution à disposition (le but étant d'acidifier le tout à pH 1). L'acidification forme deux fractions, un précipité brun (acide humique) et un surnageant soluble (acide fulvique).

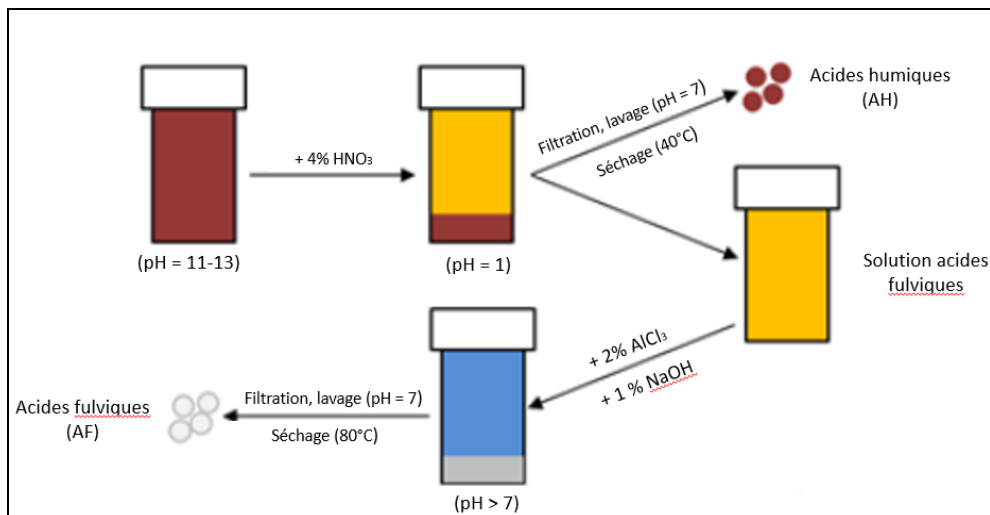


Figure 2.4: Protocole d'extraction des acides humiques et fulviques

Dans le cas de l'extraction des acides fulviques, la précipitation se fait en deux étapes :

- 1°) Ajout de AlCl_3 : par petites quantités et sous agitation constante.
- 2°) Ajout de NaOH : le but est d'élever à nouveau le pH de la solution. Dès que celui-ci devient basique, une précipitation de la matière fulvique (blanchâtre) est observée.

Pour les acides humiques et fulviques, l'étape de lavage est très importante afin d'éliminer un maximum d'alcalins. Dans le cas contraire, lors de l'étape de séchage un cristal blanc se forme (il s'agit de Na_2CO_3). Dans le cas des acides fulviques, le séchage est réalisé à 80°C, ces acides ayant une forte tendance à faire de la rétention d'eau.

La quantification des acides organiques a été effectuée par le Laboratoire Biologie et Génie des Procédés LISBP de l'INSA-Toulouse suivant une méthode interne.

Les acides humiques et fulviques ont été aussi quantifiés par des analyses réalisées au Laboratoire Développement Méditerranée LDM. L'extraction des acides est basée sur le même principe expliqué dans le premier protocole. Cependant la méthode de quantification est différente. Dans chacune des fractions (acide humique et acide fulvique), le carbone organique est quantifié par un COTmètre selon la norme NF EN 1484 [157].

2.3.3 Caractérisation environnementale des sédiments

La caractérisation environnementale des sédiments a été réalisée au LDM. Les résultats sont comparés aux valeurs seuils présentées dans les arrêtés ministériels du 12/12/14 relatif aux installations de stockage de déchets inertes, et du 15/02/16 relatif aux installations de

stockage de déchets non dangereux. Ces deux arrêtés permettront de classer les sédiments selon leur caractère inerte et non dangereux ou dangereux. Les seuils réglementaires à ne pas dépasser s'appliquent sur lixiviat ou sur solide selon les critères.

2.3.3.1 Analyses sur lixiviat

Les lixiviats sont obtenus en faisant agiter pendant 24 heures, 100 g de sédiments en présence de l'eau avec un rapport Liquide/Solide = 10, selon la norme NF EN 12457-2 [158]. Les éléments à analyser sont les métaux (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Zn) à quantifier par ICP/MS selon la norme NF EN ISO 17294-2 [159]. Les chlorures, les fluorures et les sulfates sont quantifiés par chromatographie ionique (NF EN ISO 10304-1) [160]. L'Indice Phénol lixiviable est mesuré par flux continu (NF EN ISO 14402) [161], le carbone organique total (COT) lixiviable par un COTmètre (NF EN 1484) [157] et la fraction soluble (FS) par gravimétrie selon NF T90-029 [162].

2.3.3.2 Analyses sur contenu solide

Les seuils sur solide concernent les teneurs en différentes espèces organiques à analyser directement sur sédiments. Les paramètres analysés sont le carbone organique total (COT) par oxydation sulfochromique (NF EN ISO 14235) [134], les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes) (NF EN ISO 22155) [163], les PCB (polychlorobiphényles) (NF EN 15308) [164], les hydrocarbures (C10-C40) (NF EN 14039) [165] et les HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) (NF EN 15527) [166].

2.3.3.3 Lixiviation à la soude des sédiments

Ce test de lixiviation n'a pas forcément un caractère environnemental, mais il a été effectué dans le but d'évaluer sous titre indicatif la solubilité de la Calcite dans nos systèmes alcalins. 100 g de sédiments ont été placés en contact avec une solution de NaOH à une concentration de 0,3 mol/L pendant 24 h (afin de viser un pH élevé de 13,5 qui va simuler le milieu alcalin). Les ions Ca^{2+} dans le lixiviat ont été quantifiés par ICP-OES. Cet essai pourra nous donner une indication sur l'ordre de grandeur de la solubilité de la Calcite dans un milieu basique.

Le matériel ICP-OES utilisé dans l'étude est l'ICP-OES 5110- Agilent technologies avec un passeur d'échantillons SPS 4 Autosampler et un système d'injection AVS 7 switching valve.

2.3.4 Caractérisations physiques

2.3.4.1 Surface spécifique et volume poreux

Un analyseur par absorption-désorption d'azote de type Micromeritics 3Flex est utilisé pour déterminer les surfaces spécifiques BET selon la norme NF EN ISO 18757 [167] et les volumes poreux par la méthode BJH.

2.3.4.2 Masse volumique absolue

La masse volumique absolue de nos matières premières est mesurée par la pycnométrie Hélium à l'aide d'un appareil Micromeritics AccuPyc 1330 conformément à la norme NF EN 1097-7 [168].

2.3.4.3 Demande en eau

La demande en eau de nos matières premières pourra avoir un effet sur la porosité des matériaux alcali-activés obtenus. Pour l'estimer, l'essai de consistance normalisé est mis en place. Il est basé sur la norme EN 196-3 [169] et effectué par l'intermédiaire de l'appareil Vicat en utilisant la sonde (non pas l'aiguille comme pour la détermination des temps de prise) (Figure 2.5).



Figure 2.5: Appareil Vicat servant à déterminer la consistance normalisée

En effet, il a été démontré qu'il existe une corrélation entre la pénétration de la sonde de l'appareil Vicat et la teneur en eau dans le système [169]. Cette méthode considère la consistance normalisée d'un matériau fin (correspondant à un enfoncement de la sonde de $34 \pm 2\text{mm}$) comme étant l'état de saturation optimal qui maintient la maniabilité du mélange et donne les meilleures propriétés mécaniques. La teneur en eau nécessaire pour obtenir la consistance normalisée représente alors la demande en eau du matériau.

2.3.4.4 Granulométrie

La détermination de la distribution granulométrique des matières premières (GGBFS et SED) a été effectuée par un granulomètre Laser de type soc LS 13 320 - Beckman Coulter en voie sèche.

2.3.4.5 Essai au bleu de méthylène (VBS)

Vu la forte capacité d'échange ionique des argiles et les effets qu'elle peut avoir sur l'activation alcaline dans la suite de l'étude, il s'avère important de déterminer l'argilosité des matières premières et spécialement des sédiments. La teneur en argile est évaluée par le test d'absorption au bleu de méthylène (VBS) selon la norme NF P94-068 [170]. L'essai consiste à doser la quantité du bleu de méthylène pouvant être adsorbée par un matériau. La valeur de bleu du sédiment peut être directement rapportée à la surface spécifique des particules composant le matériau sachant que le bleu de méthylène est fixé préférentiellement par les argiles du type montmorillonite (argiles gonflantes) et les matières organiques, plus que les autres argiles tels que l'Illite et la Kaolinite qui sont peu sensibles à l'eau [74].

La solution de bleu de méthylène est ajoutée progressivement par doses successives de 5 cm³ ou 10 cm³ selon l'argilosité du matériau. L'adsorption de la solution colorée par l'échantillon est vérifiée après chaque ajout de solution en effectuant un test à la tâche sur du papier filtre pour déceler la présence de colorant libre (Figure 2.6).

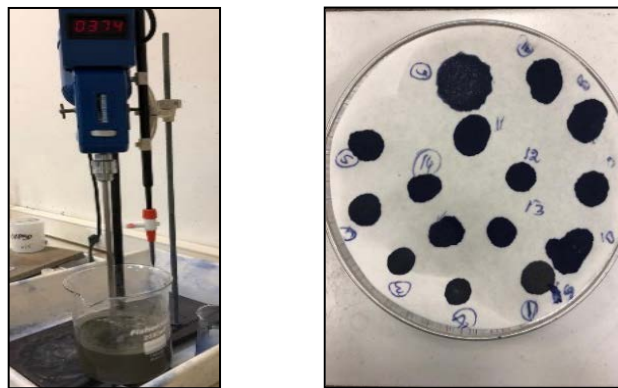


Figure 2.6: Protocole de l'essai au bleu de méthylène et papier filtre servant à déposer les tâches

Si la tâche centrale est entourée d'une auréole bleu turquoise, le test est positif. Dans ce cas l'essai est terminé, les particules argileuses sont alors saturées en bleu de méthylène. L'essai est répété cinq fois à un intervalle d'une minute pour le confirmer. La valeur de bleu

de méthylène (VBS) peut être ainsi calculée en appliquant la formule suivante :

$$\text{Équation 2.2 : } VBS = \frac{B}{m_0} \times C \times 100$$

Sachant que : VBS = Valeur au bleu de méthylène d'un matériau (g/100g matériau sec)

B = masse du bleu de méthylène (solution à 10 g/L) introduite (g)

m_0 = masse sèche du matériau (g)

C = proportion de la fraction 0/5mm du matériau sec

Si la tâche est entourée d'une auréole humide incolore, le test est négatif. Dans ce cas, le test continue jusqu'à ce qu'il devienne positif.

Pour les sols, il existe une classification qui dépend de la valeur au bleu de méthylène partant d'un sol insensible à l'eau, passant par un sol sablo-argileux et limoneux et arrivant jusqu'à un sol très argileux (Tableau 2.1). Cette classification est souvent appliquée pour déterminer aussi les types des sédiments.

Tableau 2.1: Classification des sols en fonction de leur valeur au bleu de méthylène [220]

V _{BS} (g/100 g)	Appréciation du sol / type de sol
0,1	Le sol est insensible à l'eau
0,2	Seuil à partir duquel apparaît la sensibilité à l'eau
1,5	Seuil distinguant les sols sablo-limoneux des sols sablo-argileux
2,5	Seuil distinguant les sols limoneux peu plastiques des sols limoneux de plasticité moyenne
6	Seuil distinguant les sols limoneux des sols argileux
8	Seuil distinguant les sols argileux des sols très argileux

2.4 Activation alcaline

2.4.1 Activateurs alcalins

Deux activateurs alcalins ont été utilisés tout au long de l'étude. L'hydroxyde de sodium (NaOH) pour les formulations de AAS dites activées « sans silicates », et un mélange d'hydroxyde de sodium et de silicate de sodium pour les formulations dites activées « avec silicates ».

2.4.1.1 Activation à la soude

La solution d'hydroxyde de sodium est obtenue par dissolution de pastilles d'hydroxyde alcalin dans de l'eau déminéralisée. La solution de soude est préparée 24 heures avant l'activation alcaline, pour dissiper la chaleur dégagée par la dissolution des composés solides de l'hydroxyde alcalin. Dans ce cas, le rapport molaire de la solution alcaline est de zéro en absence de silicates. Le pourcentage de Na_2O de l'activateur est fixé à 5 % par rapport à la masse totale du laitier.

2.4.1.2 Activation au Géosil

L'activation dans ce cas se fait par un mélange d'une solution de soude et d'une solution de silicate de sodium. Le silicate de sodium (GEOSIL®) utilisé dans cette étude et spécialement formulé pour les activations alcalines, est fourni par WOELLNER®. Ce Géosil a un rapport molaire $M_s = \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1,7$, une densité de 1,57 et une masse sèche de 44 %. La solution de soude est ajoutée dans le but d'ajuster le rapport molaire M_s à 1,45.

La préparation de la solution de soude est identique à celle présentée dans la partie précédente. A cette solution, le Géosil est ajouté et le tout est mélangé pendant 10 minutes pour homogénéiser le système. Les quantités des activateurs sont calculés de manière à maintenir un pourcentage de Na_2O de 5 % par rapport à la masse du laitier.

2.4.2 Protocole expérimental de l'activation alcaline

Le GGBFS et les sédiments broyés sont mélangés manuellement pour assurer un mélange homogène des poudres. Ensuite, la solution d'activateur alcalin est ajoutée et mélangée aux poudres pendant 10 minutes.

Pour les AAS qui vont subir des tests sur pâte durcit, le mélange liquide est versé dans des moules standards de 4x4x16 cm. 24 heures après, les échantillons sont démoulés et découpés en des cubes de 4x4x4 cm et conservés dans des sacs en plastiques fermés déposés dans une pièce à 20 °C et à une humidité relative supérieure à 90 % (Figure 2.7).

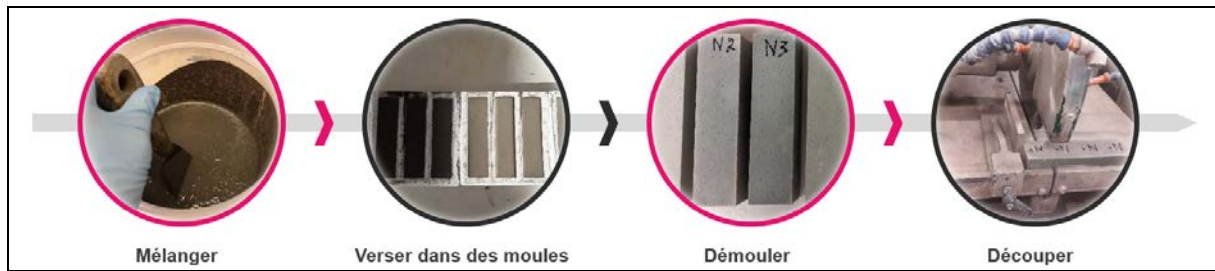


Figure 2.7: Schéma montrant les différentes étapes de préparation des mélanges de matériaux alcali-activés

Aux échéances de 1, 3, 7 et 28 jours, des arrêts d'hydratation sont effectués. L'échantillon est broyé en poudre fine et immergé dans de l'acétone, puis filtré sous une pompe à vide, et enfin placé à l'étuve à 40 °C pendant une semaine. L'échantillon est ainsi préparé pour les différentes caractérisations.

2.4.3 Formulations testées

Plusieurs formulations de AAS ont été testées. Les formulations du chapitre 3 et 4 (Tableau 2.2) sont des formulations de AAS (GGBFS alcali activé) sans et avec sédiments (SED) activées par la soude uniquement ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0$) ou bien par une solution de soude et de Géosil ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1,45$). Le rapport de 5 % de Na_2O est maintenu. Pour les formulations AAS + SED, 23 % du GGBFS a été substitué par des sédiments. Les quantités correspondantes de réactifs sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 2.2: Formulations de AAS avec et sans SED à $E/S = 0,45$ et $0,62$

	Masses (g)	GGBFS	Géosil	NaOH	H ₂ O	SED	$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	E/S	% Substitution
$E/S = 0,45$ $\text{Na}_2\text{O} = 5\%$	AAS	600	0,0	39,0	290,4	0	0,00	0,45	0
	AAS + SED	600	0,0	39,0	372,0	180	0,00	0,45	23
	AAS	600	154,2	5,8	219,6	0	1,45	0,45	0
	AAS + SED	600	154,2	5,8	300,0	180	1,45	0,45	23
$E/S = 0,62$ $\text{Na}_2\text{O} = 5\%$	AAS	600	154,2	5,8	330,0	0	1,45	0,62	0
	AAS + SED	600	154,2	5,8	444,0	180	1,45	0,62	23

Deux E/S sont testés ($E/S = 0,45$ et $0,62$). Le $E/S = 0,45$ a permis d'avoir une bonne maniabilité des mélanges et selon la littérature, il se situe dans la gamme des E/S qui

permettent d'avoir une résistance optimale du matériau final [56]. Le $E/S = 0,62$ a été choisi dans le but de travailler à maniabilité constante en présence de sédiments (ce choix va être justifié en détail dans le chapitre 3 paragraphe 3.2.1).

Pour le reste des formulations utilisées dans le chapitre 5, elles sont présentées dans le Tableau 2.3. Le rapport E/S est fixé à 0,55 et ce choix va être justifié dans le chapitre 5. Pour toutes ces formulations, l'activation se fait par une solution de Géosil ajustée par la soude pour avoir un rapport molaire de 1,45 et un rapport Na_2O de 5 %.

Tableau 2.3: Formulations de AAS à $E/S = 0,55$, suite aux traitements des sédiments

Masses (g)	GGBFS	Géosil	NaOH	H ₂ O	SED	SiO ₂ / Na ₂ O	E/S	% Substitution
AAS	600	154,2	5,8	285	0,00	1,45	0,55	0
AAS + SED	600	154,2	5,8	380	180	1,45	0,55	23
AAS + SED decarb	600	154,2	5,8	380	180	1,45	0,55	23
AAS + SED calcin	600	154,2	5,8	380	180	1,45	0,55	23
AAS + SED calcin dop AH	600	154,2	5,8	380	180	1,45	0,55	23
AAS + SED calcin dop AH x 3	600	154,2	5,8	380	180	1,45	0,55	23
AAS + SED lav	600	154,2	5,8	380	180	1,45	0,55	23
AAS + SED dop NaCl	600	154,2	5,8	380	180	1,45	0,55	23

Pour les formulations contenant des sédiments traités et des sédiments modèles, les mêmes quantités de réactifs sont utilisées. La différence réside dans le fait que dans chacun des cas, les sédiments ont soit subi un traitement différent (décarbonatation, calcination ou lavage) ou bien un dopage bien déterminé (NaCl ou acide humique AH), soit ont été reconstitués pour élaborer le sédiment modèle.

2.5 Caractérisation des AAS

Une série de tests expérimentaux a été effectuée dans le but de déterminer différentes propriétés des matériaux alcali-activés obtenus. En plus de la caractérisation minéralogique par DRX, chimique par FX et thermique par TG décrites dans la partie de la caractérisation des matières premières (2.3), des analyses ont été réalisées sur les pâtes fraîches ainsi que sur les pâtes durcies des AAS et des AAS + SED.

2.5.1 Etat frais

2.5.1.1 Calorimétrie

Le principe de la calorimétrie consiste à mesurer la quantité d'énergie thermique transférée qui accompagne les réactions entre les constituants d'un système réactionnel (Figure 2.8). Cela nous renseignera sur la cinétique de l'activation alcaline dans chacune des formulations. En raison de contraintes logistiques, deux calorimètres ont été utilisés durant notre étude.

Le premier calorimètre utilisé dans l'étude est un calorimètre isotherme composé de deux capteurs de flux thermiques cuivrés à haute sensibilité (un capteur référence et un capteur pouvant contenir l'échantillon), tous les deux enfermés dans une enceinte adiabatique à température constante de 20 °C. Les deux fluxmètres ont un diamètre de 40 mm et des sensibilités de 10,4 et 11,3 $\mu\text{V}/(\text{W}/\text{m}^2)$ respectivement. Des thermocouples sont utilisés pour détecter les différences de température entre la cellule de référence et la cellule contenant l'échantillon.



Figure 2.8: Calorimètre (à gauche) et capteurs à flux thermiques (à droite)

5 g d'échantillon ont été déposés sur les cellules et le tout est fermé pour permettre de conserver une température fixe à 20 °C dans l'enceinte. La chaleur dégagée est suivie

pendant 6 à 7 jours. Ce calorimètre a servi à mesurer le flux thermique pour les formulations avec les sédiments broyés, que ce soit dans leur état brut ou bien suite aux différents traitements de décarbonatation, de calcination et de lavage.

Le deuxième calorimètre isotherme est un calorimètre isotherme TAM. Il a été utilisé dans le cas des formulations contenant les sédiments modèles. Des échantillons de ~ 5 g ont été placés dans des flacons plastiques standard, puis chargés dans les chambres calorimétriques pour surveiller le flux de chaleur de réaction pendant une semaine. Ces essais ont été menés au département Génie Civil de l'IUT de Saint Nazaire.

2.5.1.2 Tests d'étalement

Cette méthode d'essai se base sur la mesure des diamètres d'étalement des pâtes fraîches sur un plateau plan (Figure 2.9). Ce test permet de contrôler la consistance des pâtes non durcies et de suivre la maniabilité de différentes formulations conformément à la norme EN 1015-3 [171], et par la suite permet d'avoir une idée sur l'évolution de la fluidité des mélanges.

La valeur d'étalement est donnée par la formule :

$$\text{Équation 2.3 : } f = \frac{d1+d2}{2}$$

où d1 : dimension maximale parallèlement à un bord de la table

d2 : dimension maximale parallèlement à l'autre bord de la table



Figure 2.9: Mini-cône utilisé et un exemple d'un étalement de pâte

Dans le cadre de notre étude, les mélanges sont coulés dans un anneau conique standard d'un diamètre intérieur de 10 cm. Après avoir soulevé l'anneau, deux diamètres perpendiculaires sont mesurés et l'étalement est déterminé comme la moyenne de ces mesures. Le temps écoulé entre la fin du gâchage et le début de l'essai doit être identique pour toutes les formulations à comparer.

2.5.1.3 Temps de prise

Cet essai est basé sur la détermination du début et de la fin de prise des mélanges cimentaires. Le dispositif expérimental est une simple aiguille verticale coulissante placée à 40 mm au-dessus du fond du moule contenant le matériau selon la norme NF EN 196-3 [169]. Il faut savoir que dans les systèmes alcali-activés, le temps de prise peut être confondu avec un figeage du système. Ce dernier apparaît avec la formation des gels de C-(A)-S-H, cependant, il n'est pas associé à un durcissement de la pâte. Ceci peut conduire dans certains cas à des mesures non précises de temps de prise.

L'appareil utilisé est un Vicatronic Automatic Vicat Machine. L'enfoncement de l'aiguille est mesuré automatiquement toutes les 10 minutes. Le temps de début de prise est le temps écoulé entre l'instant du mélange des matières premières et de l'activateur alcalin, et l'instant où la distance entre l'aiguille et le fond du moule est de 6 ± 3 mm, arrondi à la minute la plus proche. Le temps de fin de prise est le moment au bout duquel l'aiguille ne pénètre pour la première fois que dans 0,5 mm de l'échantillon.

2.5.2 Etat durci

2.5.2.1 Résistances en compression

Cet essai mesure la charge de compression maximale qu'un matériau peut supporter avant de se fracturer. L'éprouvette généralement sous la forme d'un cube, d'un prisme ou d'un cylindre est comprimée, puis la déformation sous diverses charges progressives est enregistrée. La contrainte et la déformation de compression sont représentées graphiquement sous la forme d'une courbe de contrainte-déformation qui est ensuite utilisée pour déterminer la résistance à la compression.

La presse utilisée est une presse Instron 5500R de charge maximale 250 kN. Les essais de résistance à la compression ont été effectués sur des éprouvettes cubiques de 4x4x4 cm avec une vitesse de montée en charge constante de 90 MPa/min à l'âge de 1, 3, 7 et 28 jours selon la norme EN 196-1 [172]. La résistance à la compression pour chaque échantillon a été obtenue à partir de la moyenne de trois répétitions.

2.5.2.2 Porosité

Le porosimètre permet la mesure de la porosité ouverte du matériau ainsi que la détermination de la répartition poreuse par intrusion de mercure à haute pression. Le porosimètre utilisé est un Micromeritics AUTOPORE IV 9500.

2.5.2.3 Caractérisation par RMN du solide

La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique utilisée pour caractériser la structure locale des atomes composant un échantillon.

Les spectres RMN ^{29}Si sont obtenus à l'aide d'un spectromètre Bruker NEO 300 MHz avec un champ magnétique principal de 7 T. Les échantillons sont chargés dans des rotors de 7 mm de diamètre. Les spectres ont été acquis en excitation directe (pulse $\pi/2$ de 5,5 μsec). La vitesse MAS est de 5 KHz. Le délai de répétition est de 10 sec. Les mesures sont prises à température ambiante avec du TMS (tétraméthylsilane) comme référence.

Les produits de la réaction du GGBFS alcali-activé peuvent être quantitativement déterminés par une déconvolution des pics. Ceci donne des informations sur les proportions des signaux individuels pour les différents environnements chimiques de l'atome de silicium. On suppose que les phases C-(A)-S-H produites auront la même position et la même forme de pics dans tous nos systèmes. A partir des positions des pics obtenus selon la bibliographie suite à une activation alcaline du GGBFS (-75 ± 2 ppm), et des phases C-(A)-S-H (Q^1 : -79 ± 1 ppm, $Q^2(1Al)$: -82 ± 1 ppm, Q^2 : -85 ± 1 ppm), la quantification peut être évaluée.

Les résultats de déconvolution des différents spectres permettent de calculer le degré de réaction (DR) du GGBFS, la longueur moyenne de chaîne (MCL) et le rapport Si/Al des phases C-(A)-S-H formées [54,173–176] selon les équations suivantes :

$$\text{Équation 2.4 : } MCL = \frac{2}{\frac{Q^1}{Q^1 + Q^2 + 1,5 Q^2(1Al)}}$$

$$\text{Équation 2.5 : } \frac{Al}{Si} = \frac{0,5 Q^2(1Al)}{Q^1 + Q^2 + Q^2(1Al)}$$

En ce qui concerne le degré de réaction, il est calculé en soustrayant la contribution du Silicium à -75 ppm qui est dû à la présence du GGBFS, de la somme des participations du Si.

Les spectres RMN ^{27}Al ont été obtenus en utilisant un spectromètre Bruker Avance 500 MHz avec un champ magnétique principal de 11,7 T. Les échantillons sont chargés dans des rotors de 2,5 mm de diamètre. Les spectres ont été acquis en excitation directe (pulse $\pi/14$ à 11 KHz). La vitesse MAS est de 30 KHz. Le délai de répétition est de 1 sec. Les déplacements chimiques sont calibrés par rapport à la référence $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

A noter que les spectres RMN dans notre étude sont tracés sur une échelle de hauteur arbitraire par rapport au pic le plus important.

2.6 Traitement des sédiments

2.6.1 Décarbonatation

L'objectif de ce traitement est le fait d'éliminer les carbonates et spécialement la Calcite. Le traitement de décarbonatation des sédiments consiste en une attaque par de l'acide nitrique (Figure 2.10). La quantité d'acide est optimisée de manière à attaquer uniquement les carbonates (quantifiés via les courbes TG). Le rapport liquide /solide est fixé à 25. Cette valeur élevée de L/S permet la dilution de l'acide et rend l'attaque moins forte pour éviter de toucher d'autres phases que la Calcite. La concentration de l'acide nitrique est à 0,3 mol/L et le pH est de 0,62.

Les sédiments sont déposés dans un récipient où ils sont mélangés avec la solution d'acide et le pH est mesuré durant l'attaque. Le temps d'attaque a été optimisé en se basant sur les analyses thermiques TG qui ont permis de montrer qu'une période de 3h (pH = 1,3) permet d'éliminer une grande partie de la Calcite et de préserver autant que possible d'autres phases. A noter que ce traitement a été fait sur les sédiments bruts non broyés.



Figure 2.10: Attaque acide des sédiments

Suite à cette attaque, les sédiments sont filtrés et séchés à 40 °C et par la suite, ils ont suivi le même protocole de broyage qu'ont subi les sédiments non traités (broyage et tamisage à 200 μ m). Ces sédiments seront appelés SED décarb.

2.6.2 Calcination

Le but de ce traitement est d'éliminer la matière organique. La calcination des sédiments broyés s'est effectuée dans un four à 550°C. La stabilisation massique a été atteinte. Ces sédiments sont alors nommés dans la suite de l'étude SED calcin (Figure 2.11).



Figure 2.11: Sédiments après calcination

Dans le but de comprendre l'effet de l'acide humique qui est l'un des composants de la matière organique, dans la suite de l'étude, une partie des SED calcinés a été dopée par de l'acide humique (AH).

Pour un premier test : l'acide humique a été dopé dans les sédiments calcinés broyés à une teneur égale à celle trouvée initialement dans les sédiments (valeur présentée dans le chapitre 3 paragraphe 3.1.2): 6 g d'AH/Kg de sédiments broyés calcinés.

Pour un deuxième test : l'acide humique a été dopé à une teneur 3 fois supérieure à celle trouvée initialement dans les sédiments: 18 g d'AH/Kg de sédiments broyés calcinés.

2.6.3 Lavage

Le lavage a pour but d'éliminer les sels solubles des sédiments. Pour ce faire, les sédiments bruts non broyés ont été lavés à l'eau déminéralisée à plusieurs reprises (Figure 2.12). La conductimétrie des solutions de lavage a été suivie. En plus, les teneurs en ions chlorures et sulfates ont été aussi déterminées par chromatographie ionique.

L'appareil utilisé dans l'étude est un chromatographe Dionex ICS 3000 avec une colonne AS11-HC pour anions majeurs (SO_4^{2-}) et halogénures (F^- , Cl^- ...). L'éluant est une solution d'hydroxyde de sodium NaOH à un débit de 1,5 mL/min. 14 lavages ont été effectués afin de s'assurer d'avoir éliminé l'intégralité des sels.



Figure 2.12: Lavage des sédiments à l'eau déminéralisée

Après ces lavages, les sédiments ont été filtrés, séchés à 40 °C, broyés et tamisés à 200 μm pour que la granulométrie de tous les sédiments traités soit équivalente. Ces sédiments seront appelés SED lav.

Pour mieux préciser le rôle du NaCl sur l'activation alcaline, un dopage de NaCl a été aussi effectué à une teneur égale à celle trouvée dans les sédiments (1,4 %), doublant ainsi la teneur en NaCl qui devient de 2,8 %. Mais cette fois-ci le dopage a été réalisé sur les sédiments broyés non lavés.

2.7 Synthèse du sédiment modèle (SEDMOD)

Afin de mieux déterminer l'effet de chacune des phases composant nos sédiments sur la réaction alcaline, un modèle représentatif des sédiments (SEDMOD) a été établi tout en respectant le pourcentage des phases contenues initialement dans les sédiments de base. Les produits utilisés pour composer ce SEDMOD sont le carbonate de calcium (29 %), le kaolin (9 %), le chlorure de sodium (1,4 %), le sulfate de potassium (1 %), l'acide humique (0,6 %) à des teneurs équivalentes à celle trouvées dans les SED non traités et précisées dans le chapitre 3. Le reste de la composition est complété par le sable en considérant que son effet sur la cinétique de l'activation alcaline est neutre.

Il faut ici préciser que les produits utilisés pour la synthèse du SEDMOD peuvent être légèrement différents de ceux présents dans les sédiments réels. Par exemple, le kaolin a été choisi pour représenter les phases argileuses ou encore l'acide humique pour la phase organique. Le kaolin représente la phase argileuse principale, ce qui justifie ce choix. Ainsi, certaines phases présentes dans les sédiments bruts tels que l'Illite, l'acide fulvique, la Pyrite, et la Microcline n'ont pas été introduites dans la composition du SEDMOD. Cela est dû au fait soit que le produit n'existe pas sous forme pure sur le marché tel que l'acide fulvique, soit pour ne pas complexifier le SEDMOD, sachant que ces produits ne se trouvent qu'en faibles quantités dans les sédiments comme la Pyrite par exemple.

Pour pouvoir préciser le rôle de chacune des phases prise individuellement, le même SEDMOD est réalisé mais cette fois-ci sans la phase cible (dont le rôle est à déterminer) et cette dernière est remplacée par du sable. Par exemple, un sédiment modèle dépourvu de Calcite (SEDMOD – CaCO_3) a été conçu. Les compositions des différents SEDMOD sont présentées dans le Tableau 2.4. Les quantités des différentes phases utilisées seront justifiées dans le chapitre 3.

Tableau 2.4: Composition des sédiments modèles (SEDMOD) et des sédiments modèles sans les différentes phases cibles

Composition (%)	Sable	Chlorure de sodium	Sulfates	Carbonate de calcium	Acide humique	Kaolin
SEDMOD	59,0	1,4	1,0	29,0	0,6	9,0
SEDMOD – CaCO ₃	88,0	1,4	1,0	X	0,6	9,0
SEDMOD – AH	59,6	1,4	1,0	29,0	X	9,0
SEDMOD - NaCl	60,4	X	1,0	29,0	0,6	9,0
SEDMOD - K ₂ SO ₄	60,0	1,4	X	29,0	0,6	9,0
SEDMOD – NaCl - K ₂ SO ₄	61,4	X	X	29,0	0,6	9,0
SEDMOD – NaCl - AH	61,0	X	1,0	29,0	X	9,0
SEDMOD – K ₂ SO ₄ - AH	60,6	1,4	X	29,0	X	9,0
SEDMOD – NaCl - K ₂ SO ₄ - AH	62,0	X	X	29,0	X	9,0

Conclusions

Dans ce chapitre, les méthodes d'analyse et de caractérisation des matières premières (GGBFS et sédiments) ont été détaillées. Ensuite, les tests de caractérisation ainsi que les tests expérimentaux servant à étudier le comportement des AAS que ce soit du point de vue microstructurale ou macrostructurale ont été aussi présentés. Les traitements que les sédiments ont subis afin de savoir quelles sont les phases qui affectent l'activation alcaline sont présentés (décarbonatation, calcination et lavage). La synthèse du SEDMOD qui servira comme modèle représentatif des sédiments réels, a été détaillée. Pour la suite de l'étude, toutes les caractérisations chimiques, minéralogiques et physiques de nos matières premières serviront à mieux comprendre le comportement des AAS et des AAS + SED obtenus à base de sédiments.

3 Effets des ajouts sédimentaires sur les propriétés mécaniques et rhéologiques des matériaux alcali-activés

Ce chapitre traite l'effet de l'ajout des sédiments sur le comportement mécanique et rhéologique des matériaux alcali-activés. La première partie du chapitre se base sur les essais de caractérisation du GGBFS et des sédiments. La deuxième partie présente les résistances à la compression ainsi que les temps de prise et les résultats des tests d'étalement des différentes formulations avec ou sans silicates, avec ou sans sédiments.

3.1 Caractérisation des matières premières

Avant de commencer la synthèse du GGBFS alcali-activé (AAS), la caractérisation des matières premières est indispensable. Une série d'essais de caractérisation chimique, minéralogique, environnementale et physique est appliquée.

3.1.1 Caractérisation chimique et minéralogique

Le Tableau 3.1 présente la composition chimique des matières premières déterminée par fluorescence X (FX).

Pour le GGBFS, les principaux éléments présents sont le calcium, le silicium, l'aluminium et le magnésium.

Tableau 3.1: Composition chimique des matières premières bruts (GGBFS et SED)

Composition chimique	GGBFS	SED
MgO	6,5	1,8
Al ₂ O ₃	10,3	8,7
SiO ₂	38,0	37,1
SO ₃	0,2	3,6
Na ₂ O	0,3	1,9
K ₂ O	0,3	1,8
CaO	42,9	18,0
TiO ₂	0,7	0,4
MnO	0,2	Traces
Fe ₂ O ₃	0,5	5,0
ZnO	-	0,1
P ₂ O ₅	-	0,1
Cl	0,01	1,4
Perte au feu (LOI) à 950°C	-	20,9

0,01 % < traces < 0,1 %

Les principaux éléments qui constituent les sédiments sont le silicium, le calcium, l'aluminium et le fer. La perte au feu des sédiments à 950 °C est de 20,9 %. Cette perte au feu correspond à la déshydratation et à la décarbonatation des composés contenant du carbone organique et inorganique. La teneur en carbone total (organique et inorganique) dans les sédiments est estimée en se basant sur l'équation suivante :

$$\text{Équation 3.1 : } C_{\text{total}} (\%) = C_{\text{organique}} (\%) + C_{\text{inorganique}} (\%)$$

D'abord, pour avoir une idée précise du pourcentage de carbone organique, la perte au feu permettant de déterminer la quantité de matière organique (MO) est déterminée à 550 °C par

calcination au four [151]. La valeur obtenue est de 12,5 %. Les sédiments de dragage sont caractérisés par une teneur en MO comprise entre 5 et 15 % [94]. Le rapport matière organique/carbone organique a une valeur de 2 (chapitre 2 paragraphe 2.3.2.1 équation 2.1) [153,154]. En appliquant cette équation, le pourcentage de carbone organique est estimé à 6,3 %.

Il reste à trouver la teneur en carbone inorganique. Pour ce faire, des analyses thermogravimétriques ont été réalisées. La perte de masse qui correspond à la décarbonatation des phases minérales contenant du carbone (principalement la Calcite) permettra de quantifier le carbone inorganique.

La Figure 3.1 présente les résultats de l'analyse thermogravimétrique appliquée sur les sédiments bruts afin d'évaluer les différentes pertes de masse en fonction d'un cycle thermique de chauffage de 105 à 1000 °C.

Les courants d'ions des molécules vaporisables sont détectés durant le chauffage. Ces courants d'ions sont normalisés par rapport au pic de plus grande intensité pour chacune des molécules et donc les intensités des pics ne sont pas comparables entre différentes molécules. Le pic de courant d'ions précise la nature de la molécule dégagée et par la suite donne une indication sur le processus de décomposition que peut subir les constituants du matériau analysé en fonction de la température.

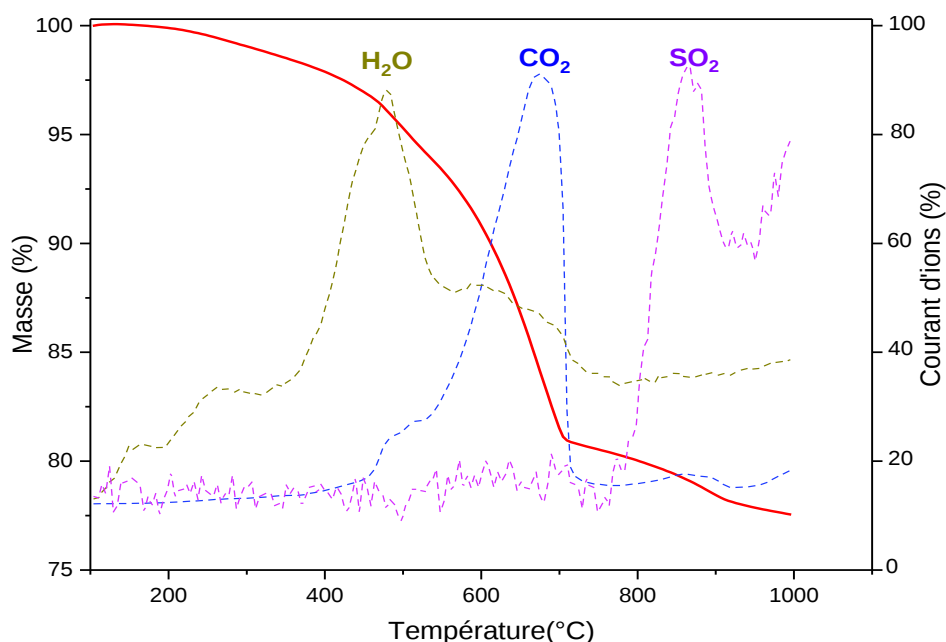


Figure 3.1: Analyse thermogravimétrique des sédiments bruts

Les pertes de masse observées pour nos sédiments bruts sont entre :

- 105 – 450 °C : perte de masse de 3 % accompagnée par des dégagements de H₂O probablement due à la déshydratation et l'élimination de l'eau liée aux phases constitutives des sédiments, ainsi que de l'eau liée à la décomposition des groupes fonctionnels carboxyliques et phénoliques des acides humiques et fulviques [177]
- 450 – 550 °C : perte de masse de 3,7 % accompagnée par un dégagement de H₂O et un faible dégagement de CO₂ probablement correspondant à l'oxydation du carbone de la matière organique [177], ainsi que la déhydroxylation des phases argileuses (perte d'eau) et principalement la Kaolinite dont la décomposition peut commencer vers 480 °C et se terminer vers 600 °C [178]
- 550 – 750 °C : perte de masse de 12,7 % accompagnée par un dégagement important de CO₂, qui peut être lié à la décarbonatation de la Calcite [179]. Cette perte de masse correspond à une teneur de 29 % de Calcite
- 750 – 950 °C : perte de masse de 2,7 % accompagnée par un dégagement de SO₂, probablement lié à la décomposition des composés soufrés (Pyrite ou sulfates solubles).

Le but de cette analyse étant de déterminer la teneur en carbone inorganique, la plage de température qui permet de trouver cette valeur se situe entre 550 et 750 °C. En tenant en compte des masses molaires du CO₂ (44 g/mol) et du C (12 g/mol), une perte de masse de 12,7 % dû au dégagement du CO₂, donne un pourcentage de carbone inorganique de 3,5 %. Ce qui fait un pourcentage de carbone total de 9,8 % en appliquant l'équation 3.1.

Les phases cristallines présentes dans les matières premières (GGBFS et SED) ont été déterminées par la diffraction des rayons X (DRX) dans la Figure 3.2.

Pour le GGBFS, le diffractogramme ne présente pas de pics de diffraction mais un halo vitreux entre 25 et 35° 2θ montrant le caractère amorphe du GGBFS.

En se basant sur le diffractogramme des sédiments bruts, les principales phases minéralogiques identifiées sont le Quartz (SiO₂) et la Calcite (CaCO₃). D'autres phases telles que la Pyrite (FeS₂), les argiles (Kaolinite, Illite) et l'Halite (NaCl) sont également détectées. Quelques feldspaths sont aussi identifiés tel que la Microcline (KAlSi₃O₈). Ces différentes phases sont en accord avec les résultats de la FX et de la TG et ont été aussi observées dans plusieurs études faites sur des sédiments de Dunkerque [73,88,93,117].

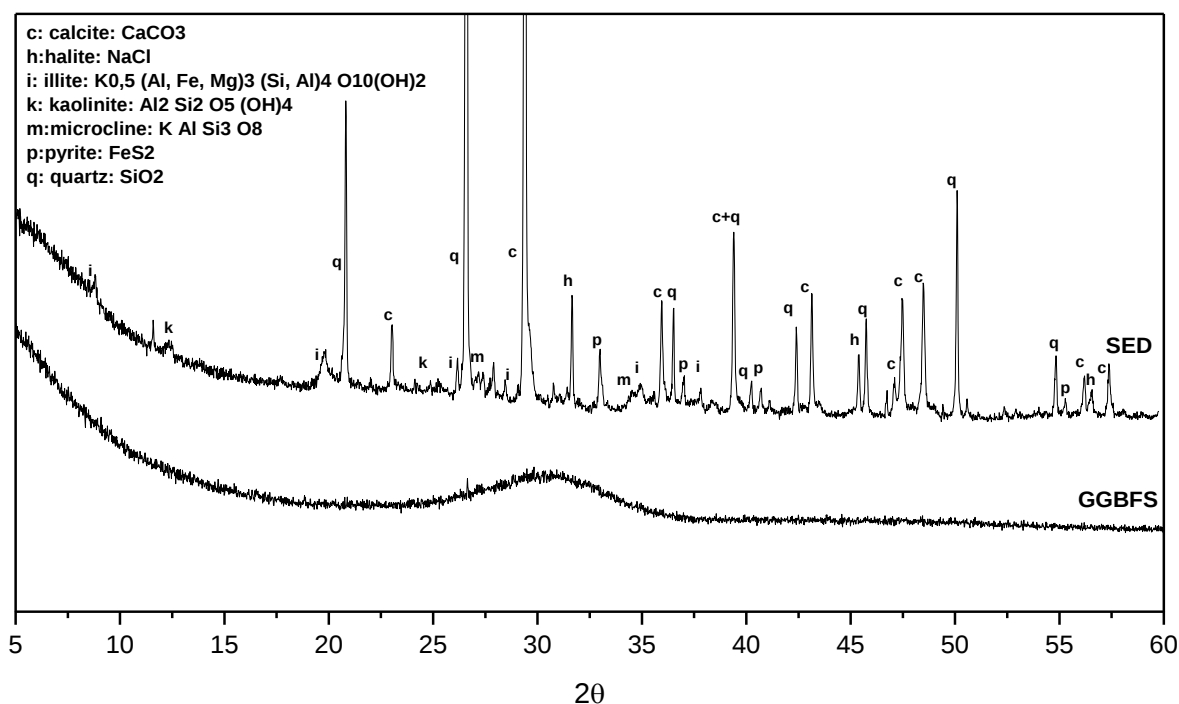


Figure 3.2: Diffractogrammes des matières premières brutes (GGBFS et SED)

3.1.2 Caractérisation environnementale

Selon l'arrêté ministériel du 12/12/14 relatif aux installations de stockage de déchets inertes, le premier critère pour l'acceptation de déchets inertes soumis à la procédure d'acceptation préalable prévue à l'article 3, fixe des éléments à analyser : les métaux (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Zn), les chlorures, les fluorures, les sulfates, l'Indice Phénol, le carbone organique total (COT), la fraction soluble (FS) et leurs limites de concentration à respecter.

Les résultats des analyses réalisées sur l'éluat récupéré suite à un test de lixiviation selon la norme NF EN 12457-2 [158] (expliqué en détail dans le chapitre 2 paragraphe 2.3.3.1), appliqué sur les sédiments bruts sont présentées dans le Tableau 3.2. A noter que le pH mesuré sur l'éluat est de 8,2.

Pour l'ensemble des métaux lourds, des teneurs inférieures aux valeurs seuils sont observées, sauf pour le molybdène présent à une concentration de 0,9 mg/Kg MS dépassant la valeur seuil de 0,5 mg/Kg MS.

En ce qui concerne le COT et l'Indice Phénol mesurés dans le lixiviat, les valeurs obtenues sont inférieures aux seuils inertes. Cependant, l'analyse par chromatographie ionique en phase liquide, montre des teneurs en ions chlorures et sulfates ainsi qu'une fraction soluble supérieures aux seuils inertes.

Tableau 3.2: Teneurs en différents composants après lixiviation des sédiments bruts en comparaison avec les valeurs limites à respecter

Paramètres (mg/Kg de Matière sèche)	Méthodes	Sédiments bruts (éluat)	Valeurs à respecter (déchets inertes)	Valeurs à respecter (déchets non dangereux)
Arsenic (As)	NF EN ISO 17294-2 [159]	0,06	0,5	2
Baryum (Ba)		0,2	20	100
Cadmium (Cd)		<0,006	0,04	1
Chrome (Cr)		<0,05	0,5	10
Cuivre (Cu)		0,3	2	50
Mercure (Hg)		<0,001	0,01	0.2
Molybdène (Mo)		0,9	0,5	10
Nickel (Ni)		<0,05	0,4	10
Plomb (Pb)		<0,05	0,5	10
Zinc (Zn)		<0,5	4	50
Chlorures (Cl)	NF EN ISO 10304-1 [160]	15312	800	15000
Sulfates (SO ₄)		10040	1000	20000
Fluorures (F)		<0,5	10	150
Fraction soluble	NF T90-029 [162]	43570	4000	60000
COT	NF EN 1484 [157]	350	500	800
Indices Phénols	NF EN ISO 14402 [161]	<0,1	1	3

En passant à l'évaluation de la dangerosité des sédiments, la comparaison des concentrations retrouvées aux valeurs à respecter dans l'arrêté du 15/02/16 relatif aux installations de stockage de déchets non dangereux, montre que tous les éléments ont des valeurs inférieures à celles déterminées dans l'arrêté. Seuls les chlorures dépassent légèrement le seuil fixé (15312 > 15000 mg/Kg MS). Selon les résultats de la FX dans le Tableau 3.1, la teneur en chlorures est de 1,4 % (14000 mg/Kg MS). Avec la variabilité de l'évaluation de la teneur en chlorures selon différentes techniques analytiques, et comme le dépassement en chromatographie liquide n'est que de 312 mg/Kg MS, on peut considérer que nos sédiments respectent les valeurs seuils de classification en tant que déchets non dangereux, pour le premier critère.

Le second critère concerne les teneurs en différentes espèces organiques à analyser en contenu total sur la fraction solide des sédiments et non pas suite à une lixiviation. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.3 et sont comparés aux valeurs limites fixées par l'arrêté de classification des sédiments selon leur caractère inerte (12/12/2014). Les paramètres analysés sont le carbone organique total (COT), les BTEX (benzène, toluène,

éthylbenzène et xylènes), les PCB (polychlorobiphényles), les hydrocarbures (C10-C40) et les HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques).

Tableau 3.3: Teneurs en différentes matières organiques mesurées sur les sédiments bruts en comparaison avec les valeurs limites à respecter

Paramètres (mg/Kg de Matière sèche)	Méthodes	Sédiments bruts (éluat)	Valeurs à respecter (déchets inertes)	Valeurs à respecter (déchets non dangereux)
Hydrocarbures C10-C40	NF EN 14039 [165]	797	500	2500
BTEX	NF EN ISO 22155 [163]	<0,6	6	-
HAP	NF EN 15527 [166]	<3,2	50	-
PCB	NF EN 15308 [164]	<0,4	1	-
COT	NF ISO 14235 [134]	40800	30000	50000

Les BTEX, HAP et PCB ont des concentrations inférieures aux seuils inertes. Mais pour les hydrocarbures C10-C40 et le COT, leurs teneurs sont supérieures aux seuils inertes.

En ce qui concerne l'arrêté relatif à la classification des sédiments selon leur dangerosité (15/02/16), les valeurs en COT et en indice hydrocarbures (C10-C40), respectent les seuils non dangereux.

A noter que la teneur en carbone organique total de 40800 mg/Kg de MS (4,1 %), est inférieure au pourcentage calculé (6,3 %) selon l'équation 3.2. Sachant que dans l'équation utilisée, le facteur de 2 fixé par des études antérieures dépend de la nature des sédiments, la teneur en carbone organique qui sera retenue est de 4,1 %.

En se basant sur les résultats des deux critères (lixiviat et contenu solide total), nos sédiments peuvent alors être considérés comme sédiments non inertes, mais aussi non dangereux pouvant être valorisés dans le domaine du Génie Civil.

Pour continuer la caractérisation de la matière organique, des analyses ont été effectuées dans le but de quantifier l'acide humique et l'acide fulvique qui se trouvent dans les sédiments.

La quantification des acides organiques s'est déroulée selon deux méthodes. En se basant sur la méthode interne effectuée au laboratoire LISBP (Toulouse) pour quantifier l'acide humique (AH), l'extraction à la soude a permis de quantifier 5,1 g d'AH/Kg de sédiments, alors que l'extraction par le Géosil a donné une teneur de 7,3 g d'AH/Kg de sédiments. Dans la suite de l'étude, pour les dopages à l'AH, une valeur de 6 g d'AH/Kg de sédiments (0,6 %) comprise entre les 2 méthodes d'extraction est choisie.

Les concentrations en carbone organique de chaque fraction ont été déterminées par mesure au COTmètre. Les résultats sont représentés par mg de carbone organique par Kg de sédiments. Ils sont présentés dans le Tableau 3.4.

Tableau 3.4: Composition en acide fulvique et en acide humique des sédiments bruts

Composition (%)	Acide fulvique mgC/Kg	Acide humique mgC/Kg
SED	200	100

En comparant les valeurs retrouvées avec le COT total de 40800 mg/Kg de MS dans le Tableau 3.3, l'acide fulvique (200 mgC/Kg de sédiments) constitue 0,5 % du COT, et l'acide humique (100 mgC/Kg de sédiments) constitue 0,25 % du COT. Ces pourcentages d'AH et d'AF ne constituent que 0,75% du COT, laissant la place à l'humine qui est un composant principal dans la matière organique humique des sédiments. Dans une étude précédente sur les sédiments de Dunkerque, la part de matière organique insoluble (humine) constitue un peu près 96 % du carbone organique total, ce qui explique les faibles pourcentages d'AH et d'AF trouvés dans notre étude.

Comme déjà précisé dans le chapitre 1 (paragraphe 1.2.6.2), la formule chimique proposée pour l'AH est $C_{10}H_{12}O_5N$. En prenant en compte les masses molaires du carbone et de l'AH, les 100 mgC/Kg de sédiments représentent 188 mg d'AH/Kg de sédiments (0,2 g d'AH/Kg de sédiments). Cette valeur inférieure à la valeur de 6 g/Kg de sédiments retrouvée par la première méthode de quantification, témoigne de la difficulté de mesure des quantités des acides organiques, qui dépend du mode opératoire suivi.

3.1.3 Caractérisations physiques

Le but de l'étude étant de substituer les sédiments au GGBFS, il est intéressant de comparer d'abord la granulométrie des deux matériaux (Tableau 3.5).

Le GGBFS est caractérisé par une fraction granulométrique limoneuse importante entre 2 et 63 μm (80,3 %). La fraction inférieure à 2 μm représente uniquement 19,6 %, alors que les particules sableuses supérieures à 63 μm sont quasiment inexistantes.

Pour les sédiments bruts, les pourcentages des deux fractions limoneuse (55,8 %) et argileuse (8,8 %) sont inférieures aux valeurs retrouvées dans le GGBFS. Par contre, les sédiments montrent un pourcentage plus élevé en fraction sableuse (35,5 %). Dans la suite

de l'étude, et par manque de données de quantification précises des phases argileuses, le pourcentage d'argile va se baser sur cette distribution granulométrique (9 %).

Tableau 3.5: Classification granulométrique des matières premières (GGBFS, sédiments bruts et broyés)

Fractions granulaires	GGBFS	SED bruts	SED broyés
Fraction argileuse (%) < 2 μ m	19,6	8,8	26,6
2 μ m < Fraction limoneuse (%) < 63 μ m	80,3	55,8	73,4
Fraction sableuse (%) < 63 μ m	0,06	35,5	0,01
D50 (μ m)	8,6	13,9	4,4
D90 (μ m)	26,6	81,8	22,1

Comme la distribution granulométrique entre les deux matières premières est différente, les sédiments ont été broyés afin d'avoir une granulométrie équivalente à celle du GGBFS.

Suite au broyage des sédiments, les pourcentages des différentes fractions granulométriques sont devenus proches et les deux matériaux suggèrent alors une majorité de particules fines (D90 = 26,6 μ m pour le GGBFS et 22,1 μ m pour les SED broyés).

Pour le reste de l'étude, les sédiments utilisés seront les sédiments broyés qui seront notés SED à la place de SED broyés.

Une fois que la granulométrie est fixée, les principales caractéristiques physiques du GGBFS et des sédiments broyés SED sont mesurées et présentées dans le Tableau 3.6.

La surface spécifique des sédiments de 12,9 m²/g est 13 fois plus importante que la surface spécifique du GGBFS (1 m²/g). Cette surface spécifique est du même ordre de grandeur que celle trouvée (13,1 m²/g) pour des sédiments prélevés dans le port de Dunkerque lors d'une autre étude [75]. D'après [180], la matière organique est caractérisée par de faibles surfaces spécifiques BET inférieurs à 1 m²/g. Les carbonates de calcium possèdent une surface spécifique qui varie de 2 à 8 m²/g (parfois plus) [181]. Le sable a une surface spécifique inférieure de 0,5 m²/g [182]. Par conséquent, la surface spécifique obtenue pour nos sédiments (12,9 m²/g) peut être principalement due à la présence des argiles qui sont des particules fines ayant des surfaces spécifiques pouvant varier de 10 à 900 m²/g selon le type d'argile correspondant [183]. La Kaolinite par exemple a une surface spécifique pouvant varier entre 10 et 20 m²/g. L'Illite possède une surface pouvant varier entre 50 et 100 m²/g [183].

Tableau 3.6: Principales propriétés physiques des matières premières (GGBFS et sédiments broyés SED)

Paramètres	GGBFS	SED
Surface spécifique BET (m ² /g) -NF EN ISO 18757 [167]	1,0	12,9
Volume poreux : BJH Désorption (mm ³ /g)	2,4	50,8
Masse volumique absolue (g/cm ³) -NF EN 1097-7 [168]	2,9	2,6
VBS (g/100g de matière sèche) -NF P94-068 [169]	-	3,6
Teneur en eau à consistance normalisée: Demande en eau(%) – NF EN 196-3 [169]	38	62

La porosité des sédiments est 20 fois plus importante que celle du GGBFS (50,8 mm³/g > 2,4 mm³/g). Cela peut être dû à la présence des coquillages marins poreux repérés à l'œil nu lors des observations sur sédiments.

La masse volumique absolue obtenue pour les sédiments est de 2,9 g/cm³ du même ordre de grandeur que pour le GGBFS avec 2,6 g/cm³.

En ce qui concerne l'argilosité des sédiments, la VBS est de 3,6 g/100g MS. Cette valeur est comparable aux valeurs obtenues dans d'autres études traitant des sédiments marins du même site de Dunkerque (2,7 à 4,5 g/100g MS) [73,93].

La demande en eau nécessaire pour assurer une consistance standard de nos sédiments est d'environ 62 %. Pour expliquer cette demande en eau élevée, il faut rappeler que lors de l'échantillonnage, uniquement la partie supérieure des sédiments est récupérée dans les lagunes de décantation du port de Dunkerque. Ce qui fait que ces sédiments sont majoritairement composés de particules fines. Cette importante demande en eau qui caractérise la fraction fine des sédiments (62%) est probablement due à la présence des argiles et de la matière organique caractérisées par leur capacité d'absorption d'eau due à leurs surfaces spécifiques et à leurs volumes poreux élevés. Certains travaux ont également montré la capacité des sédiments avec un BET ≈ 6 m²/g à absorber l'eau entraînant une diminution de la fluidité de la pâte [71]. Cette demande en eau est supérieure à celle trouvée pour le GGBFS (38%), ce qui peut être expliqué par la surface spécifique moins importante du laitier.

3.2 Activation alcaline du GGBFS

Suite à la caractérisation des matières premières, les formulations de GGBFS alcali-activé (AAS) incorporant ou pas des sédiments sont réalisées. La maniabilité, le comportement mécanique, la porosité et les temps de prise sont précisés.

3.2.1 Tests d'étalement

Le Tableau 3.7 présente les résultats des tests d'étalement réalisés 10 minutes après l'activation alcaline, pour les formulations avec et sans silicates (SIL) à des rapports E/S de 0,45 et de 0,62. Ces tests permettront d'évaluer la maniabilité des pâtes avant et après substitution du GGBFS par 23 % de sédiments.

Tableau 3.7: Diamètres d'étalement des formulations avec ou sans silicates (SIL), avec et sans sédiments (SED) à des rapports E/S de 0,45 et 0,62

Paramètres des formulations	Présence /Absence de silicates	Présence /Absence de sédiments	Diamètre d'étalement (cm) à 10 min
E/S = 0,45 5% Na ₂ O	Sans SIL	sans SED	19,1
	Ms = 0	avec SED	10,0
	Avec SIL	sans SED	30,3
	Ms = 1,45	avec SED	12,6
E/S = 0,62 5% Na ₂ O	Avec SIL	sans SED	41,5
	Ms = 1,45	avec SED	29,7

A E/S = 0,45 et pour les formulations activées par de la soude, la valeur du diamètre d'étalement est de 19,1 cm. L'incorporation de sédiments cause la diminution du diamètre d'étalement de 19,1 à 10 cm. Suite à l'activation par une solution de soude et de Géosil, le diamètre de 30,3 cm diminue à 12,6 cm après ajout des sédiments.

La réduction des diamètres après l'incorporation des sédiments montre clairement la capacité des sédiments à absorber l'eau du système, vu leur demande en eau élevée. La quantité d'eau efficace n'est donc pas comparable entre des systèmes avec ou sans sédiments. Avec sédiments, l'eau nécessaire à l'activation du GGBFS sera moins disponible vu qu'elle sera captée par les sédiments. Une comparaison entre deux systèmes ayant des maniabilités constantes s'avère judicieuse. Par conséquent, on a fait varier le rapport E/S entre 0,45 et 0,75 afin de trouver la valeur appropriée permettant d'obtenir le même diamètre d'étalement à 10 minutes et par conséquent une même maniabilité avec et sans sédiments. En se focalisant sur les formulations activées par du Géosil, le diamètre d'étalement ciblé est de $30,3 \pm 1$ cm (Tableau 3.7).

La Figure 3.3 montre les diamètres d'étalement à 10 minutes, en fonction de différents E/S pour les systèmes activés aux silicates (solution de Géosil ajustée par de l'hydroxyde de sodium). Le diamètre augmente de 12,6 à 34,5 cm lorsque la teneur en eau du mélange passe de 0,45 à 0,75.

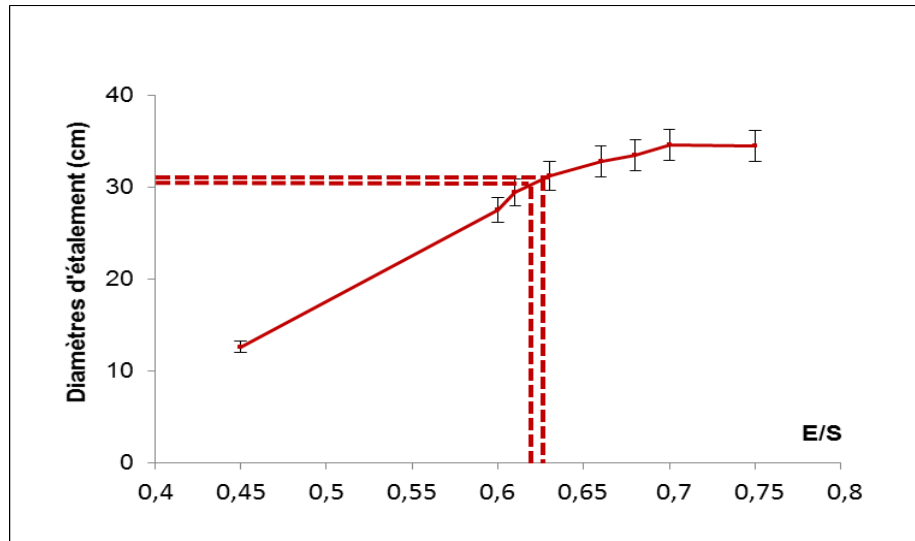


Figure 3.3: Variation des diamètres d'étalement à 10 min pour différentes formulations avec silicates en présence de sédiments en fonction de différents E/S

Un rapport $E/S = 0,62$ semble être convenable pour assurer une maniabilité constante lorsque 23 % des sédiments sont ajoutés. Un diamètre de 29,7 cm a été noté pour une formulation contenant 23 % de sédiments et cette valeur correspond bien à l'intervalle de $30,3 \pm 1$ cm.

3.2.2 Résistances à la compression et porosité

Les valeurs de la résistance à la compression sont présentées dans la Figure 3.4 à des échéances de 1, 3, 7 et 28 jours pour les systèmes activés avec et sans silicates aux deux E/S de 0,45 et de 0,62.

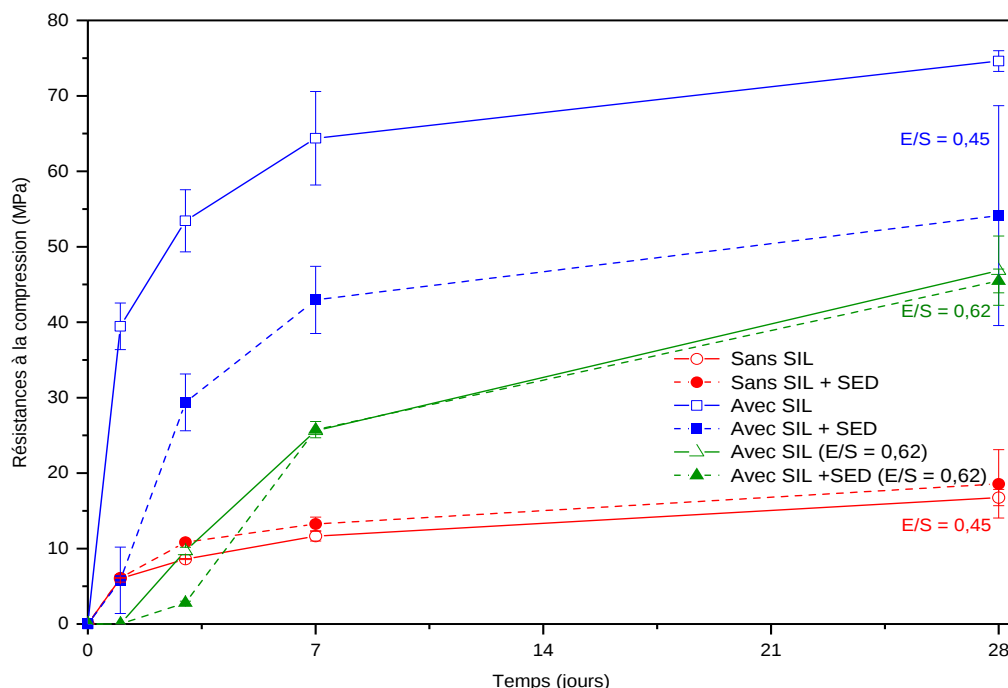


Figure 3.4: Résistances à la compression des formulations avec ou sans silicates (SIL), avec ou sans sédiments (SED) à des rapports E/S de 0,45 (ou 0,62)

Pour les formulations à un rapport E/S de 0,45, la porosimétrie par intrusion de mercure (MIP) a été effectuée et les résultats sont présentés dans le Tableau 3.8.

Tableau 3.8: Porosité des formulations avec ou sans silicates (SIL), avec et sans sédiments (SED) à 28 jours à des rapports E/S de 0,45

Paramètres des formulations	Présence / Absence de silicates	Présence / Absence de sédiments	Porosité (%)
E/S = 0,45 5% Na ₂ O	Sans SIL	sans SED	28,3
	Ms = 0	avec SED	32,1
	Avec SIL	sans SED	8,4
	Ms = 1,45	avec SED	16,8

Ms : Rapport molaire SiO₂/Na₂O

3.2.2.1 Activation à la soude

A un rapport E/S de 0,45, en l'absence de silicates dans l'activateur alcalin, les performances mécaniques atteignent un maximum de 16,8 MPa à 28 jours. La porosité est de 28,3 %. L'ajout de sédiments ne semble pas impacter ni le comportement mécanique ni la porosité des formulations sans silicates. En effet, la résistance maximale à la compression atteinte

après 28 jours est de 18,6 MPa, proche de la valeur observée sans sédiments (16,8 MPa). De même pour la porosité, elle est du même ordre de grandeur que sans sédiments (32,1 %).

Comme indiqué en bibliographie dans le chapitre 1 (paragraphe 1.1.2.3), l'activation par une solution d'hydroxyde a une cinétique rapide dès le plus jeune âge en raison du pH élevé de la solution alcaline. Cette réaction alcaline à démarrage rapide provoque une sorte d'anneaux de produits concentrés autour des grains de laitier laissant la porosité de la matrice mal remplie [27]. Au fur et à mesure que la réaction d'activation se poursuit, la porosité grossière augmente (28,3 %) et la résistance à la compression reste limitée à des faibles valeurs (16,8 MPa). Ces anneaux sont probablement aussi formés dans les formulations avec sédiments, ce qui rend l'effet d'incorporation des sédiments moins visible et explique les résistances à la compression limitées dans notre cas à 17-18 MPa que ça soit avec ou sans sédiments.

3.2.2.2 Activation au Géosil

A un rapport E/S de 0,45, pour les formulations où l'activateur alcalin est un mélange d'hydroxyde alcalin et de Géosil, les résistances à la compression atteignent à 28 jours des valeurs plus importantes (74,6 MPa) que celles obtenues pour les formulations activées à la soude (16,8 MPa). Une faible porosité de 8,4 % a été notée sans sédiments. L'ajout de 23 % de sédiments augmente la porosité à 16,8 % et diminue les résistances de 74,6 à 54,1 MPa tout en ralentissant la cinétique de développement des résistances à la compression spécialement durant les trois premiers jours de la réaction. L'augmentation de la porosité suite à l'incorporation des sédiments implique une baisse des résistances à la compression.

A E/S = 0,62, la formulation sans sédiments donne une résistance mécanique de 46,8 MPa à 28 jours. L'ajout de sédiments à cette formulation au même rapport E/S ne semble pas influencer les performances qui sont maintenues à 45,5 MPa. Ainsi, pour rester à maniabilité constante, l'addition de sédiments accompagnée d'un accroissement de l'apport en eau, diminue la résistance à la compression de 74,6 MPa (E/S = 0,45) à 45,5 MPa (E/S = 0,62). En même temps, à une valeur E/S élevée (0,62), l'incorporation de sédiments ralentit la cinétique du développement de résistances qui ne deviennent mesurables qu'à partir du troisième jour après l'activation alcaline.

Il a été montré dans la littérature (paragraphe 1.1.2.3) qu'aux âges avancés, des propriétés mécaniques élevées sont notées pour les systèmes activés aux silicates [1,22,33]. Les propriétés mécaniques élevées en présence de silicates s'expliquent par le fait que les

silicates supplémentaires fournis par l'activateur réagissent avec les cations calciques provenant de la dissolution du laitier, formant des structures plus denses d'hydrates C-(A)-S-H, donnant une meilleure résistance au liant aux âges avancés [1,21]. En plus, en présence de silicates, le processus d'activation initiale est ralenti en raison du pH plus bas que les systèmes sans silicates, ce qui entraîne une dissolution plus lente du laitier. Ceci permet une diffusion organisée des produits de réaction dans l'espace interstitiel entre les grains de laitier et un meilleur développement des propriétés mécaniques à un âge avancé [27]. La porosité à 28 jours des formulations activées par le Géosil est alors plus faible (8,4 %) que celle dans les systèmes activés par de la soude (28,3 %) [1,184].

L'ajout de sédiments entraîne une diminution des résistances à la compression des mélanges ainsi qu'une augmentation de la porosité (16,8 %). Cela peut être expliqué par un effet de dilution du GGBFS, le précurseur principal de l'activation alcaline dans le milieu suite à l'incorporation des sédiments. Un autre facteur justifiant la diminution de la résistance à la compression : c'est l'importante demande en eau des sédiments. La rétention des molécules d'eau dans les sédiments augmente la porosité du système et rend la quantité effective d'eau disponible pour l'activation du GGBFS plus faible. Plus de porosité et moins de produits qui peuvent se former, ce qui réduit la densité du réseau et les propriétés mécaniques.

En plus de l'effet de dilution du GGBFS en présence de sédiments, et de leur importante demande en eau, les sédiments contiennent diverses phases (carbonates, sels, argiles, matière organique...). Ces phases peuvent avoir des effets antagonistes ou synergiques sur le degré d'activation alcaline en améliorant ou en inhibant la réaction, et en affectant par la suite les résistances à la compression. Citons par exemple l'effet de l'apport des ions carbonates provenant de la dissolution de la Calcite, l'un des principaux composants de nos sédiments. Dans la littérature, certaines publications ont mis en évidence l'effet des ions carbonates sur la réduction des performances mécaniques dues à la formation de carbonates de calcium à la place des silicates de calcium C-A-S-H [50]. D'autres études ont parlé de l'effet de la présence du chlorure de sodium sur le développement des performances mécaniques. Son rôle d'accélérateur ou de retardateur du développement des résistances à la compression dépend de sa concentration dans le milieu [185]. Selon des études précédentes, la matière organique peut former avec les particules d'argile un complexe argilo-humique chargé négativement [88,94,112,124]. Ce complexe a tendance à retenir les particules chargées positivement telles que Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} disponibles dans le milieu [73,89,129]. Dans notre cas, les ions calcium apportés par la dissolution du laitier, nécessaires à la formation des C-S-H, pourraient probablement être retenus par les

sédiments, notamment par le complexe argilo-humique. Cela pourrait également être une cause qui diminue les performances mécaniques des mélanges avec sédiments. N'oublions pas non plus l'effet de diminution de pH qu'apporte l'incorporation des sédiments dans le milieu. Un faible pH indique une quantité moins élevée de calcium réactif "libre, mobile" présent dans le mélange, capable de précipiter et de former des C-S-H [125], ce qui peut causer aussi une diminution des performances mécaniques.

A $E/S = 0,62$, les propriétés mécaniques à 28 jours sont presque identiques avec ou sans sédiments (45,5 MPa et 46,8 MPa respectivement) malgré un retard dans le développement initial de la résistance à la compression en présence de sédiments. Par contre, l'incorporation de sédiments n'a pas eu d'influence sur les performances mécaniques à un âge avancé. Par conséquent, la baisse de la résistance à la compression à maniabilité constante de 74,6 MPa à $E/S = 0,45$ à 45,5 MPa à $E/S = 0,62$, est très probablement liée à l'augmentation de la teneur en eau dans nos systèmes plutôt qu'à l'incorporation des sédiments comme indiqué précédemment. Ceci est en accord avec le même comportement observé sans sédiments, où la résistance à la compression passe de 74,6 MPa à 46,8 MPa, lorsque le rapport E/S passe de 0,45 à 0,62.

3.2.3 Temps de prise

Les temps de prise des différentes formulations sont présentés dans le Tableau 3.9 selon la norme NF EN 196-3 [169].

3.2.3.1 Activation à la soude

A $E/S = 0,45$, en l'absence de silicates, la prise de la pâte commence à 145 minutes et se termine à 200 minutes, soit un temps de prise total de 55 minutes. L'ajout de 23% de sédiments retarde le début du temps de prise à 335 minutes, mais le temps total de prise $\Delta T = T_f - T_i$ reste le même (50-55 min). Cela montre que la présence de sédiments ralentit le début de prise des systèmes activés par l'hydroxyde de sodium.

Comme mentionné précédemment, en raison de la présence de matière organique et de différentes phases argileuses, les sédiments sont connus pour leur importante capacité à retenir l'eau et les cations [73,89]. Cela peut retarder ou réduire la précipitation des hydrates dont la présence est nécessaire pour amorcer le processus de prise.

3.2.3.2 Activation au Géosil

En présence de silicates, la prise commence à 55 minutes et se termine à 75 minutes, ce qui confirme le rôle significatif des silicates dans la réduction du temps de prise par rapport à

l'activation sans silicates [24]. L'addition de sédiments n'affecte pas le début des temps de prise qui reste autour de 55-60 min mais la durée totale de prise devient de 45 minutes, plus lente que les formulations sans sédiments dont la durée totale est de 20 minutes.

A $E/S = 0,62$, le temps de prise initial est de 100 minutes, alors qu'après addition des sédiments, la prise dépasse les 48 heures. A maniabilité constante, l'addition de sédiments entraîne un retard significatif de la prise qui passe de 55 minutes à $E/S = 0,45$ sans sédiments à une prise supérieure à 48 heures à $E/S = 0,62$ en présence des sédiments. Par conséquent, la lente prise à $E/S = 0,62$ peut être due à l'addition de sédiments plutôt qu'à l'augmentation du rapport E/S de 0,45 à 0,62. Contrairement à l'incorporation de sédiments à un rapport E/S de 0,45 qui n'a qu'un faible effet sur les temps de prise.

Tableau 3.9: Temps de prise des formulations avec ou sans silicates (SIL), avec ou sans sédiments (SED) à des rapports E/S de 0,45 (ou 0,62)

Paramètres des formulations	Présence /Absence de silicates	Présence /Absence de sédiments	Temps de prise initial T_i (min)	Temps de prise final T_f (min)	$\Delta T = T_f - T_i$
$E/S = 0,45$ 5% Na_2O	Sans SIL	sans SED	145	200	55
		avec SED	335	385	50
	Avec SIL	sans SED	55	75	20
		avec SED	60	105	45
$E/S = 0,62$ 5% Na_2O	Avec SIL	sans SED	100	290	190
		avec SED	>48heures	-	-

La prise des matériaux alcalis-activés commence lorsque le taux de précipitation des espèces aluminosilicatées dépasse leur taux de dissolution [186]. Plusieurs facteurs tels que la finesse du précurseur, la nature de l'activateur alcalin, la température et le rapport E/S jouent un rôle dans la détermination des temps de prise des pâtes de matériaux alcalis-activés [187]. Pour les deux formulations avec et sans silicates, tous les paramètres (finesse du précurseur, température et E/S) sont fixes sauf la nature de l'activateur alcalin (soude et soude + Géosil). Il a été démontré que les temps de prise sont directement liés à la nature des anions libérés par l'activateur alcalin [6,24,50]. La prise rapide en présence de silicates peut être attribuée à la présence d'une forte concentration d'ions silicates qui réagissent avec les ions Ca^{2+} du laitier. Ceci favorise la précipitation et la formation des hydrates [1,21,24,50,188].

Dans le cas des systèmes activés aux silicates, les temps de prise initiaux ne semblent pas

être influencés par l'ajout des sédiments. Le taux de précipitation élevé des produits d'hydratation est principalement dû aux ions silicates dans le milieu. Ce taux de précipitation élevé semble dominer sur les effets retardateurs que peuvent assurer les différents constituants des sédiments tels que la matière organique, les argiles ou les sels. Il ne faut pas oublier le rôle du pH dans la détermination des temps de prise des mélanges. Pour le même type d'activateur alcalin, un pH moins élevé dans les formulations contenant des sédiments peut causer aussi un retard de temps de prise [189].

A une valeur E/S élevée (0,62), le temps de prise extrêmement long (supérieur à 48 h) des formulations activées aux silicates, observé uniquement en présence de sédiments montre que l'ajout de sédiments affecte plus le temps de prise que l'augmentation de la teneur en eau de 0,45 à 0,62. A ce rapport E/S élevé, l'effet retardateur des sédiments, avec leur capacité d'absorber l'eau et d'échanger des cations à travers le complexe argilo-humique, est plus prononcé qu'à faible E/S (0,45).

Conclusions

Dans ce chapitre, la caractérisation des matières premières (GGBFS et sédiments) a été détaillée. Les résultats ont permis d'identifier les principaux éléments chimiques qui constituent ces matières premières (oxygène, calcium, silicium et aluminium). D'un point de vue minéralogique, le laitier est caractérisé par son caractère amorphe alors que les principales phases constitutives des sédiments sont le Quartz et la Calcite.

En ce qui concerne la granulométrie, les sédiments ont été broyés dans le but d'avoir une distribution granulométrique équivalente à celle du GGBFS étant donné qu'ils serviront comme substituants au GGBFS.

En outre, les analyses chimiques effectuées sur les sédiments en vue de quantifier les polluants organiques et minéraux qui s'y présentent, ont permis de classer ces matériaux selon leur caractère inerte ou dangereux en se basant sur les arrêtés du 12/12/2014 et du 15/02/2016. Notre sédiment de Dunkerque a été classé comme étant non inerte à cause du dépassement des seuils des chlorures, des sulfates, de la fraction soluble et du Molybdène. Les hydrocarbures C10-C40 ainsi que le COT sur contenu total, dépassent aussi les seuils inertes. Par contre, il a été classé comme non dangereux vu que tous les éléments respectent les seuils non dangereux. La teneur en chlorures reste légèrement supérieure au seuil, mais les analyses de Fluorescence X viennent montrer des concentrations moins importantes que le seuil. Le classement de notre sédiment en tant que déchet non dangereux permet de le valoriser dans le domaine de matériaux cimentaires.

Ensuite, les tests expérimentaux servant à étudier le comportement des AAS du point de vue rhéologique ou mécanique ont été aussi présentés. Il a été montré qu'en l'absence de silicates dans l'activateur alcalin, l'addition de 23 % de sédiments à $E/S = 0,45$ permet de maintenir une porosité et des résistances mécaniques comparables à celles obtenues sans sédiments. Cependant, les temps de prise sont ralentis et les diamètres d'étalement sont moins importants. Pas d'effet noté sur la cinétique du développement des propriétés mécaniques.

En présence de silicates avec un E/S de 0,45, l'incorporation de 23 % de sédiments réduit les performances mécaniques et cause l'augmentation de la porosité du système. En raison de la forte demande en eau des sédiments, le rapport E/S est porté à 0,62 afin d'avoir une maniabilité constante en présence de sédiments. D'un point de vue mécanique, la résistance à la compression diminue de façon plus marquée après l'ajout de sédiments. Cependant, dans le cas d'une formulation sans sédiments à $E/S = 0,62$, la résistance diminue du même ordre qu'en présence de sédiments.

Ainsi, à faible E/S (0,45), l'addition de sédiments est la cause de la réduction de la résistance à la compression. Par contre, à E/S élevé (0,62), c'est l'augmentation de la teneur en eau (et non pas la présence de sédiments) qui est principalement responsable de la diminution des propriétés mécaniques.

La cinétique de développement des résistances à la compression est plus lente en présence de sédiments, que dans les systèmes sans sédiments, pour les 2 E/S et en particulier pour le $E/S = 0,62$.

Les temps de prise et la fluidité des pâtes sont influencés par la teneur en eau et par l'incorporation des sédiments. À faible E/S (0,45), l'addition de sédiments augmente légèrement les temps de prise et cause la diminution de la fluidité des pâtes. Par contre, à E/S de 0,62, l'addition d'eau sans sédiments augmente les temps de prise, ce qui est fortement accentué par l'incorporation des sédiments qui augmentent considérablement les temps de prise.

Le contrôle des quantités de sédiments ajoutés ainsi que de la teneur en eau dans le milieu, permettent d'avoir des AAS ayant de bonnes résistances en compression. En plus, la présence des sédiments contribue à résoudre le problème de la prise rapide des AAS en retardant leur temps de prise.

Pour mieux comprendre les effets de retard de cinétique et de développement des propriétés des matériaux contenant des sédiments, l'étape suivante va consister à caractériser nos matériaux afin de préciser les effets du sédiment sur l'activation alcaline du laitier.

4 Caractérisation des matériaux alcali-activés

Suite à la présentation des effets des ajouts sédimentaires sur les propriétés mécaniques et sur la maniabilité des différentes formulations, une étude plus détaillée des systèmes est mise en œuvre afin de tenter d'expliquer les différents comportements observés. Ce chapitre vise alors à caractériser les matériaux alcali-activés synthétisés en se basant sur des analyses calorimétriques, des analyses de RMN du solide, des analyses thermiques et des analyses par diffraction des rayons X.

4.1 Analyse calorimétrique

4.1.1 Activation à la soude

La Figure 4.1 montre les flux de chaleur dégagés ainsi que les résistances à la compression durant les 7 premiers jours de l'activation alcaline pour des systèmes activés par de l'hydroxyde de sodium avec ou sans sédiments (SED) à un E/S de 0,45.

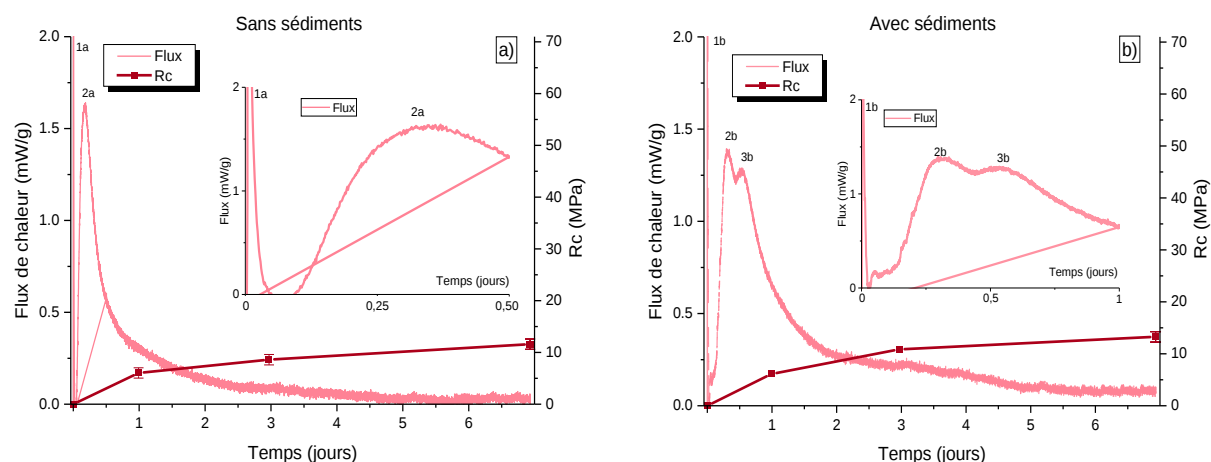


Figure 4.1: Flux de chaleur dégagé et résistance à la compression en fonction des 7 premiers jours de la réaction alcaline pour des formulations activées à la soude à un rapport E/S de 0,45 a) sans sédiments, b) avec sédiments

En absence de sédiments (Figure 4.1 a)), un premier pic initial (pic1a) d'intensité élevée apparaît pendant les 15 premières minutes de l'activation, suivi d'une période d'induction d'une heure, puis d'un pic d'hydratation (pic2a) avec une moindre intensité, 4h après le début de la réaction. Dans ce cas, le début de la phase d'accélération du pic d'hydratation correspond au début de la prise de la pâte du laitier alcali-activé (145 min) et la fin de la phase d'accélération (le sommet du pic d'hydratation) correspond à la fin de la prise (200 min). La réaction atteint un état d'équilibre après 36 heures, et au-delà de cette période, aucun autre pic n'est enregistré.

L'incorporation de sédiments dans les systèmes activés à la soude (Figure 4.1 b)) montre un premier pic (pic1b) durant les 30 premières minutes de l'activation alcaline, complètement identique au premier pic observé sans sédiments. Ensuite, le pic d'hydratation principal est décalé à 6 heures (pic2b) et un pic supplémentaire (pic3b) apparaît 12 heures après le début de la réaction. De même, dans ce cas, le début et la fin de la phase d'accélération du pic d'hydratation sont synchronisés avec le temps de prise initial (335 min) et final (385 min).

Que ce soit avec ou sans sédiments, l'activation alcaline est presque finie 24 heures après le début de la réaction. La comparaison de l'évolution de la chaleur dégagée à l'évolution des résistances mécaniques montre que le pic d'hydratation principal est simultanément avec une augmentation importante des propriétés mécaniques qui s'effectue durant le premier jour de la réaction. Au-delà du premier jour, les résistances à la compression augmentent plus lentement.

Dans les systèmes activés par du NaOH, les différentes étapes telles que la dissolution, l'accélération et la décélération, identifiées dans une courbe d'hydratation du ciment Portland ordinaire sont observées. Cependant, la durée de chacune des étapes est plus courte comparativement à l'hydratation du Portland [12].

En absence de sédiments, le pic initial (pic1a) est dû à la dissolution des grains de laitier qui commence dès les âges précoces, alors que le pic d'hydratation (pic2a), lui correspond à la formation des gels de C-(A)-S-H [12]. La haute alcalinité initiale assurée par la soude NaOH, favorise un démarrage rapide de l'activation. La réaction entre les ions silicium et les ions calcium provenant de la dissolution du GGBFS commence immédiatement pour donner des C-(A)-S-H (pic2a).

L'incorporation de 23% de sédiments dans le système contribue à diminuer légèrement le pH du milieu, ce qui fait que le pic1b correspondant à la dissolution des grains de laitier est décalé d'une quinzaine de minutes par rapport à celui sans sédiments. Les pics d'hydratation (pic2b et pic 3b) sont dus à la formation des produits d'hydratation C-(A)-S-H. Comme discuté dans le chapitre précédent, la matière organique et les argiles des sédiments peuvent former un complexe argilo-humique chargé négativement, qui pourrait consommer une partie des cations présents dans le milieu [73,94,112,124,136], pouvant ainsi causer un retard de la réaction [129].

Dans notre cas, la présence de deux pics d'hydratation peut être expliquée par le fait qu'au début de la réaction, les ions sodium provenant de l'activateur, disponibles déjà dans le milieu sont fixés sur le complexe argilo-humique. Une fois que la dissolution du GGBFS commence, un premier type de C-(A)-S-H (pic2b) ressemblant à celui obtenu sans sédiments (pic2a) commence à se former immédiatement. Au fur et à mesure que la dissolution du GGBFS continue, l'interaction entre les ions calcium et le complexe argilo-humique commence. Comme l'intensité de fixation sur ce complexe dépend de la valence des cations dans le milieu, les ions bivalents Ca^{2+} peuvent déplacer les ions monovalents comme Na^+ , moins énergétiquement retenus et prendre leur place sur le complexe. De ce

fait, un deuxième type de C-(A)-S-H moins riche en calcium et pouvant contenir plus de sodium que le premier commence à apparaître, ce qui justifie la présence du pic3b.

Les faibles résistances à la compression avec et sans sédiments ont été justifiées dans le chapitre 3 (paragraphe 3.2.2.1) par la formation rapide des anneaux d'hydrates C-A-S-H autour des grains de laitier limitant la réaction d'activation [27].

4.1.2 Activation au Géosil

La Figure 4.2 montre les flux de chaleur dégagés ainsi que les résistances à la compression durant les 7 premiers jours de l'activation alcaline par une solution de Géosil et d'hydroxyde de sodium pour les formulations avec ou sans sédiments (SED) à des rapports E/S de 0,45. Sans sédiments (Figure 4.2 a)), 2 pics à 2 et 4 heures (pic1a et pic 2a) apparaissent avant la période d'induction: un pic initial d'intensité élevée et un autre pic supplémentaire. Suite à une période d'induction qui dure quelques heures, le pic d'hydratation ayant une plus faible intensité que le pic initial atteint son maximum un jour après le début de la réaction à 24h (pic 3a).

Suite à l'incorporation des sédiments (Figure 4.2 b)), plus qu'un seul et unique pic de pré-induction qui apparaît (pic 1b). Le pic de post-induction est maintenu (pic 2b). L'incorporation de sédiments entraîne une légère diminution de l'intensité des pics et déplace le pic d'hydratation (post-induction) de 24 à 50 heures. Contrairement aux systèmes sans silicates, que ce soit avec ou sans sédiments, aucun lien n'a pu être établi entre le pic d'hydratation et les temps de prise en présence de silicates. Par contre, comme dans les systèmes sans silicates, un lien est établi entre les pics d'hydratation et un important développement simultané des propriétés mécaniques.

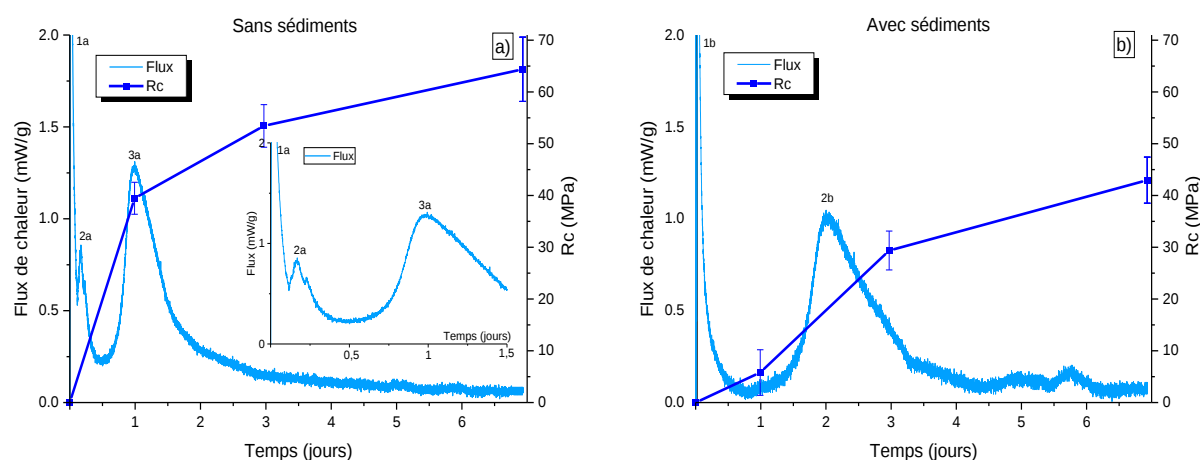


Figure 4.2: Flux de chaleur dégagé et résistance à la compression en fonction des 7 premiers jours de la réaction alcaline pour des formulations activées au Géosil à un rapport E/S de 0,45 a) sans sédiments, b) avec sédiments

En absence de sédiments, le pic initial (pic 1a) de la première heure d'activation correspond à la dissolution des grains de laitier. Le deuxième pic (pic2a), est lié à la formation de silicates de calcium hydratés C-(A)-S-H formée par l'interaction entre les ions silicates de la solution alcaline et les ions Ca^{2+} du GGBFS [12,187,190,191]. Ces hydrates se développent dans l'espace entre les grains de laitier, occupé à l'origine par la solution alcaline [192], ce qui produit un long effet d'induction [193]. Le pic final d'accélération (pic3a) correspond à l'épuisement des alcalins. Ceci cause l'augmentation de la concentration relative de silicium dans le milieu [22]. La formation d'hydrates C-(A)-S-H secondaires riches en silicium et plus denses est alors favorisée. Au début, le processus d'activation est ralenti en raison du pH initial plus bas que celui de la solution d'hydroxyde de sodium, ce qui entraîne une dissolution plus lente du laitier et par conséquent une activation plus lente et plus contrôlée. Ceci permet une diffusion organisée et progressive des produits de réaction dans l'espace interstitiel entre les grains de laitier [22,27].

En présence de sédiments, comme pour toutes les autres formulations, le premier pic (pic1b) correspond à la dissolution du GGBFS et le deuxième pic (pic 2b) est dû à la formation des hydrates C-(A)-S-H. Comme dans les systèmes activés par du NaOH, au début, le complexe argilo-humique retient les cations Na^+ fournis par l'activateur. Mais vu qu'en présence de silicates, la formation des C-(A)-S-H est lente et progressive, le phénomène de rétention des cations Ca^{2+} sur le complexe argilo-humique est probablement plus rapide que la formation des C-(A)-S-H. Par conséquent, il se forme des C-(A)-S-H moins riches en calcium que ceux obtenus sans sédiments, ce qui cause l'apparition du pic 2b.

Que ce soit avec ou sans sédiments, l'activation lente et progressive du GGBFS en présence de silicates, permet d'obtenir de hautes performances mécaniques. Les performances moins bonnes avec sédiments peuvent être alors dû soit à la dilution du GGBFS en présence de sédiments, soit à la formation des C-A-S-H moins riches en calcium. En l'absence de sédiments, le pic correspondant à la formation des C-(A)-S-H secondaires denses se produit à 24 h. Ce pic est simultanément avec l'augmentation des résistances à la compression qui atteignent 40 MPa dès le premier jour. Cependant, ce pic d'hydratation ne se produit pas avant 50 heures en présence de sédiments. Ceci est tout à fait conforme avec les performances mécaniques qui ne sont pas suffisamment développées à 1 jour d'activation, et ne se développent qu'après l'apparition de ce pic, montrant des résistances qui peuvent atteindre les 30 MPa, 3 jours après la réaction.

A $E/S = 0,62$ (Figure 4.3 a)), sans sédiments, les mêmes pics observés à $E/S = 0,45$ sont identifiés, mais décalés dans le temps et de plus faibles intensités. Le pic d'hydratation (pic

2a) se produit 60 heures après l'activation, et un seul pic (pic 1a) est observé avant la période d'induction et non pas deux. La période d'induction dans ce cas est longue (≈ 40 heures). Après l'ajout des sédiments (Figure 4.3 b)), les mêmes pics mais d'intensités plus faibles sont observés et le pic d'hydratation est décalé de 60 à 90 heures en étalant la période d'induction à 64 heures. En ce qui concerne le lien entre la chaleur dégagée et la prise des pâtes, le décalage des pics calorimétriques dans le temps est accompagné d'un ralentissement de temps de prise. A noter aussi que les pics calorimétriques sont simultanés avec une croissance importante des résistances à la compression.

Les mêmes étapes de dissolution des grains de laitier (pic 1a et pic 1b) et de formation de C-(A)-S-H (pic 2a et pic 2b) responsables du développement des propriétés mécaniques sont maintenues. Les type d'hydrates obtenus sont probablement similaires à ceux obtenus à $E/S = 0,45$.

En absence ou en présence de sédiments, aucun pic d'accélération n'apparaît avant 24 heures, ce qui justifie les faibles performances mécaniques à 1 jour dans les deux cas. Vers 3 jours après le début de la réaction, le pic d'accélération est à son maximum sans sédiments, montrant simultanément une bonne résistance à la compression, alors qu'en présence de sédiments, ce pic ne se produit que 84 heures après l'activation, avec de faibles performances mécaniques à 3 jours. Ces résistances s'améliorent au-delà du troisième jour pour rattraper celles sans sédiments 7 jours après l'activation. C'est la teneur en eau élevée à $E/S = 0,62$ qui domine sur l'effet de l'incorporation des sédiments, ce qui explique les mêmes résistances à la compression obtenus à 7 jours avec et sans sédiments.

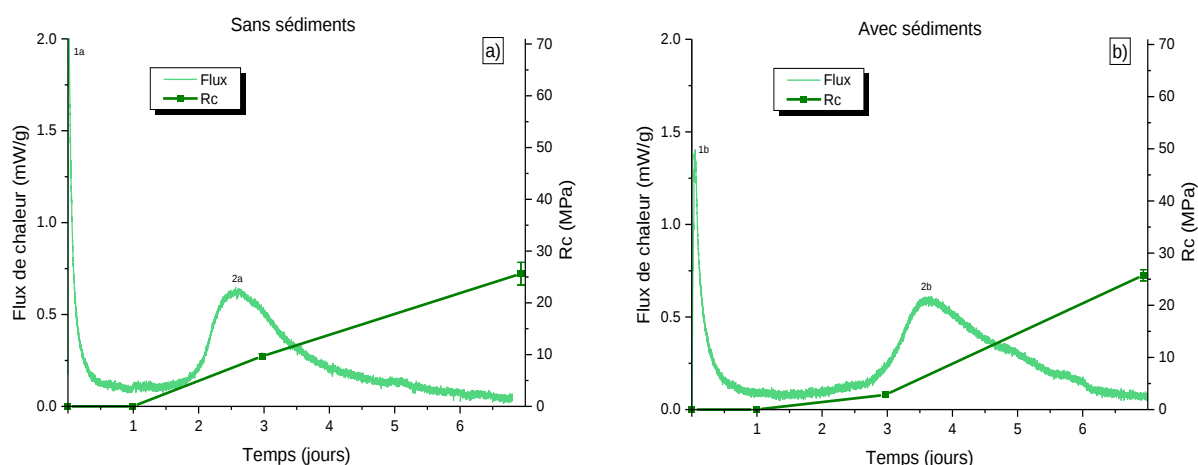


Figure 4.3: Flux de chaleur dégagé et résistance à la compression en fonction des 7 premiers jours de la réaction alcaline pour des formulations activées au Géosil à un rapport E/S de 0,62 a) sans sédiments, b) avec sédiments

Suite à tous ces résultats qui montrent l'effet des sédiments à retarder l'activation alcaline, il est nécessaire de caractériser les matériaux obtenus, afin de voir si l'incorporation des sédiments cause un changement de structure des hydrates et des produits formés ou bien c'est juste un effet retard de la réaction.

4.2 Diffraction des rayons X (DRX)

4.2.1 Activation à la soude

La Figure 4.4 montre les diffractogrammes des formulations de GGBFS activé à la soude à différents temps de cure (2 h, 24 h et 28 jours). Les bandes grises représentent les plages des angles $2\theta^\circ$ où les pics de Tobermorite sont détectables. Les bandes jaunes correspondent aux positions des pics caractéristiques de l'Hydrotalcite.

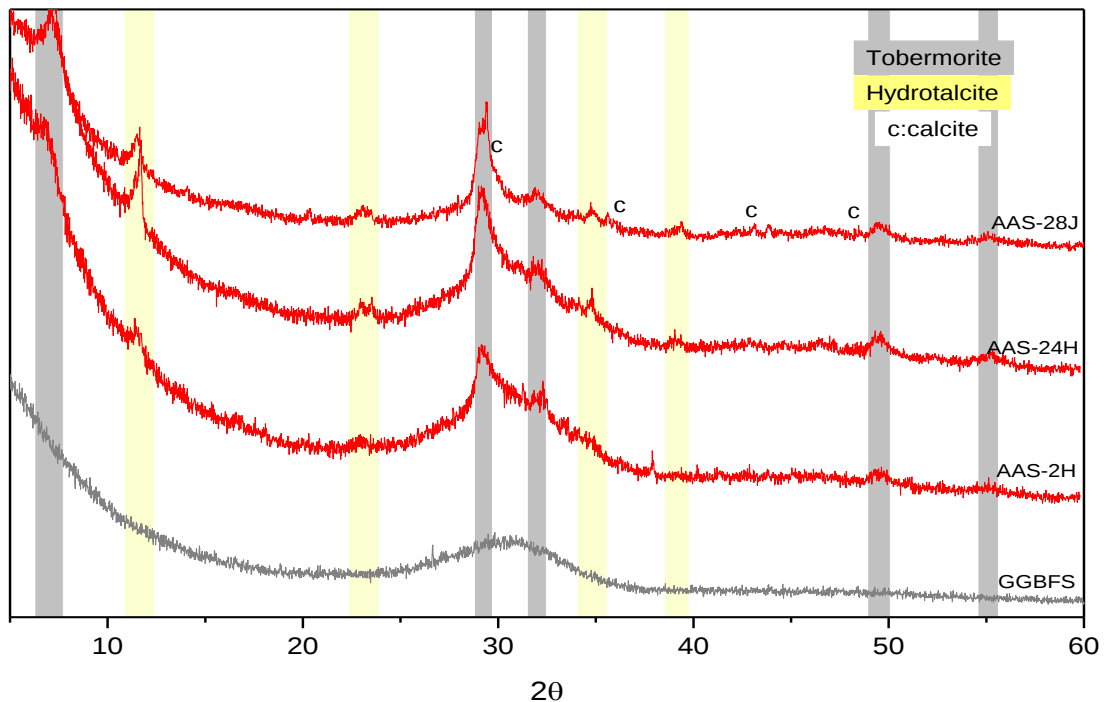


Figure 4.4: Diffractogrammes du GGBFS brut et du GGBFS alcali-activé (AAS) à la soude à différentes échéances (2 h, 24 h, et 28 j)

Dès 2 h après l'activation alcaline, des pics apparaissent à $7,5^\circ$, $28,9^\circ$, $29,8^\circ$, $31,8^\circ$, $49,3^\circ$, $49,9^\circ$ et $54,8^\circ$. Ces pics sont relatifs à la présence dès les jeunes âges des silicates de calcium hydratés (C-S-H). Des pics de Calcite sont identifiés à $29,5^\circ$, $36,1^\circ$, $43,2^\circ$ et $48,6^\circ$. Cette phase provient de la carbonatation des échantillons en contact de l'air.

Les pics qui apparaissent à $11,5^\circ$, $22,8^\circ$, $34,7^\circ$ et $38,5^\circ$ correspondent à la présence de l'Hydrotalcite $Mg_6 Al_2(OH)_{16} (CO_3) \cdot 4H_2O$ formé [194]. Tous les pics continuent à augmenter jusqu'à 28 jours montrant la formation progressive des C-S-H et de l'Hydrotalcite qui sont les produits majoritaires d'une activation alcaline par l'hydroxyde de sodium [195]. Il est important de mentionner la présence d'un halo autour des 30° aux âges précoces. Ce halo

qui correspond au GGBFS n'ayant pas réagi, diminue pour presque disparaître à 28 jours, illustrant la consommation progressive du GGBFS avec le temps.

La Figure 4.5 montre les diffractogrammes des formulations de GGBFS activé à la soude à différentes échéances et incorporant 23% de sédiments. Suite à l'incorporation des sédiments, les différentes phases trouvées sont celles composant le sédiment brut (chapitre 3 paragraphe 3.1.1): le Quartz, la Calcite, la Pyrite, les argiles (Kaolinite, Illite) et l'Halite sont toutes identifiées.

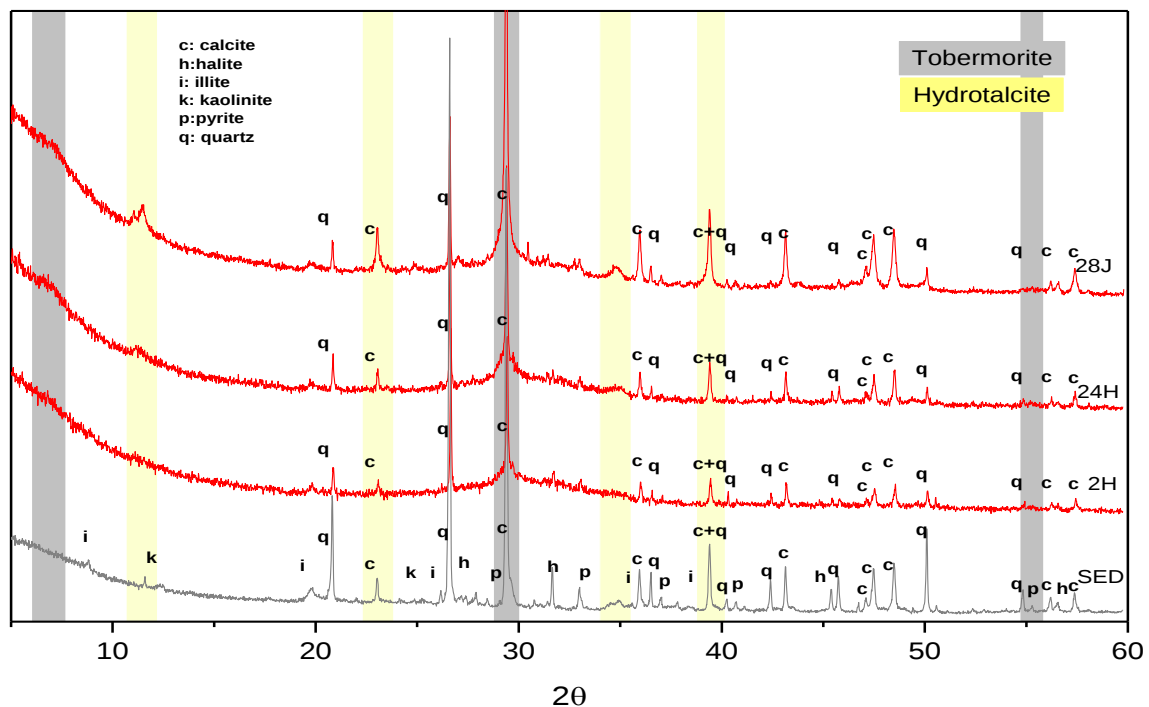


Figure 4.5: Diffractogrammes des SED brut et du GGBFS alcali-activé (AAS) à la soude à différentes échéances (2 h, 24 h, et 28 j) suite à l'incorporation des sédiments

En revanche, les produits de la réaction d'activation alcaline sont moins bien identifiables. Ceux qui sont majoritairement formés sont les silicates de calcium hydratés C-S-H et l'Hydrotalcite.

4.2.2 Activation au Géosil

La Figure 4.6 représente les diffractogrammes des formulations de GGBFS alcali-activé par une solution de soude et de silicates à différentes échéances (2 h, 24 h, 3 j et 28 j). 2h après le début de la réaction, le diffractogramme obtenu est identique à celui du GGBFS brut (halo vitreux autour de 30°). A 24 h, des pics centrés autour de 30° et de 50° relatifs à l'apparition

de la Tobermorite (bandes grises) sont présents [33]. Un pic intense à $29,4^\circ$, et des pics à $23,0^\circ$, $35,9^\circ$, $39,4^\circ$, $43,2^\circ$, $47,4^\circ$, $48,5^\circ$, et $57,5^\circ$ sont dus à la présence de la Calcite dans les échantillons à 24 h et à 3 jours. L'apparition de la Calcite uniquement dans ces échantillons peut être due au fait que ces derniers ont été mal fermés hermétiquement et ils ont dû subir une carbonatation en contact de l'air. L'Hydrotalcite commence à apparaître faiblement à 3 jours. Les C-S-H et l'Hydrotalcite continuent à se former avec le temps. Il est à noter que les pics obtenus sont moins intenses que dans les systèmes sans silicates. Ceci montre la formation d'une moindre quantité de C-A-S-H cristallins en présence de silicates [30,33].

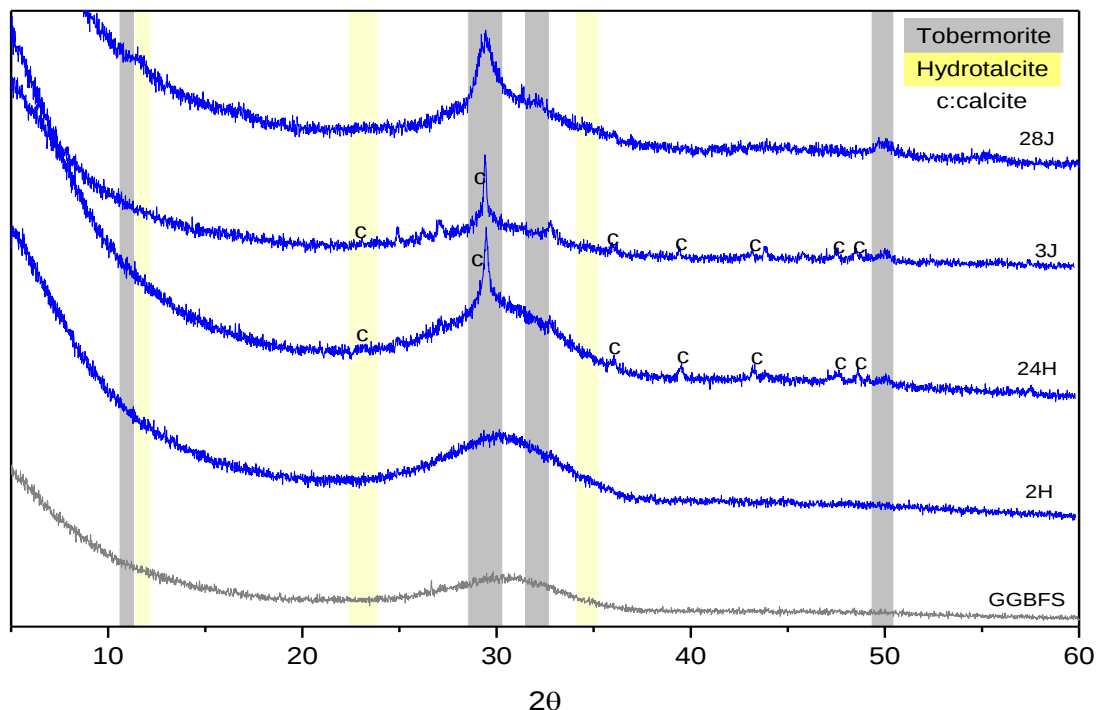


Figure 4.6: Diffractogrammes du GGBFS brut et du GGBFS alcali-activé (AAS) au Géosil à différentes échéances (2 h, 24 h, 3 j et 28 j)

La Figure 4.7 montre les diffractogrammes des formulations de GGBFS alcali-activé en présence de silicates aux mêmes échéances suite à l'incorporation des sédiments. Les différentes phases contenues dans les sédiments bruts de base sont présentes. Les C-S-H et l'Hydrotalcite restent les principaux produits de l'activation alcaline même s'il est difficile de les identifier en présence de sédiments. En plus de ces deux produits, des pics de la Vatérite apparaissent à $24,8^\circ$, $27,0^\circ$, $32,7^\circ$, $43,8^\circ$ et $49,9^\circ$ à 28 jours. Cette phase est un carbonate de calcium, polymorphe de la Calcite mentionnée dans plusieurs études et résultant de la carbonatation des échantillons en contact de l'air [31,33,196].

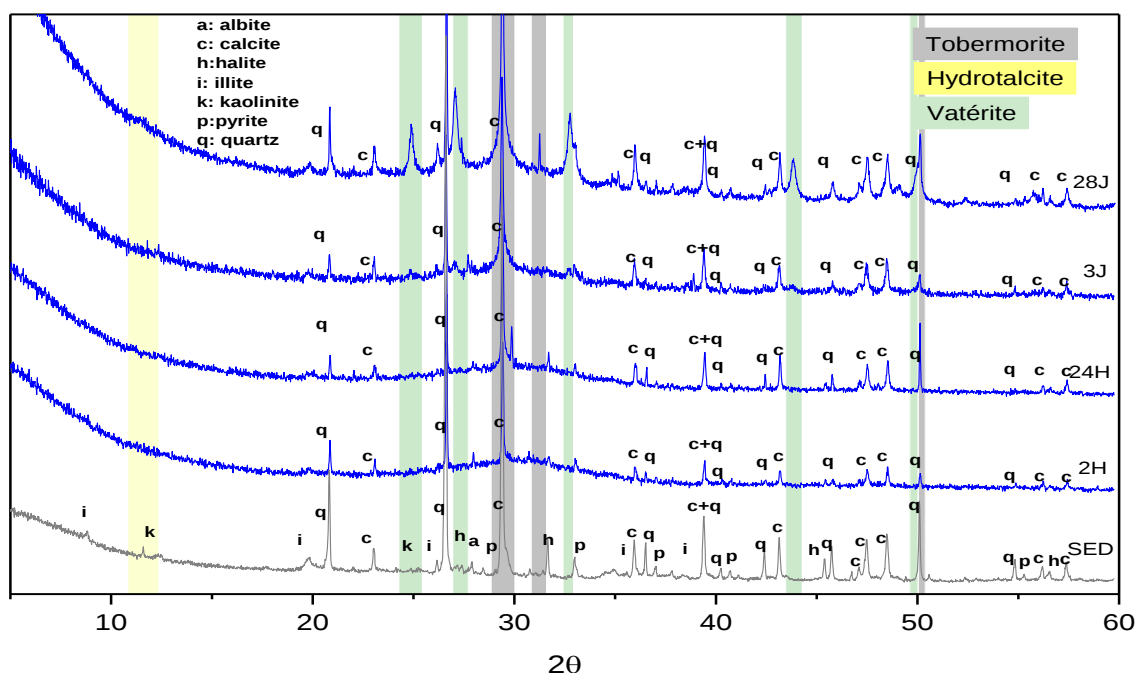


Figure 4.7: Diffractogrammes des SED brut et du GGBFS alcali-activé (AAS) au Géosil à différentes échéances (2 h, 24 h, 3 j et 28 j) suite à l'incorporation des sédiments

A $E/S = 0,62$, les diffractogrammes correspondants présentent les mêmes phases obtenues à $E/S = 0,45$. De ce fait, ils ne vont pas être présentés ici.

Ces résultats montrent qu'en absence ou en présence de sédiments, les principaux produits d'hydratation formés sont les C-(A)-S-H et l'Hydrotalcite. Le degré de cristallinité des hydrates formés varie selon la nature de l'activateur alcalin. Des phases carbonatées (Calcite ou Vaterite) peuvent aussi se former suite au contact des échantillons à l'air libre. Par la suite, des analyses thermiques sont effectuées pour compléter la caractérisation des phases formées.

4.3 Analyses thermogravimétriques (ATG)

4.3.1 Activation à la soude

La Figure 4.8 montre la courbe thermogravimétrique (TG) pour les formulations activées à la soude à 28 jours en fonction de la température. Le suivi des dégagements de H_2O et de CO_2 est assuré par la spectrométrie de masse couplé à la TG. Pour ces systèmes, les données indiquent une perte de masse principale entre 105-250 °C, cette dernière peut être due à la déshydratation des C-(A)-S-H formés et une perte de masse entre 300 °C et 400 °C probablement due à la déshydroxylation de la phase Hydrotalcite $Mg_6 Al_2(OH)_{16} (CO_3) \cdot 4H_2O$ [33,197]. Les courbes de courant d'ions montrent des pics correspondant à la perte de molécules d'eau vers les mêmes températures, et confirment donc ces mécanismes. Entre 500 et 650 °C, une troisième perte de masse est notée. Cette dernière est accompagnée d'un dégagement de CO_2 . Elle pourra alors correspondre à la décarbonatation soit de la phase Hydrotalcite (perte de masse entre 500 et 600 °C) [33,197], soit de la Calcite mal cristallisée (perte de masse entre 500 et 700 °C).

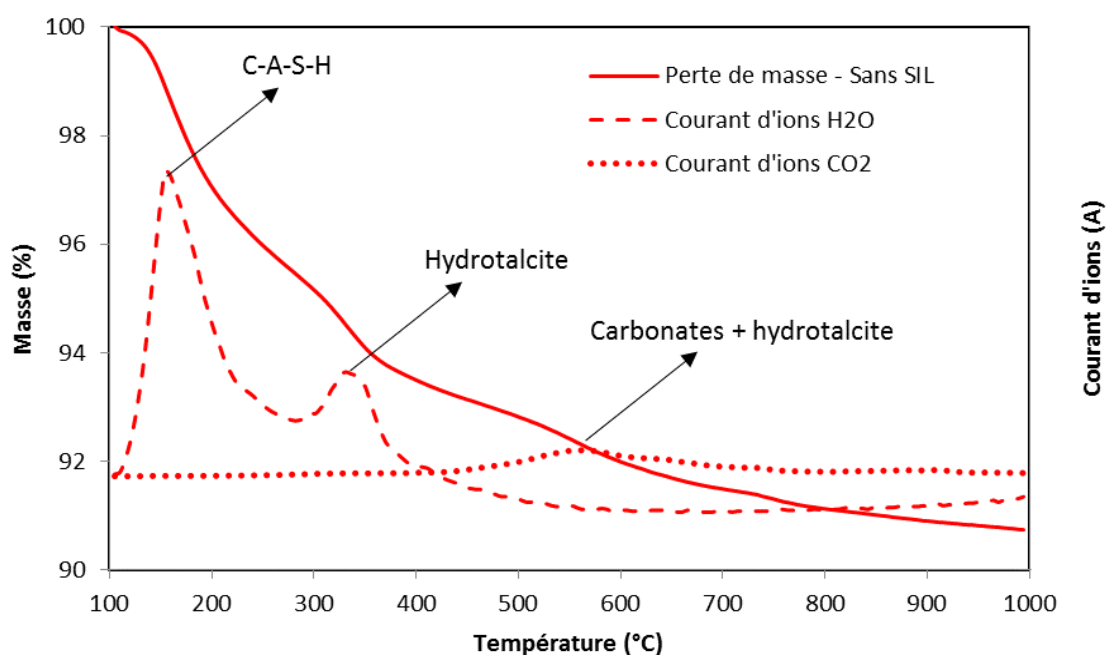


Figure 4.8: Courbe thermogravimétrique et courant d'ions des molécules d'eau et de dioxyde de carbone pour les formulations activées à la soude en fonction de la température

La Tableau 4.1 présente le pourcentage de pertes de masses des formulations de GGBFS activé à la soude à 2 h, 24 h, 3 j et 28 j entre 105 et 250 °C (pertes de masses dues à la déshydratation des C-A-S-H), entre 250 et 500 °C (pertes de masses due à la

déshydroxylation de l'hydrotacite), et les pertes de masses totales entre 105 et 500 °C, afin d'évaluer les quantités d'eau liée aux produits formés dans chacun des systèmes.

Tableau 4.1: Pourcentages de pertes de masse des formulations activées à la soude à un rapport E/S de 0,45 sans et avec sédiments

Formulations	Perte de masse (%) entre 105-250°C				Perte de masse (%) entre 250-500°C				Perte de masse totale (%) entre 105-500°C			
	2h	24h	3j	28j	2h	24h	3j	28j	2h	24h	3j	28j
Sans SED	2,0	3,0	3,4	4,1	2,7	3,2	3,2	3,2	4,7	6,2	6,6	7,3
Avec SED	1,4	2,3	2,9	3,7	2,1	2,8	3,1	3,2	3,5	5,1	6,0	6,9

Dans notre cas, comme des pertes de masses dues à la décarbonatation de la Calcite ou la Vâtérîte sont présentes vers 600 °C, la limite de température prise en compte sera de 500 °C. En plus, dans les formulations contenant des sédiments, les pertes de masse dans ces plages de température ne seront pas suffisantes pour indiquer la teneur en eau liée aux produits de la réaction, vu que les sédiments bruts non activés présentent d'importantes pertes de masse avant 500 °C dues à la présence des argiles et de la matière organique qui se déshydratent. Ainsi, dans les formulations où les sédiments sont incorporés, les pertes de masse provenant des sédiments bruts dans chacun des intervalles de températures, ont été soustraits de la perte de masse obtenue, afin de quantifier uniquement les produits formés.

D'après le chapitre 3 (Figure 3.1), la courbe TG des sédiments bruts montre une perte de masse de 0,5 % entre 105 et 250 °C, et une perte de masse de 4,2 % entre 250 et 500 °C, ce qui fait une perte de masse totale de 4,7 % entre 105 et 500 °C. Sachant que les sédiments sont incorporés dans les formulations à 23 % uniquement, ces pourcentages sont recalculés en tenant en compte ce taux de substitution. Les calculs permettent alors de donner un pourcentage de 0,1 % qui doit être soustrait des pourcentages de pertes de masses entre 105 et 250 °C pour les formulations contenant des sédiments, un pourcentage de 1 % pour les températures entre 250 et 500 °C, et un pourcentage de 1,1 % pour les pertes de masses totales entre 105 et 500 °C. Donc le Tableau 4.1 présente les pertes de masses pour les deux formulations activées par de la soude, sans ou avec sédiments.

Avant l'incorporation des sédiments, les pertes de masse entre 105 et 250 °C sont à toutes les échéances supérieures aux pertes de masses des formulations contenant des sédiments. Ceci montre que la quantité d'eau libérée en absence de sédiments est plus importante [33,198]. Si on considère que la structure des C-A-S-H formés avec et sans sédiments est similaire, on déduit une quantité de produits d'hydratation plus importante en

absence de sédiments. En ce qui concerne les pertes de masse entre 250 et 500 °C, elles sont identiques (3,2 %) à 28 jours mais présentant une cinétique plus lente en présence de sédiments. Si on considère que la structure de l'Hydrotalcite formé est similaire entre les systèmes avec ou sans sédiments, on peut conclure que la formation de l'Hydrotalcite est plus rapide en absence de sédiments. Entre 105 et 500 °C, les pertes de masse dans les systèmes sans sédiments sont aussi supérieures aux pertes de masse dans les systèmes avec sédiments.

Dans certaines études, la perte de masse totale de 105 à 600 °C représentant la teneur en eau chimiquement liée a été considérée comme une mesure relative du degré de réaction dans des systèmes alcali-activés sous réserve que les produits formés aient la même structure [33].

En considérant que la structure des hydrates formés dans nos systèmes avec et sans sédiments est la même, on peut conclure que moins d'hydrates sont formés en présence de sédiments. Pourtant ce faible écart entre les pourcentages avec et sans sédiments ne se répercute pas vraiment sur les propriétés mécaniques qui sont restées équivalentes. D'autres essais sont nécessaires pour compléter la compréhension des systèmes.

4.3.2 Activation au Géosil

Les courbes thermogravimétriques des formulations activées en présence de silicates à 28 jours, ainsi que le suivi des gaz dégagés en fonction de la température sont présentés dans la Figure 4.9.

Les courbes indiquent la présence de C-(A)-S-H (perte de masse principale entre 105-250 °C) et d'Hydrotalcite $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (perte de masse entre 250 °C et 500 °C). Les pertes de masse à partir de 550 °C accompagnées par des pics montrant le dégagement de CO_2 , sont probablement dues à la décarbonatation soit de l'Hydrotalcite soit de la Calcite.

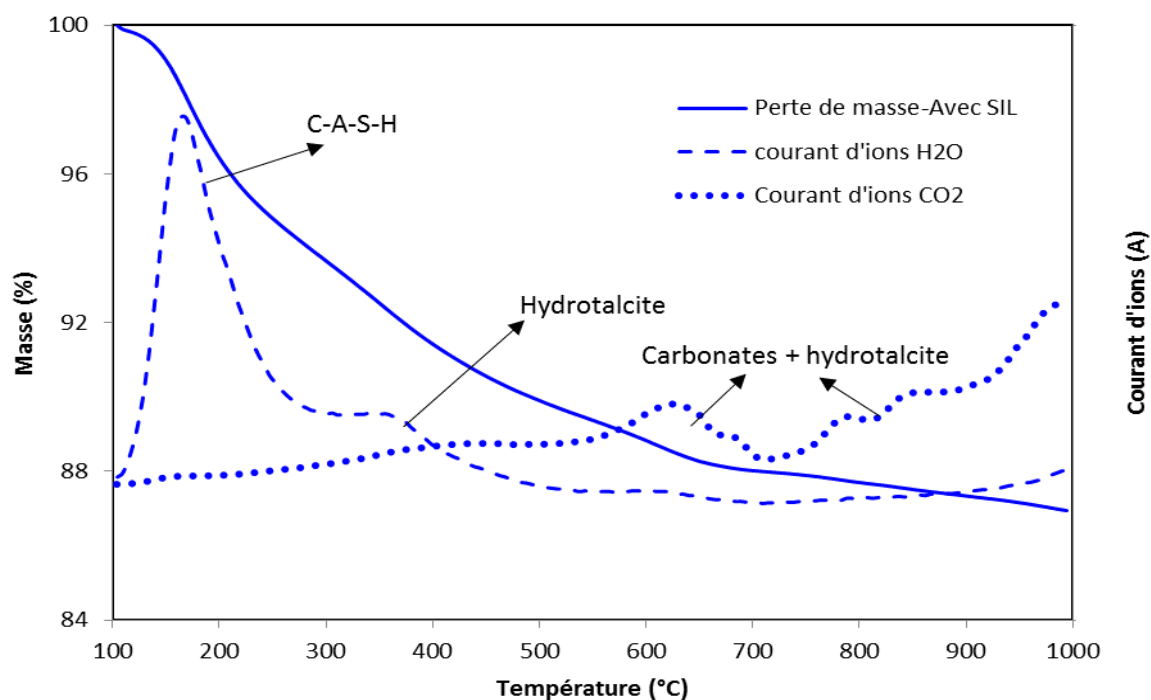


Figure 4.9: Courbe thermogravimétrique et courant d'ions des molécules d'eau et de dioxyde de carbone pour les formulations activées au Géosil en fonction de la température

Le Tableau 4.2 montre les pourcentages de perte de masse des formulations de GGBFS alcali-activé par du Géosil à différentes échéances pour plusieurs intervalles de températures déterminés.

Tableau 4.2: Pourcentages de pertes de masse des formulations activées au Géosil, avec ou sans sédiments (SED) à des rapports E/S de 0,45 et de 0,62

Formulations	% de perte de masse (105-250°C)				% de perte de masse (250-500°C)				% de perte de masse totale (105-500°C)			
	2h	24h	3j	28j	2h	24h	3j	28j	2h	24h	3j	28j
Sans SED (E/S = 0,45)	1,3	2,7	3,6	5,2	1,3	2,1	4,8	4,9	2,6	4,8	8,4	10,1
Avec SED (E/S = 0,45)	0,9	1,7	2,4	4,1	0,7	2,0	4,6	4,2	1,6	3,7	7,0	8,3
Sans SED (E/S = 0,62)	0,1	1,3	3,2	5,3	0,1	1,4	4,1	4,2	0,2	2,7	7,3	9,5
Avec SED (E/S = 0,62)	0,1	0,9	1,0	4,6	0,3	0,7	3,2	4,7	0,4	1,6	4,2	9,3

La comparaison entre systèmes avec et sans silicates montre qu'à 28 jours, les pertes de masse sont plus faibles pour le GGBFS activé à la soude que pour le GGBFS activé aux silicates. L'activation du GGBFS à la soude permet une réaction rapide dès les premières heures jusqu'au premier jour de la réaction alcaline avec des pourcentages de pertes de masse totale entre 105 et 500 °C supérieurs aux pourcentages dans les systèmes activés en présence de silicates (4,7 > 2,6 à 2 h, et 6,2 > 4,8 % à 24 h) d'après le Tableau 4.1 et Tableau 4.2.

En présence de silicates, l'activation précoce se fait plus lentement. Cependant, à partir du 3^{ème} jour après le début de la réaction et jusqu'à des âges avancés (28 jours), les pertes de masses totales sont plus élevées pour les systèmes avec silicates. De plus, la teneur en eau liée aux C-(A)-S-H (entre 105 et 250 °C) et le pourcentage de perte de masse relatif à la phase Hydrotalcite (entre 250 et 500 °C) sont aussi plus élevés en présence de silicates. Ces résultats sont en accord avec ceux d'une étude antérieure [33], où moins d'eau liée a été observé dans les produits de réaction avec NaOH que dans le GGBFS activé par en présence de silicates [184].

A E/S = 0,45, que ce soit pour des intervalles de températures entre 105 et 250°C, entre 250 et 500 °C ou bien entre 105 et 500 °C, les pertes de masses dans les formulations sans sédiments sont plus importantes que les formulations avec sédiments. En considérant que la structure des hydrates formés dans nos systèmes avec et sans sédiments est la même, on peut conclure que moins d'hydrates sont formés en présence de sédiments.

A E/S = 0,62, les pertes de masses à 2 heures suite à l'activation alcaline montrent un début de réaction lent avec et sans sédiments. Une fois que la réaction démarre, une plus grande teneur en eau est liée aux hydrates formés en absence de sédiments. A 28 jours, les pertes de masses entre 105 et 250 °C (C-A-S-H), entre 250 et 500°C (Hydrotalcite) et les pertes de masses totales entre 105 et 500 °C sont supérieures pour les formulations sans sédiments. Ces conclusions montrent encore une fois que, quelle que soit la teneur en eau dans le système, la quantité d'eau liée est plus importante pour les formulations sans sédiments. Cela peut être dû à l'effet de dilution du GGBFS dans les systèmes avec sédiments, ou bien de l'effet de retard que causent les sédiments une fois incorporés. Cet effet est manifesté par moins d'hydrates formés à une échéance bien déterminée (sous-réserve que la structure des C-A-S-H soit similaire avec et sans sédiments). Les analyses précédentes donnent une estimation de la réactivité et de la quantité de produits formés durant l'activation alcaline, mais la RMN est réalisée pour avoir plus d'informations sur ces paramètres en plus d'avoir des données sur la structure des hydrates formés.

4.4 Résonance magnétique nucléaire (RMN)

4.4.1 RMN MAS des matières premières

Pour commencer, une description des spectres des matières premières est nécessaire (Figure 4.10 et Figure 4.11). En RMN du ^{29}Si , le GGBFS brut présente un pic large dont le maximum est vers -75 ppm [199–201]. Ce pic large provient du silicium se situant principalement dans un site Q^0 . Le spectre RMN ^{27}Al présente un pic large entre 55 et 68 ppm ayant un maximum vers 60 ppm [200]. Ce pic correspond à de l'Al (IV) tétra coordonné caractéristique du laitier brut [48].

En ce qui concerne les sédiments, les spectres RMN ^{29}Si ne sont pas assez résolus et cela est due à la présence de l'élément Fer (5%) qui peut perturber les analyses. Pour réduire ces effets, de la glycine a été ajoutée à l'échantillon analysé. Elle permet de diluer magnétiquement l'échantillon sans donner de signal en RMN ^{29}Si et ainsi d'avoir un spectre plus résolu. On distingue ainsi deux pics dans le spectre RMN des sédiments bruts: un premier pic à -92 ppm due à la présence des argiles dans les sédiments [202] et un plus petit pic à -108 ppm correspondant au Quartz [200,203]. Ces deux phases ont été identifiées en DRX.

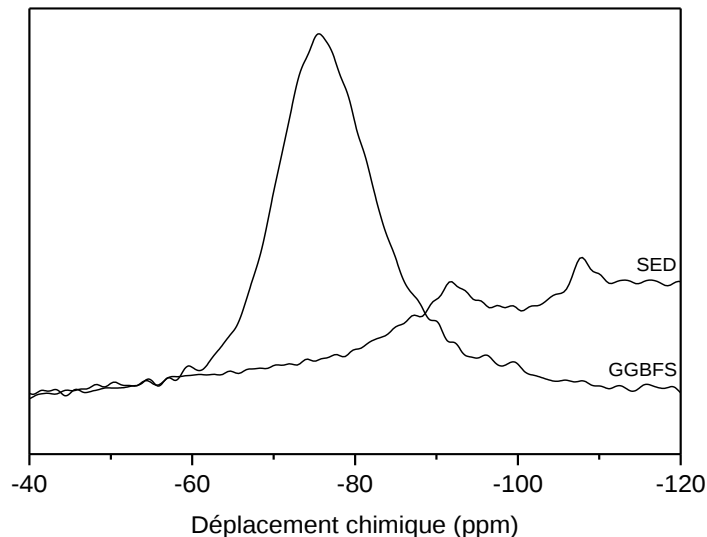


Figure 4.10: Spectres RMN MAS du ^{29}Si du GGBFS et des sédiments bruts (SED)

En RMN ^{27}Al , un pic à intensité élevée à 4 ppm est attribué à l'aluminium en environnement octaédrique Al(VI) dans les argiles (Illite et Kaolinite) et deux petits pics à 58 et 71 ppm correspondant à de l'aluminium tétraédrique Al(IV) [78,80,203]. Le pic à 71 ppm correspond

à l'Al dans l'Illite [202], alors que le pic à 58 ppm serait probablement dû à la présence des feldspaths [125,202,204].

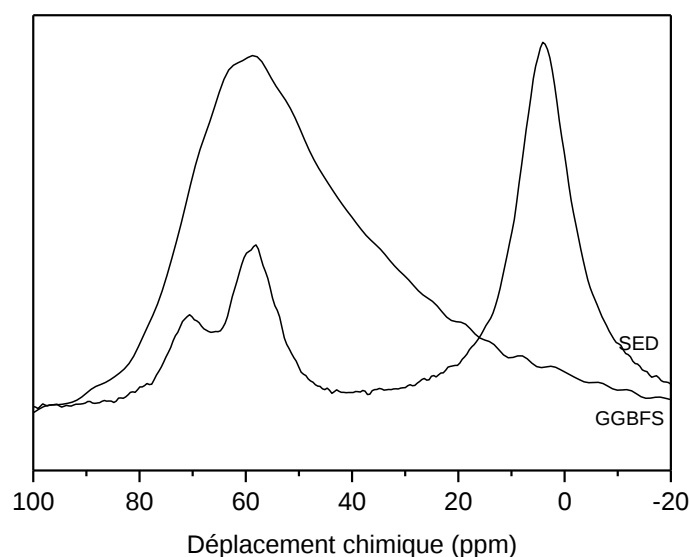


Figure 4.11: Spectres RMN MAS du ^{27}Al du GGBFS et des sédiments bruts (SED)

La nature chimique complexe des matériaux alcali-activés, et la formation d'hydrates C-A-S-H en grande partie amorphe, difficilement détectables par les autres techniques analytiques, rend compliqué la compréhension des systèmes. D'où l'intérêt de la RMN qui permet de détecter les C-A-S-H et décrire leur structure à travers la détermination des environnements chimiques locaux du silicium et de l'aluminium. Ces atomes ont des déplacements chimiques caractéristiques permettant de distinguer la présence des C-A-S-H.

4.4.2 Activation à la soude

La Figure 4.12 a) montre le spectre de RMN ^{29}Si et la Figure 4.12 b) le spectre de RMN ^{27}Al des formulations de GGBFS alcali-activé à la soude à des échéances de 2 h, 24 h, et 28 jours. Les spectres en traits pleins sont relatifs aux formulations avant l'incorporation des sédiments alors que les spectres en pointillés correspondent aux formulations contenant des sédiments.

Suite à l'activation alcaline des formulations dépourvues de sédiments par du NaOH, les spectres RMN ^{29}Si enregistrés à 2 heures, 24 heures et 28 jours indiquent une consommation progressive du laitier, marquée par la diminution du pic à -75 ppm avec le temps. Les pics à -79 ppm (Q^1), -82 ppm ($\text{Q}^2(1\text{Al})$), et -85 ppm (Q^2) commencent à apparaître dès les jeunes âges (2h). Selon la littérature, des pics à des déplacements

chimiques similaires, dues à la présence du C-(A)-S-H, sont retrouvés suite à l'activation alcaline du GGBFS [26,54,201,205]. Ces différentes positions du silicium sont représentés dans la Figure 4.13. La réaction continue à se dérouler au fil du temps, jusqu'à ce que les pics deviennent plus individualisés 28 jours après l'activation.

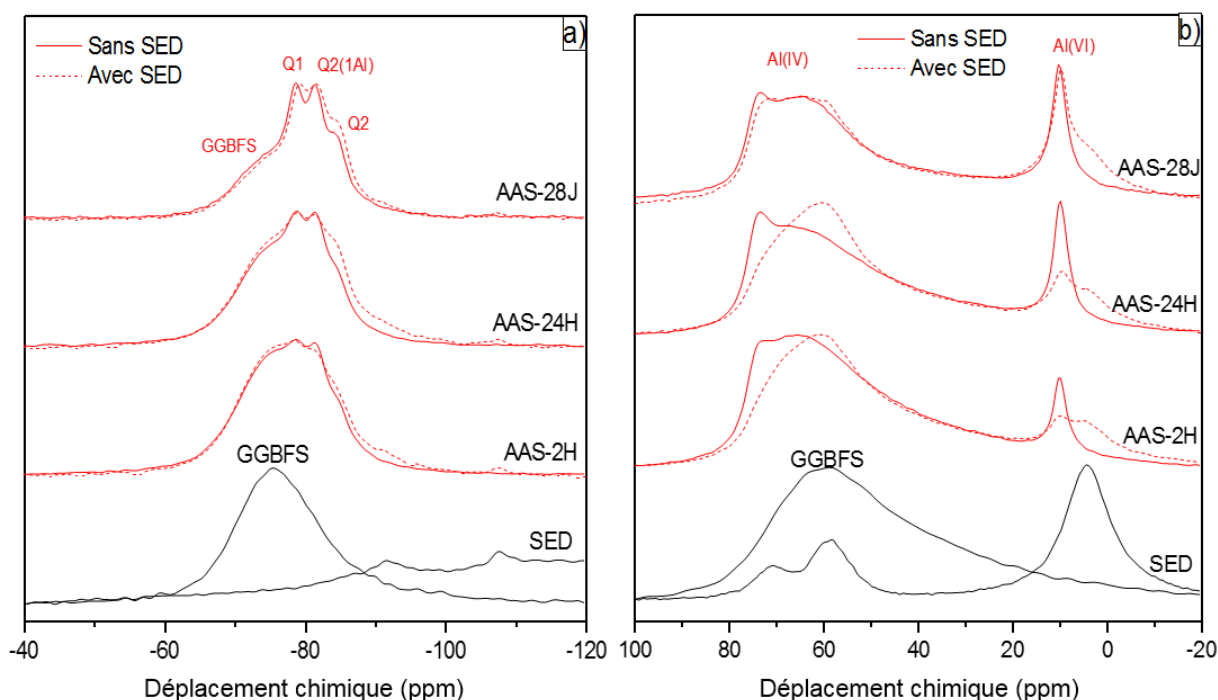


Figure 4.12: Spectres RMN MAS du ^{29}Si (a) et de l' ^{27}Al (b) des matières premières et du GGBFS alcali-activé à la soude (AAS et AAS + SED) à $E/S = 0,45$ à différentes échéances (2 h, 24 h, et 28 j)

En RMN ^{27}Al , dès 2 heures suite à l'activation alcaline par de l'hydroxyde de sodium, le spectre révèle la présence d'aluminium tétraédrique Al(IV) donnant un large signal entre 60 et 75 ppm. Le pic le plus visible à 73 ppm correspond à de l'Al occupant un tétraèdre du dimère de l'unité de Dreierketten [206]. Le large signal pourrait être constitué aussi de pics à 63 ppm correspondant à l'aluminium (IV) en position non pontante [207], et à 67 ppm dans des sites pontants. L'Al à ces différentes positions est caractéristique de la présence des C-A-S-H [196,205,207,208]. Ces différentes positions de l'aluminium sont représentés dans la Figure 4.13. Le pic d'Al(VI) à 9 ppm, peut être dû à la présence de l'Hydrotalcite [48,196,205]. Avec le temps, les pics s'accroissent montrant la formation progressive de l'Hydrotalcite et l'incorporation progressive de l'Al dans les sites pontants de la structure des C-S-H. Selon la bibliographie, l'aluminium du laitier forme d'abord l'Hydrotalcite. Le reste de l'aluminium s'incorpore dans les C-A-S-H en substitution du Si [32,209].

Suite à l'ajout des sédiments, en RMN ^{29}Si , on retrouve au bout de 24h les pics identiques à ceux visibles à 2h sans sédiments. Les pics provenant des sédiments sont aussi identifiables vers -92 et -107 ppm mais avec de très faibles intensités, à cause de l'effet dilution des sédiments. Avec le temps, et au bout de 28 jours, les spectres avec et sans sédiments se ressemblent montrant la formation de produits similaires. En ce qui concerne la RMN de l'aluminium, en plus du pic à 9 ppm dû à la formation de l'Hydrotalcite ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) qui apparaît dès 2h après l'activation, un pic à 4 ppm est aussi observé. Ce dernier provient de la présence d'Al(VI) dans les argiles (Illite et Kaolinite). A cette échéance, les formulations avec sédiments montrent un large signal entre 50 et 80 ppm où la distinction des différents pics est difficile. A partir des âges avancés (28 jours), les pics à 58 et 71 ppm provenant de l'Al(IV) dans les sédiments et des pics à 63, 67 et 73 ppm provenant de l'activation alcaline du laitier commencent à s'individualiser. A cette échéance, les spectres avec et sans sédiments deviennent semblables.

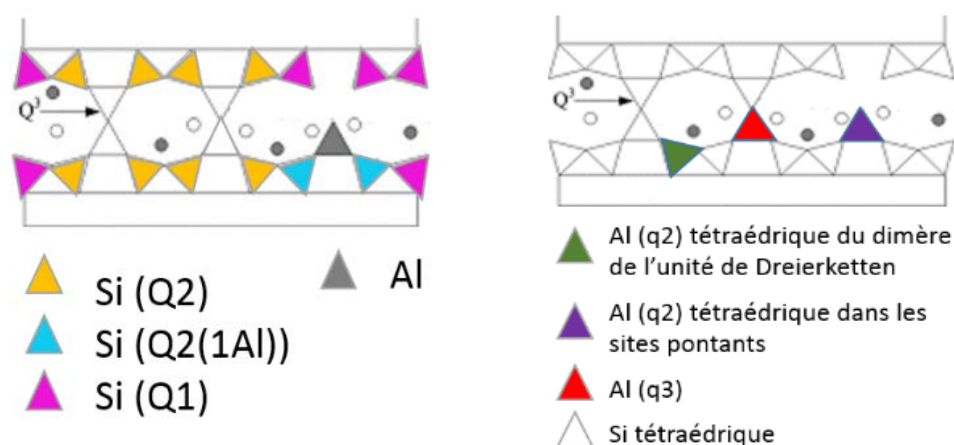


Figure 4.13: Différentes positions du silicium (à gauche) et de l'aluminium (à droite) dans la structure des C-A-S-H

La Figure 4.14 montre un exemple de la déconvolution d'un spectre de RMN ^{29}Si d'une formulation de AAS activé à la soude à 28 jours. Le spectre RMN ^{29}Si à 28 jours montre les pics à -79 ppm (Q^1), -82 ppm ($\text{Q}^2(1\text{Al})$) et -85 ppm (Q^2). En plus de ces pics, le pic à -75 ppm est aussi présent montrant les restes de GGBFS non réagissant à ce stade de la réaction. La fraction de silicium dans le GGBFS pour chaque position des C-S-H peut être évaluée à partir de la déconvolution numérique de l'intensité des spectres de RMN du Silicium [210]. On suppose que les phases C-(A)-S-H d'un même système auront la même position et la même forme de pic.

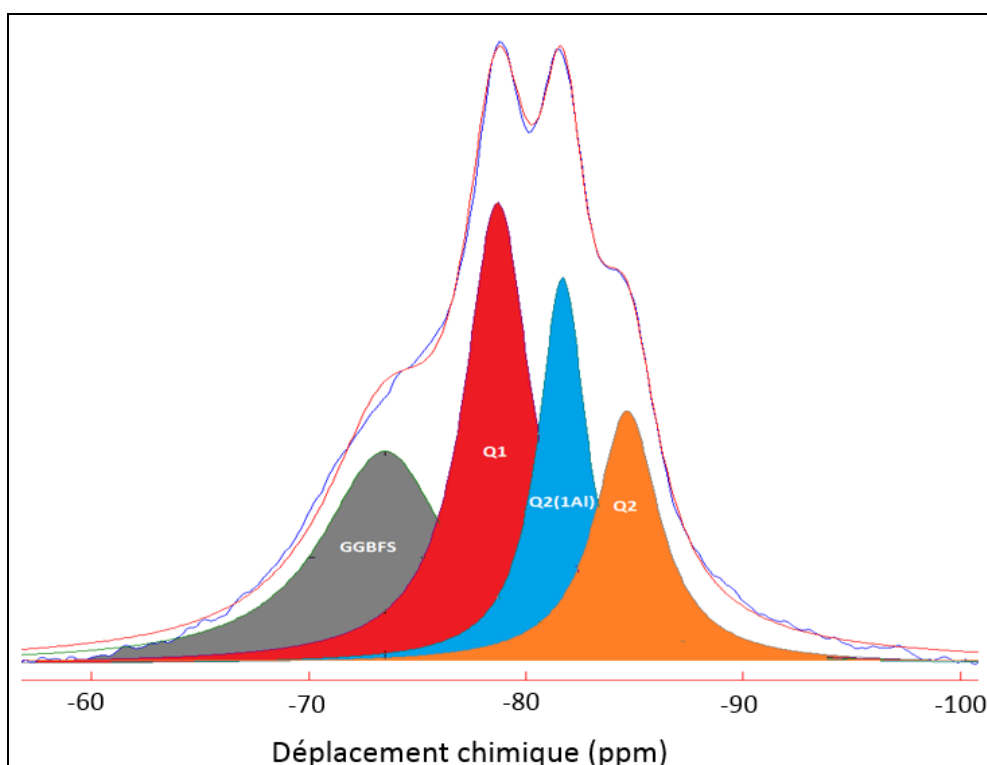


Figure 4.14: Spectre RMN MAS déconvolué du ^{29}Si du AAS activé à la soude à 28 jours

Les résultats de déconvolution des différents spectres ont permis de calculer le degré de réaction (DR) du GGBFS, la longueur moyenne de chaîne (longueur moyenne de chaîne-MCL) et le rapport Si/Al des phases C-(A)-S-H formés [176]. Il faut savoir que le calcul de la MCL est effectué afin de faire des comparaisons entre les systèmes. Mais ce paramètre reste à caractère indicatif vu que la dissolution du laitier est non congruente, ce qui peut fausser la déconvolution du pic à -75 ppm. Les formules utilisées sont citées dans le chapitre 2 (paragraphe 2.5.2.3).

Les résultats des calculs pour les formulations avec et sans sédiments à 28 jours sont présentés dans le Tableau 4.3. Pour les formulations avec sédiments, ces derniers sont incorporés à 23 %. Donc, les pourcentages sont recalculés en tenant en compte de ce taux de substitution pour pouvoir comparer les formulations avec et sans sédiments.

Dans les deux formulations, le silicium est préférentiellement en position Q^2 ($Q^1 < Q^2 + Q^2(1Al)$). Les résultats montrent que les chaînes des hydrates dans les formulations avec sédiments ont une longueur MCL du même ordre de grandeur que celle des formulations ne contenant pas de sédiments (5,5 et 5,2). Les deux formulations avec et sans sédiments présentent des rapports Si/Al identiques montrant que la présence de sédiments n'affecte pas le taux d'incorporation d'aluminium dans les C-A-S-H formés. Des $Al/Si > 0,1$ indiquent

un degré élevé de substitution de l'aluminium au silicium dans les C-S-H [209]. En ce qui concerne le degré de réaction, il est plus faible en présence de sédiments (55 % < 69,5%).

Tableau 4.3: Résultats de calcul (%) de la déconvolution des spectres RMN ^{29}Si et résultats calculés des DR, MCL et Si/Al des AAS activés à la soude, avec ou sans sédiments à un rapport E/S de 0,45 à 28 jours

	C-A-S-H				GGBFS	SED	C-A-S-H		
	Q^2 (-85ppm)	$Q^2(1Al)$ (-82ppm)	Q^1 (-79ppm)	Q^3 (-91ppm)	Q^0 (-75ppm)	Quartz (-107ppm)	MCL	Al/Si	DR
Sans SIL	17,4	21,1	31,0	-	30,5		5,2	0,15	69,5
Sans SIL + SED	14,2	17,0	22,9	0,8	44,8	0,3	5,5	0,16	55,0

Tous ces résultats indiquent alors un démarrage rapide de la réaction alcaline à la soude exprimé par la présence du Tobermorite et de l'Hydrotalcite dès les premières heures d'activation. La présence des sédiments cause un retard dans la formation des produits aux jeunes âges. Malgré ce retard, une ressemblance existe entre la structure des hydrates avec ou sans sédiments aux âges avancés. Vu le degré de réaction plus faible en présence de sédiments, il n'existe pas de signe de contribution des sédiments dans la réaction d'activation alcaline.

4.4.3 Activation au Géosil

La Figure 4.15 a) montre le spectre RMN ^{29}Si et la Figure 4.15 b) montre le spectre ^{27}Al -RMN du GGBFS activé au Géosil avant et après incorporation des sédiments à 2h, 24h, 3j et 28 jours.

Sans sédiments, la RMN ^{29}Si montre un spectre à 2h semblable à celui du laitier brut (pic principal de Silicium centré à -75 ppm). Avec le temps, le pic à -75 ppm (GGBFS) diminue, un pic vers -85 ppm commence à apparaître, ainsi que des pics vers -82 ppm ($Q^2(1Al)$), et -79 ppm (Q^1) qui apparaissent clairement à 28 jours.

En ^{27}Al -RMN, le spectre enregistré à 2 heures est semblable au spectre du laitier brut. A 24 heures, un petit pic commence à apparaître vers 9 ppm. Ce pic est relatif à la présence de l'Al (VI) de l'Hydrotalcite. A cette même échéance, un pic à 63 ppm s'individualise montrant la présence de l'Al en position q^3 dans les sites pontants, caractéristique de la réticulation des C-A-S-H. Avec le temps, les deux pics à 63 ppm et à 9 ppm continuent à croître, montrant la densification du réseau de produits. Des épaulements vers 74 et 67 ppm apparaissent à 28 jours.

En RMN ^{29}Si , les spectres des formulations avec et sans sédiments sont identiques après 2 heures de l'activation alcaline, mais se distinguent toutefois par la présence des petits pics vers -91 ppm et vers -107 ppm relatifs respectivement aux argiles et au Quartz [203] des sédiments. A 24 h, le spectre ressemble encore au spectre du laitier brut. On observe toutefois un certain retard dans la formation des C-S-H par rapport aux formulations sans sédiments. A 3 jours, des pics à -85 ppm, correspondant à du Si en Q^2 , à -82 ppm ($Q^2(1Al)$) et à -79 ppm (Q^1) apparaissent et atténuent le retard entre les formulations avec et sans sédiments donnant des spectres qui se ressemblent après 28 jours d'activation alcaline.

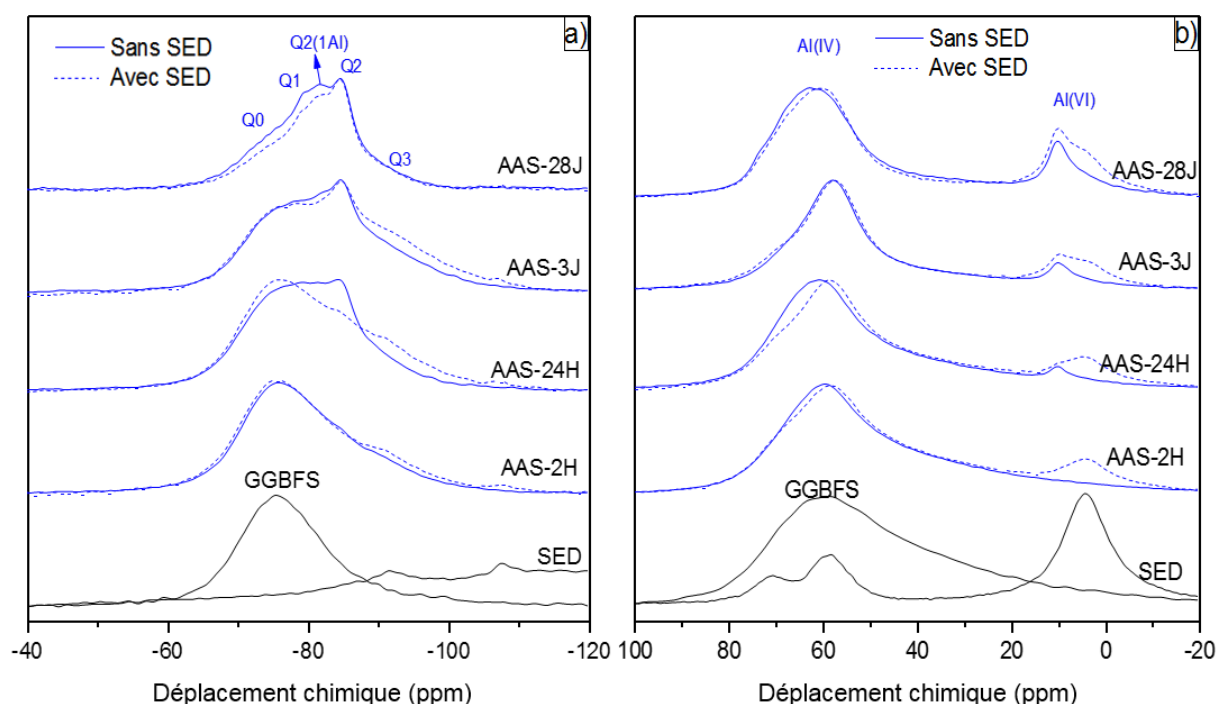


Figure 4.15: Spectres RMN MAS du ^{29}Si (a) et de ^{27}Al (b) des matières premières et du GGBFS alcali-activé au Géosil (AAS et AAS + SED) à $E/S = 0,45$ à différentes échéances (2 h, 24 h, 3 j et 28 j)

Pour la RMN ^{27}Al , les spectres avec et sans sédiments se ressemblent à 2h. Le pic à 71 ppm relatif à de l'Al (IV) dans l'illite [78,125], et le pic à 58 ppm associé à de l'Al (IV) dans les feldspaths ne sont pas assez visibles dans les formulations avec sédiments et se confondent avec le pic du laitier brut. Cependant, le pic à 4 ppm correspondant à l'Al (VI) dans les argiles des sédiments est visible. Dès 3 jours après l'activation alcaline, un pic apparaît vers 9 ppm correspondant à de l'Al (VI) dans l'Hydrotalcite. Un pic vers 68 ppm relatif à de l'Al en position q^2 dans les sites pontants des C-A-S-H apparaît. Ces pics continuent à augmenter légèrement. Cependant avec l'augmentation du temps de cure, à 28 jours, un pic intense

relatif à de l'Al dans des sites q^3 des C-A-S-H apparaît à 63 ppm sachant que le pic à 9 ppm de l'Hydrotalcite est déjà intense. A cette échéance, les spectres avec et sans sédiments se ressemblent.

La Figure 4.16 montre un exemple de la déconvolution d'un spectre de RMN ^{29}Si d'une formulation de AAS activé au Géosil à 28 jours. Les pics à -79 ppm (Si en Q^1), à -82 ppm (Si en $Q^2(1Al)$), à -85 ppm (Si en Q^2), en plus du pic à -75 ppm relatif aux restes de GGBFS anhydre sont visibles. La déconvolution montre aussi un pic à -91 ppm. Dans certaines études, ils ont également observé un signal vers -90 ppm. Ils ont attribué ce pic aux espèces de silicate de calcium ou d'aluminium réticulé, qu'ils ont nommé Q^{poly} pour toutes les espèces de silicate polymérisé provenant de l'activation alcaline [173].

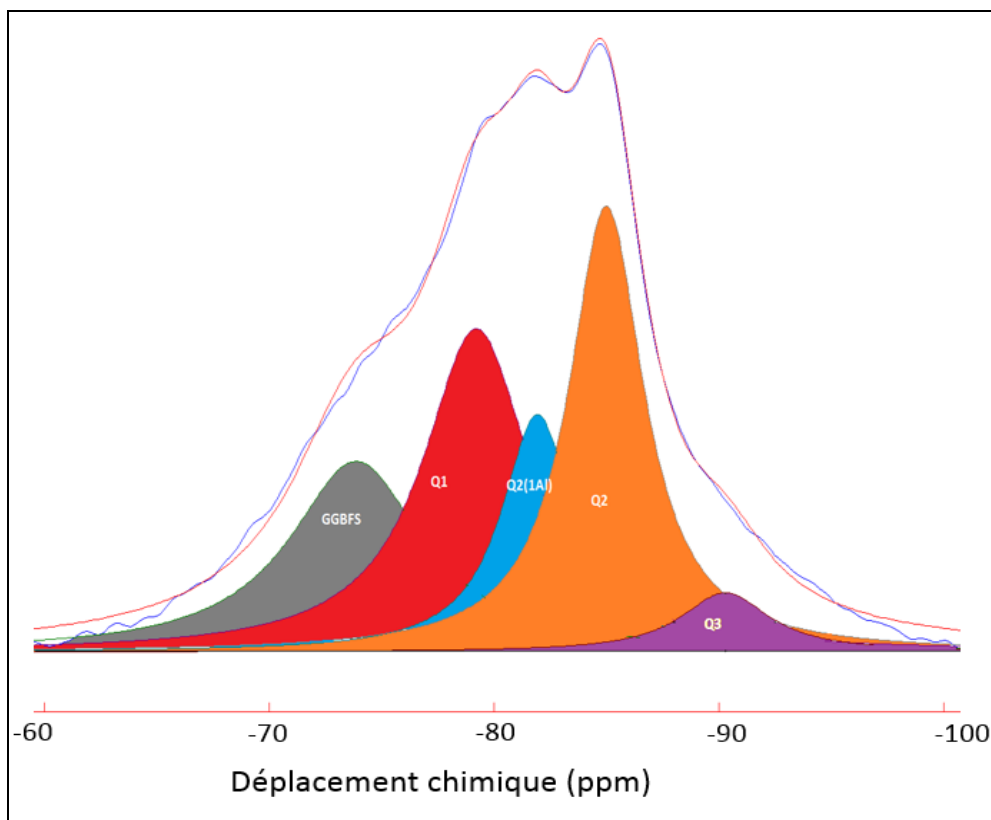


Figure 4.16: Spectre RMN MAS déconvolué du ^{29}Si du AAS activé au Géosil à 28 jours

D'après cette déconvolution, la longueur moyenne (MCL) et le rapport Si/Al des C-A-S-H formés sont calculés. En plus, le degré de la réaction [54,174,175] pour les formulations de AAS activés par une solution de Géosil et d'hydroxyde de sodium à 28 jours a été estimé.

Tableau 4.4: Résultats de calcul (%) de la déconvolution des spectres RMN ^{29}Si et résultats calculés des DR, MCL et Si/Al des AAS activés au Géosil, avec ou sans sédiments à un rapport E/S de 0,45 à 28 jours

	C-A-S-H				GGBFS	SED	C-A-S-H		
	Q^2 (-85ppm)	$Q^2(1Al)$ (-82ppm)	Q^1 (-79ppm)	Q^3 (-91ppm)	Q^0 (-75ppm)	Quartz (-107ppm)	MCL	Al/Si	DR
Avec SIL	30,9	17,9	21,5	5,3	24,4		7,4	0,13	75,9
Avec SIL + SED	28,1	15,1	15,0	4,4	37,2	0,2	8,8	0,13	62,8

Les résultats montrent que le Silicium est majoritairement en position Q^2 dans les C-A-S-H formés, que ce soit avec ou sans sédiments. Les longueurs de chaînes MCL sont aussi plus élevées que dans les systèmes activés à la soude. Ceci montre qu'en présence de silicates dans l'activateur alcalin, les hydrates formés sont sous forme de chaînes plus longues que celles formés quand l'activateur est de l'hydroxyde de sodium. En ce qui concerne les rapports Al/Si, ils sont du même ordre de grandeur que les rapports notés dans les formulations activées à la soude (0,15). Cependant, les degrés de réaction DR sont plus élevés suite à une activation au Géosil qu'à une activation à la soude.

En faisant une comparaison entre les formulations avec et sans sédiments, la longueur des chaînes est supérieure en présence de sédiments, contrairement au degré de réaction qui est plus faible. Les rapports Si/Al sont identiques et non affectés par l'incorporation des sédiments.

Ces résultats montrent que l'ajout des sédiments cause un retard dans le démarrage de la formation des C-A-S-H, ce qui est évident en se basant sur la RMN ^{29}Si . Les pics caractéristiques des C-S-H sont visibles dès 24 h dans les systèmes sans sédiments, ce qui n'est pas le cas dans les formulations avec sédiments : les pics caractéristiques n'apparaissent qu'après 3 jours d'activation. Aux âges avancés (28 jours), le degré de réaction semble plus faible en présence de sédiments mais des hydrates de structures similaires sont observés.

La Figure 4.17 a) montre le spectre RMN ^{29}Si et la Figure 4.17 b) montre le spectre RMN ^{27}Al des formulations de GGBFS activé en présence de silicates avec et sans sédiments à un E/S de 0,62. A ce E/S, que ce soit en ^{29}Si -RMN ou en ^{27}Al -RMN, les mêmes pics observés à E/S = 0,45 sont aussi présents. La différence entre les 2 cas provient d'un retard de l'activation alcaline dans le système où il y a le plus d'eau (E/S = 0,62). Ce retard se manifeste à 24 heures où les 2 spectres RMN ^{29}Si avec et sans sédiments sont similaires à

$E/S = 0,62$ (Figure 4.17), alors qu'ils sont différents montrant le début d'individualisation d'un pic de Q^2 sans sédiments à $E/S = 0,45$ (Figure 4.15).

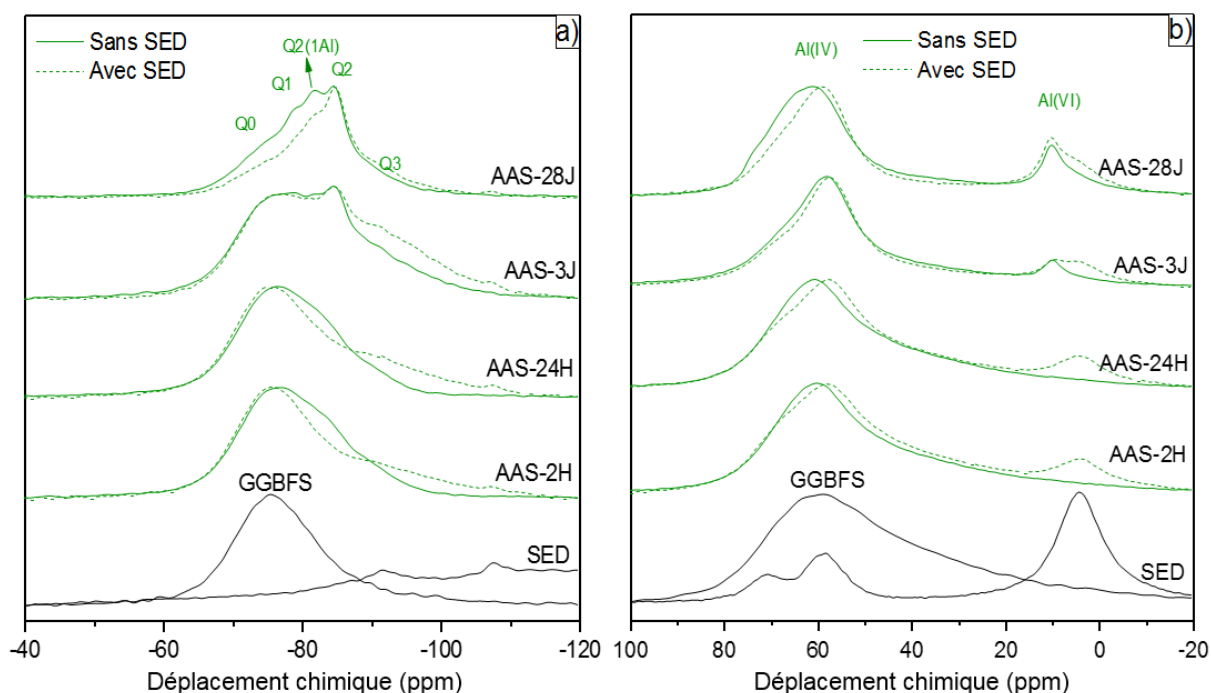


Figure 4.17: Spectres RMN MAS du ^{29}Si (a) et de ^{27}Al (b) des matières premières et du GGBFS alcali-activé au Géosil (AAS et AAS + SED) à $E/S = 0,62$ à différentes échéances (2 h, 24 h, 3 j et 28 j)

Selon les résultats de RMN, les signatures obtenues avec et sans sédiments montrent la formation de produits avec des contributions individuelles de chacune des positions des atomes de Si et d'Al différentes. L'effet des sédiments est plutôt un effet retardateur sur l'activation alcaline.

Conclusions

Ce chapitre a permis de montrer d'abord, à travers les analyses calorimétriques, l'effet de retard que cause l'incorporation des sédiments sur la cinétique de l'activation alcaline du GGBFS. Ces résultats sont en accord avec les résultats du chapitre 3. Afin d'essayer de comprendre l'influence des sédiments sur les mécanismes de la réaction, la caractérisation de ces matériaux alcali-activés a été menée. Des analyses de DRX ont été effectuées afin d'identifier les produits cristallins formés avec et sans sédiments. Ces résultats montrent qu'en absence ou en présence de sédiments, les mêmes principaux produits sont formés : C-(A)-S-H et Hydrotalcite. La cristallinité des hydrates formés varie selon la nature de

l'activateur alcalin. Des phases carbonatées telles que la Calcite et la Vatérite peuvent aussi se former suite au contact des échantillons à l'air libre.

En effet, selon les analyses thermogravimétriques, les produits formés en absence de sédiments contiennent plus d'eau liée qu'en présence de sédiments. Ceci pourrait s'expliquer par une diminution de la quantité de produits d'hydratation formés suite à l'incorporation des sédiments.

La RMN du solide a été effectuée afin de déterminer si l'incorporation des sédiments cause un changement de structure des hydrates et des produits formés. Pour conclure, l'activation alcaline par de l'hydroxyde alcalin démarre plus rapidement que celle en présence de silicate de sodium. Les produits de cette réaction (C-A-S-H et Hydrotalcite) apparaissent dès les jeunes âges et continuent à se développer progressivement avec le temps pour former des chaînes courtes. L'incorporation de sédiments cause la diminution du degré de réaction, sans pour autant affecter l'incorporation de l'aluminium dans la structure des C-S-H.

Tandis que pour l'activation alcaline en présence de silicates, la réaction démarre plus tard. Ce n'est qu'à partir de 3 jours, que les hydrates commencent à se développer montrant aussi une incorporation de l'Al dans les sites pontants des C-S-H. La formation des produits continue à augmenter causant la densification du réseau avec le temps. A 28 jours, le silicium est plutôt en positions Q^2 montrant des chaînes de plus en plus réticulées et de plus en plus longues qu'en absence de silicates. Ainsi, des signatures différentes de celles obtenus dans les systèmes activés à la soude, sont notées. L'incorporation de sédiments n'affecte pas le taux d'incorporation de l'Al dans les chaînes d'hydrates, mais réduit de degré de réaction du GGBFS en retardant la réaction.

Que ce soit avec ou sans silicates, il n'existe pas de signe de contribution des sédiments dans la réaction d'activation alcaline. L'effet des sédiments est plutôt un effet retardateur sur l'activation alcaline. Le même type d'hydrates est formé avec ou sans sédiments mais avec des degrés de réaction plus faible en présence de sédiments. A $E/S = 0,62$, le retard de la réaction dû à la teneur en eau élevée dans le milieu, est accentué en présence de sédiments.

5 Etude de la contribution des phases constitutives des sédiments sur l'activation alcaline du laitier

Suite à la caractérisation de chacune des formulations de matériaux alcali-activés par du Géosil à différents rapports E/S, le rôle des sédiments a été déterminé comme étant un agent qui retarde l'activation alcaline. Des analyses plus détaillées doivent être mises en place afin de préciser quelle/s phase/s des sédiments cause cet effet de retard. Est-ce que les différentes phases ont des effets antagonistes ou synergiques sur le degré d'activation alcaline? Pour ce faire, ce chapitre évalue l'impact des phases constitutives des sédiments sur l'activation alcaline du GGBFS. D'une part, différents types de traitements ont été appliqués dans le but d'éliminer une ou plusieurs phases constitutives des sédiments. D'autre part, des sédiments modèles (SEDMOD) ont été synthétisés et incorporés dans les formulations de GGBFS alcali-activé.

5.1 Choix du E/S pour la suite de l'étude

Dans le chapitre précédent le choix s'est porté sur un rapport $E/S = 0,62$ pour travailler à maniabilité constante en présence de sédiments. Cependant, malgré les bonnes résistances à la compression que cette formulation présente, son temps de prise reste extrêmement long (supérieur à 48 h). Pour la suite de l'étude, il faudra choisir un autre E/S qui présente un compromis entre de bonnes performances mécaniques, un temps de prise pas trop long et une maniabilité maintenue durant les premières heures après l'activation alcaline. Pour ce faire, une étude de la maniabilité des pâtes de GGBFS alcali-activé a été effectuée tout en variant la teneur en eau dans les systèmes afin de choisir le E/S le plus approprié.

5.1.1 Temps de prise en fonction des E/S

La Figure 5.1 présente les temps de début (T_i) et les temps de fin de prise (T_f) des différentes formulations de GGBFS alcali-activé incorporant 23 % de sédiments en fonction des E/S allant de 0,45 à 0,61.

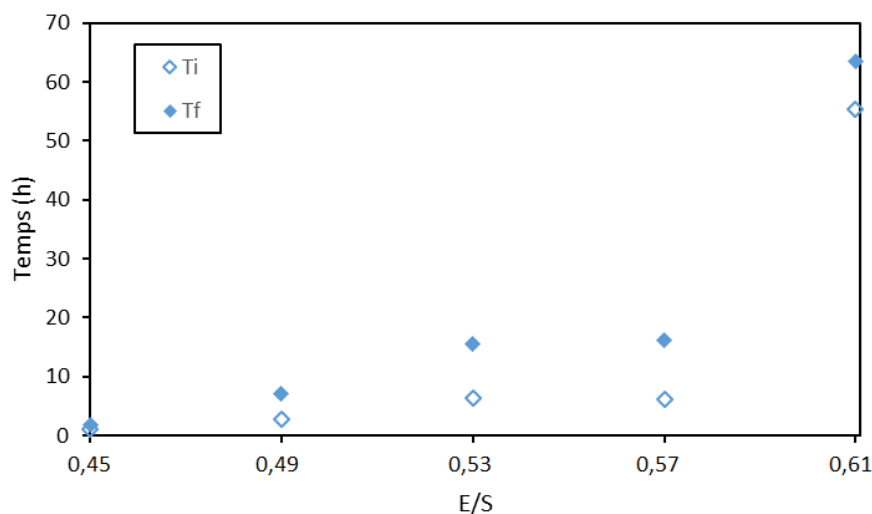


Figure 5.1: Temps de début (T_i) et de fin de prise (T_f) en fonction des E/S de 0,45 à 0,61

Les résultats montrent que les $E/S > 0,57$ donnent des débuts de prise extrêmement longs (> 48 h), ce qui limite le choix à des $E/S \leq 0,57$. Dans cette marge de E/S, les débuts et les fins de prise s'effectuent durant la première journée après le début de l'activation alcaline.

5.1.2 Diamètres d'étalement en fonction des E/S

Suite à la limitation du choix de E/S à des valeurs inférieures ou égales à 0,57, le Tableau 5.1 montre les diamètres d'étalement à travers le temps, de différentes formulations incorporant 23 % de sédiments en fonction des E/S partant de 0,45 à 0,57 afin de mieux se rapprocher du E/S le plus convenable.

Tableau 5.1: Diamètres d'étalement en fonction des E/S de 0,45 à 0,57 avec le temps

E/S	10min	20min	30min	40min	50min	60min	2h	3h	4h	5h	6h	1j	2j	3j
0,45	12,6	11,5	10,3	10,0	10,0							Rc		
0,49	17,4	14,4	10,4	10,1	10,0	10,0						Rc		
0,53	22,4	20,6	13,7	10,9	11,0	10,7	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0		Rc	
0,57	26,8	25,4	19,3	16,0	17,0	16,6	15,6	14,8	12,5	12,1	11,7			Rc

Rc signifie que la résistance à la compression est devenue mesurable

Pour tous les E/S, la maniabilité des pâtes diminue en fonction du temps. Pour les E/S < 0,53, l'étalement est à son minimum (10 cm = diamètre minimal du mini-cône), 40 minutes après l'activation alcaline, suite à une perte rapide de la maniabilité de la pâte. Pour E/S = 0,57, le diamètre d'étalement n'atteint pas le diamètre minimal, même 6h après le début de la réaction. Ce qui fait que la zone intéressante de E/S se situe entre 0,53 et 0,56, afin d'avoir une pâte encore maniable au moins quelques heures après le début de la réaction. Le Tableau 5.2 montre les diamètres d'étalement pour les E/S retenus.

Tableau 5.2: Diamètres d'étalement en fonction des E/S de 0,54 à 0,56 avec le temps

E/S	10min	20min	30min	40min	50min	60min	2h	3h	4h	5h	6h	1j	2j	3j
0,54	23,8	23,4	16,6	13,0	11,2	10,5	10,5	10,5	10,5	10,0	10,0		Rc	
0,55	24,6	23,0	15,2	14,3	12,5	11,8	11,2	10,5	10,9	10,5	10,0			Rc
0,56	25,4	25,1	18,9	14,3	13,9	13,9	12,4	12,9	10,9	11,1	10,8			Rc

Rc signifie que la résistance à la compression est devenue mesurable

Les résultats montrent que même à E/S = 0,56, le diamètre minimal de 10 cm n'est pas atteint 6 h après le début de la réaction. Ceci limite le choix des E/S entre les 2 formulations à 0,54 et 0,55 qui atteignent le diamètre minimal de 10 cm entre 5 et 6 h après l'activation.

5.1.3 Choix de E/S (0,55)

Pour finaliser le choix entre ces 2 E/S, les temps de prise sont testés et les résultats présentés dans le Tableau 5.3 montrent un comportement similaire.

Tableau 5.3: Temps de prise en fonction des E/S de 0,54 et de 0,55

<i>E/S</i>	<i>Temps de prise initial</i> <i>Ti (min)</i>	<i>Temps de prise final</i> <i>Tf (min)</i>	$\Delta T = T_f - T_i$
0,54	370	1000	630
0,55	375	975	600

Au vu de l'ensemble des résultats, le compromis entre les temps de prise et le maintien de l'ouvrabilité de la pâte a conduit à choisir un E/S de 0,55 pour la suite de l'étude.

Dépendant de l'application dans laquelle le matériau va être utilisé, c'est nécessaire de mesurer la maniabilité de la nouvelle formulation à E/S = 0,55, avec et sans vibration (Tableau 5.4).

Tableau 5.4: Diamètres d'étalement pour E/S = 0,55 sans et avec vibration en fonction des premières heures de l'activation alcaline

<i>E/S = 0,55</i>	<i>Etalements</i>	
<i>Temps</i>	<i>Sans vibration</i>	<i>Avec vibration</i>
10 min	24,6	30,7
1h	11,8	18,6
2h	11,2	19,1
3h	10,5	19,2

Les résultats montrent qu'avec ou sans vibration, cette formulation reste maniable jusqu'à 3 heures après l'activation alcaline. D'après le Tableau 5.3, sa prise se déroule durant les 6 premières heures de la réaction.

Alors un E/S de 0,55 semble bien être convenable pour avoir une bonne maniabilité durant les premières heures de la réaction et un temps de prise ni trop long ni trop court permettant d'assurer une marge d'ouvrabilité nécessaire à des applications industrielles.

5.2 Traitement des sédiments

Une fois que le E/S est choisi pour la suite de l'étude, le travail s'oriente sur le fait d'éliminer les différentes phases constitutives des sédiments à travers différents traitements proposés. Ceci permettra de savoir quelle phase, ou l'ensemble desquelles, cause cet effet de retard sur la cinétique de la réaction, la prise et le développement des propriétés mécaniques. Les trois traitements visés sont : la décarbonatation, la calcination et le lavage (détaillés dans le chapitre 2 paragraphe 2.6). Les résultats de chacun de ces traitements seront présentés et discutés ci-dessous.

5.2.1 Décarbonatation des sédiments

Le premier traitement consiste à éliminer par une attaque à l'acide nitrique (chapitre 2 paragraphe 2.6.1), la Calcite qui est une phase majoritaire trouvée dans les sédiments, afin d'évaluer l'effet de cette phase sur le retard de la réaction d'activation alcaline.

5.2.1.1 Sédiments non traités (SED) vs sédiments décarbonatés (SED decarb)

a) Composition de phases

Le Tableau 5.5 montre la composition chimique des sédiments avant et après l'attaque acide.

Tableau 5.5: Composition chimique par FX des sédiments avant et après attaque acide

Composition chimique	SED	SED decarb
MgO	1,8	1,8
Al ₂ O ₃	8,7	14,0
SiO ₂	37,1	55,0
SO ₃	3,6	4,6
Na ₂ O	1,9	0,5
K ₂ O	1,8	2,5
CaO	18,0	3,4
TiO ₂	0,4	0,6
MnO	traces	traces
Fe ₂ O ₃	5,0	8,1
ZnO	0,1	traces
P ₂ O ₅	0,1	0,5
Cl ⁻	1,4	traces
Perte au feu (LOI) à 950°C	20,9	9,6

0,01 % < traces < 0,1 %

Les résultats indiquent une diminution importante du calcium (exprimé sous forme de CaO dans le tableau) dans les sédiments décarbonatés. Le traitement a éliminé presque 81 % du

calcium. La réduction de la perte au feu témoigne aussi de l'élimination d'une grande partie du carbone inorganique. En plus, la teneur en chlorures est aussi affectée. En effet, la décarbonatation par attaque acide a éliminé la totalité des chlorures, ainsi qu'une partie du sodium contenu dans les sédiments.

Les courbes TG des sédiments sont comparées avant et après attaque acide dans la Figure 5.2. Les courants d'ions de l'eau et du dioxyde de carbone des sédiments non traités SED sont présentés. Ces analyses viennent montrer que les sédiments non traités SED présentent une perte de masse importante (12,7 %) entre les températures de 550 à 750 °C. Cette perte de masse a été attribuée à la décarbonatation de la Calcite, qui représente 29 % de CaCO_3 dans les sédiments non traités (chapitre 3 paragraphe 3.1.1).

Le traitement de décarbonatation des sédiments a permis d'éliminer une grande partie de la Calcite. Ainsi la perte de masse entre 550 et 750°C est passée de 12,7 à 2,6 %, ce qui fait un pourcentage de 5,9 % de Calcite restante dans les sédiments soit un traitement qui a éliminé 80 % des carbonates.

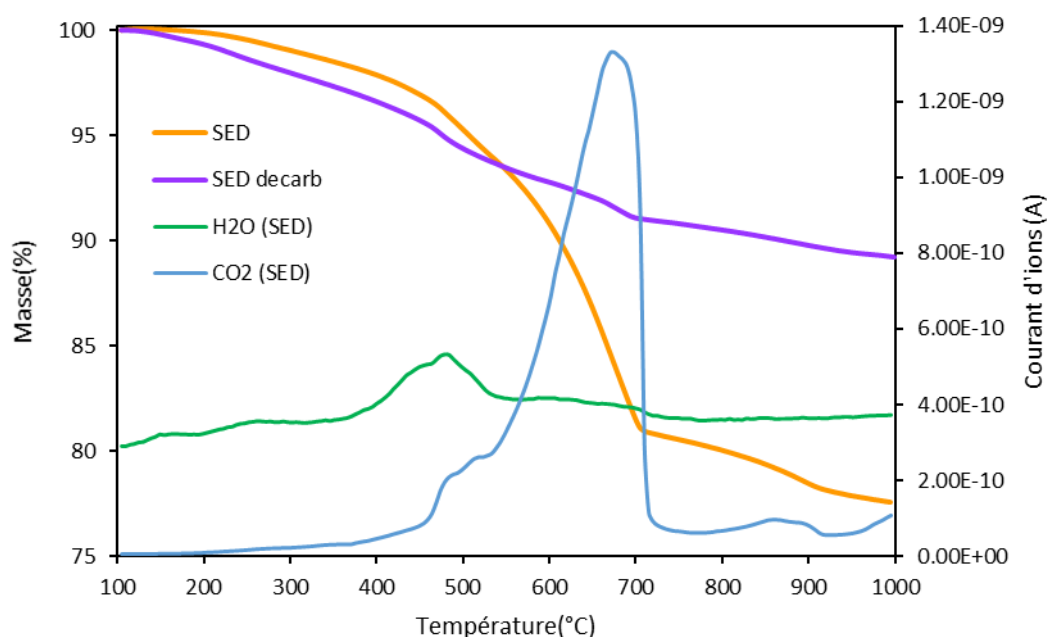


Figure 5.2: Courbes TG des sédiments avant et après attaque acide

Cependant, cette attaque acide n'a pas été complètement anodine vis-à-vis des autres constituants des sédiments, ce qui explique les différences observées entre les 2 courbes avant 550 °C. Comme déjà vu dans le (chapitre 3 paragraphe 3.1.1), la perte de masse entre

450 et 550 °C (3,7 %) qui se manifeste par une inflexion dans la courbe TG des sédiments bruts, correspond probablement à l'oxydation du carbone de la matière organique, et elle peut être aussi combinée à un début de déhydroxylation des phases argileuses. Cette inflexion est aussi présente dans les courbes TG des SED decarb même si elle est un peu moins forte (2,2 %), montrant que la décarbonatation a peut-être éliminé une petite partie de la matière organique ou des argiles, mais pas la totalité des phases. La DRX pourra nous donner plus d'informations sur la présence ou l'absence des phases argileuses après le traitement.

Les diffractogrammes de rayons X (Figure 5.3) montrent qu'après l'attaque acide les pics de la Calcite diminuent, ce qui montre que le traitement a réussi. Cependant, ce n'est pas uniquement les pics de la Calcite qui diminuent, mais aussi les pics de l'Halite qui disparaissent montrant que le traitement de décarbonatation a éliminé le NaCl. Ceci est en concordance avec les résultats de la FX (Tableau 5.5) qui montrent la disparition des chlorures et la diminution du sodium dans les SED decarb. Etant donné que ce traitement consiste en une attaque par une solution acide, il cause alors l'élimination des sels (chlorure de sodium et sulfates solubles) par dissolution. Par contre, les pics des argiles comme l'Illite et la Kaolinite montrent la présence de ces phases après la décarbonatation.

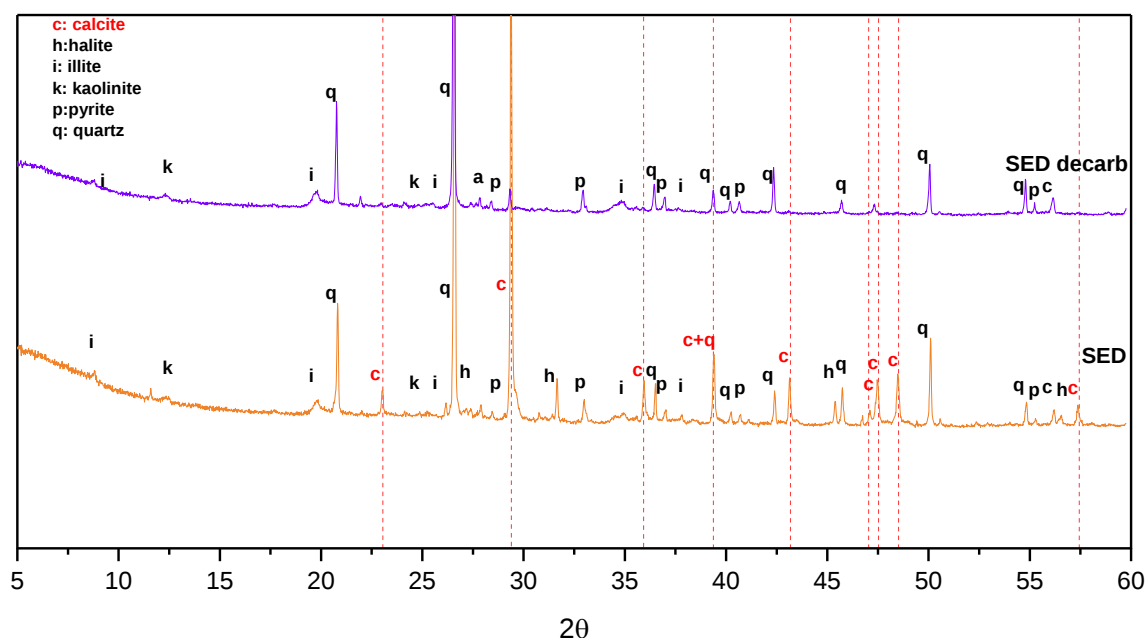


Figure 5.3: Diffractogrammes des sédiments avant et après attaque acide

Concernant la matière organique, l'acide fulvique est soluble à un pH acide [211–213], ce qui fait qu'il est aussi probablement éliminé suite à ce traitement. Ceci est en concordance avec l'inflexion observée entre 450 et 550 °C dans les courbes de TG des SED decarb. L'acide fulvique a donc été quantifié selon la méthode du Laboratoire Développement Méditerranée LDM (chapitre 3 paragraphe 3.1.2) et les résultats sont comparés aux teneurs dans les sédiments non traités (Tableau 5.6).

Tableau 5.6: Composition en acide fulvique des sédiments non traités (SED) et des sédiments décarbonatés (SED decarb)

Composition (%)	Acide fulvique gC/Kg
SED	0,20
SED decarb	0,14

Suite à l'attaque acide, la quantité en acide fulvique a diminué de 0,2 à 0,14 gCarbone/Kg de sédiments prouvant que la décarbonatation a affecté l'acide fulvique, mais n'a pas pu totalement l'éliminer.

Les pertes de masse dans les courbes TG des SED decarb entre 450 et 550 °C (Figure 5.2) ne sont pas peut-être uniquement attribuables à l'oxydation du carbone organique, mais aussi probablement à la déhydroxylation des phases argileuses. Malgré la présence des pics de la Kaolinite et de l'Illite en DRX suite à la décarbonatation (Figure 5.3), une petite quantité de ces phases pourrait être affectée par l'attaque acide. En effet, certaines études bibliographiques ont montré que les dissolutions de la Kaolinite [214] et de l'Illite [215] sont favorisées dans des milieux acides. La RMN nous donnera alors des détails sur la dissolution ou pas des argiles dans nos sédiments.

b) Caractérisation structurale

La RMN a été alors utilisée afin de comparer la structure des argiles des sédiments avant et après décarbonatation. Les spectres correspondants sont presque identiques en RMN ^{27}Al (Figure 5.4). A 4 ppm, le pic attribué à de l' Al(VI) des argiles, et le pic à 71 ppm attribué à de l' Al(IV) dans les couches tétraédriques de l'Illite se ressemblent et présentent des intensités proches. Ceci affirme que les phases argileuses n'ont pas été dissoutes malgré l'attaque acide.

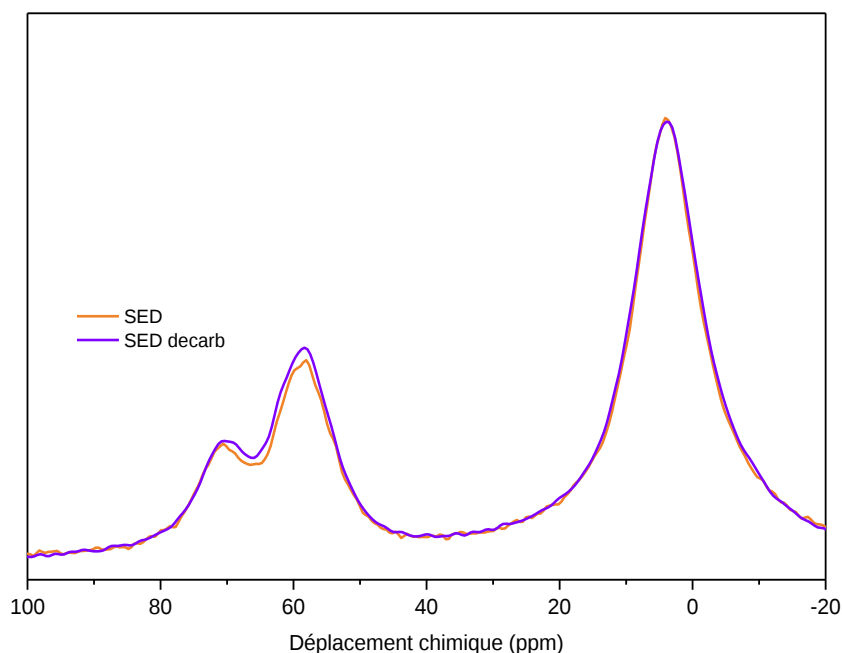


Figure 5.4: Spectres RMN MAS de ^{27}Al des sédiments non traités (SED) et des sédiments décarbonatés (SED decarb)

Le pic à 58 ppm correspondant à de l'aluminium tétraédrique Al(IV) dans les feldspaths, a une intensité légèrement supérieure dans les sédiments décarbonatés. Ces résultats montrent que la décarbonatation n'a pas vraiment changé la structure de l'aluminium dans les sédiments et n'a pas causé leur dissolution non plus. En ce qui concerne le silicium, la présence du Fer dans les sédiments perturbe les signaux de RMN ^{29}Si , ce qui fait que les spectres ne sont pas présentés.

Pour conclure, le traitement de décarbonatation a permis d'éliminer une grande partie de la Calcite (CaCO_3) des sédiments, la phase Halite (NaCl), les sulfates solubles et il a probablement contribué à l'élimination d'une partie de la matière organique (acide fulvique) tout en gardant une structure atomique des argiles intacte. L'effet de l'élimination de ces phases des sédiments sur l'activation alcaline du GGBFS, va être déterminé dans les différentes formulations de AAS + SED decarb.

5.2.1.2 AAS- Effet de la décarbonatation

a) Cinétique de la réaction

Les cinétiques des réactions d'activation alcaline des formulations de GGBFS alcali-activé incorporant des sédiments non traités (AAS + SED) et des sédiments décarbonatés (AAS +

SED decarb) ont été suivi à travers la mesure des flux de chaleur dégagés en fonction des 7 premiers jours de la réaction (Figure 5.5). Elles sont comparées aux courbes calorimétriques des formulations sans sédiments.

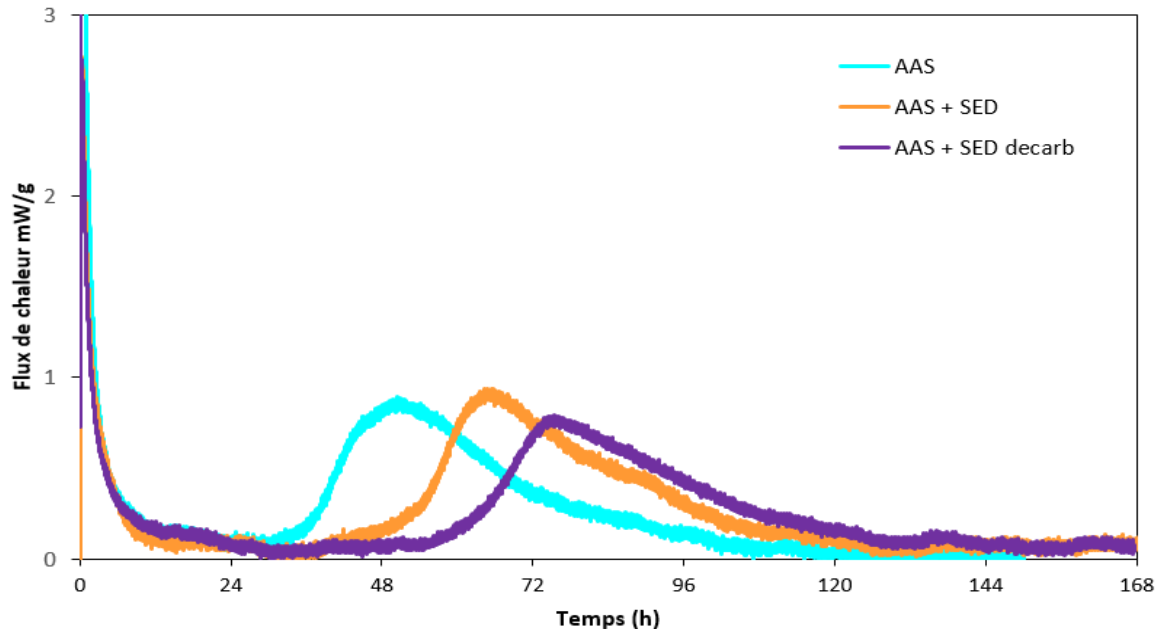


Figure 5.5: Flux de chaleur dégagé du GGBFS alcali-activé sans sédiments (AAS), avec sédiments non traités (AAS + SED) et avec sédiments décarbonatés (AAS + SED decarb)

Toutes les courbes calorimétriques montrent un premier pic correspondant à la dissolution du GGBFS durant les premières heures de la réaction. En ce qui concerne les pics d'hydratation, les résultats montrent que le maximum du pic d'hydratation de la formulation sans sédiments (AAS) est à 50 h environ. Alors que suite à l'introduction des sédiments (AAS + SED), le pic d'hydratation s'effectue à 66 h environ. Ceci affirme qu'à un E/S = 0,55, l'incorporation des sédiments cause le retard de l'activation alcaline du GGBFS. Avec les sédiments décarbonatés (AAS + SED decarb), un retard de la cinétique de la réaction a été aussi observé. C'est ainsi que le pic d'hydratation passe de 66 h pour AAS + SED à 75 h pour AAS + SED decarb montrant que l'élimination de l'ensemble de la Calcite, de l'Halite et d'une partie de l'acide fulvique ont causé un retard dans la réaction d'activation alcaline.

b) Propriétés mécaniques, porosité et aperçu rhéologique

Le traitement de décarbonatation a causé un retard dans la cinétique de la réaction d'activation alcaline, mais a-t-il le même effet sur la prise des pâtes (Tableau 5.7)?

Tableau 5.7: Temps de début de prise du GGBFS alcali-activé sans sédiments (AAS), avec sédiments non traités (AAS + SED) et avec sédiments décarbonatés (AAS + SED decarb)

Formulations	Temps de prise initial
	Ti (min)
AAS	72
AAS + SED	375
AAS + SED decarb	372

Le temps de début de prise de AAS (72 min) est inférieur à celui des formulations avec sédiments (375min). Cela vérifie encore une fois que l'introduction des sédiments retarde l'activation alcaline. Le temps de début de prise de AAS + SED decarb (372 min) est identique à celui de AAS + SED (375 min). Ceci révèle que la décarbonatation n'affecte pas le début de prise contrairement à ce qui a été démontré dans les analyses calorimétriques où la décarbonatation a causé un retard dans la cinétique de l'activation alcaline. La différence entre les résultats de la calorimétrie et des temps de prise s'explique par le fait que la prise se déroule à des jeunes âges (durant les premières heures après la réaction), alors que les pics d'hydratation sur lesquels on se base pour déterminer la cinétique de la réaction s'effectuent à des âges plus avancés (supérieurs à 24 heures). De ce fait, calorimétrie et temps de prise ne sont pas comparables. Il faudra rappeler que la détermination des temps de prise dans des systèmes alcali-activés par l'aiguille Vicat peut être confondue avec un figeage du système impliquant une mesure de début de prise faussée. Ces figeages se passent suite à la formation des gels de C-S-H dans les systèmes alcali-activés et sont exprimés par une perte de rhéologie sans entraîner un durcissement associé. C'est la calorimétrie alors qui demeure plus significative et qui représente mieux la cinétique de la réaction.

Les résistances à la compression sont testées pour déterminer l'effet de ce traitement sur les propriétés mécaniques des pâtes (Figure 5.6). Les meilleures résistances sont notées pour les formulations sans sédiments à toutes les échéances (53,8 MPa à 28jours). Toutes les formulations contenant des sédiments à un E/S de 0,55 donnent des résistances nulles un jour après le début de la réaction, et ces résistances ne deviennent mesurables que 3 jours après la réaction. A cette échéance, la résistance de AAS + SED decarb est de 5,6 MPa, inférieure à la valeur de 15,1 MPa obtenue pour AAS + SED. Ceci est en accord avec le retard de la cinétique de la réaction suite à la décarbonatation qui a été noté dans la Figure 5.5, et qui est souvent accompagné d'une baisse de résistance mécanique. A 7 jours après le début de la réaction, les résistances deviennent identiques avec et sans décarbonatation (28,8 MPa pour AAS + SED decarb, et 28,6 MPa pour AAS + SED). A 28 jours, de bonnes

résistances sont notées pour AAS + SED (47,9 MPa) et des résistances plus faibles sont observées pour AAS + SED decarb (39,1 MPa). Il faudra noter que les résistances dans tous les cas restent relativement élevées (> 30 MPa), puisque l'activation du GGBFS se fait en présence de Géosil (nom commercial du silicate de sodium utilisé).

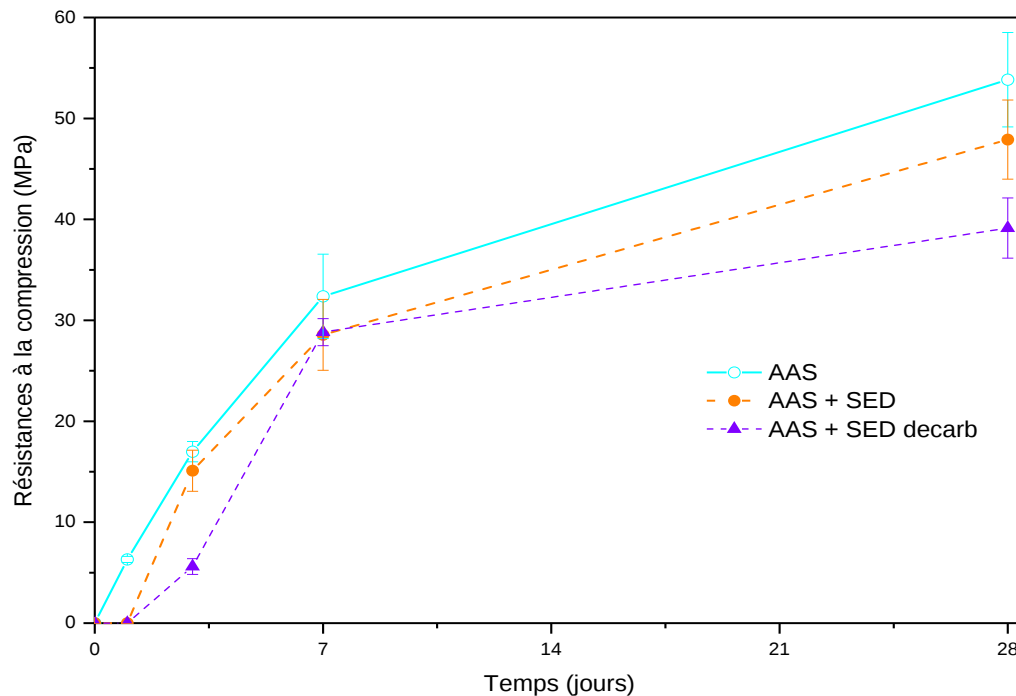


Figure 5.6: Résistances à la compression du GGBFS alcali-activé sans sédiments (AAS), avec sédiments non traités (AAS + SED) et avec sédiments décarbonatés (AAS + SED decarb)

La décarbonatation a alors causé un retard dans le développement des résistances à la compression aux jeunes âges. Ce retard s'est répercuté sur les propriétés mécaniques aux âges avancés donnant des valeurs plus faibles que celles obtenues avec les sédiments non traités.

La porosité des mêmes formulations à 28 jours a été estimée par porosimétrie mercure (Tableau 5.8). La formulation AAS sans sédiments a la plus faible porosité de 17,6 %. La porosité augmente jusqu'à 26,4 % une fois que les sédiments sont incorporés expliquant la baisse des résistances mécaniques en présence de sédiments. Pour AAS + SED decarb, la porosité de 21,9 % légèrement inférieure à celle de AAS + SED, est justifiée par l'élimination de la Calcite des sédiments. Il faut rappeler que nos sédiments marins sont constitués en partie, de coquillages poreux. Par conséquent, l'élimination de la Calcite cause une diminution de la porosité du matériau final.

Tableau 5.8: Porosité du GGBFS alcali-activé sans sédiments (AAS), avec sédiments non traités (AAS + SED) et avec sédiments décarbonatés (AAS + SED decarb) à 28 jours

Formulations	Porosité (%)
AAS	17,6
AAS + SED	26,4
AAS + SED decarb	21,9

Malgré une porosité légèrement plus faible, les résistances suite à la décarbonatation restent plus faibles, montrant la présence d'un autre facteur probablement lié à l'élimination des phases (Calcite, Halite et une partie de la matière organique) pouvant diminuer les propriétés mécaniques.

c) Caractérisation minéralogique et structurale

Une fois que les propriétés mécaniques et les temps de prise sont déterminés, la caractérisation des formulations obtenues par DRX et RMN est réalisée afin de tenter de comprendre le retard observé.

En DRX, les diffractogrammes à 28 jours permettent de suivre l'évolution des différentes phases cristallines suite à la décarbonatation (Figure 5.7).

Pour AAS, les deux phases qui peuvent être identifiées sont la Calcite et la Tobermorite (aux alentours de $30^\circ 2\theta$). Les bandes grises sont présentes dans les plages 2θ où sont notés des pics de Tobermorite. Les bandes roses correspondent à la présence de la Calcite.

Il est difficile de distinguer les phases minoritaires des sédiments précisées dans le chapitre 3 (Kaolinite, Illite, Halite et Pyrite), vu l'effet de leur dilution dans les formulations alcali-activés. La Calcite (bandes roses) étant la phase à éliminer, les pics de cette dernière ont diminué suite à l'attaque acide. Par contre, la Vâtérite (bandes vertes) est présente dans les deux formulations avec sédiments montrant que les échantillons ont subi une carbonatation en contact de l'air. Quant à la Tobermorite, ses pics sont de faibles intensités. La question qui se pose est si la diminution de l'intensité des pics des C-S-H (Tobermorite) est due à un effet de dilution du GGBFS dans le système, ou bien à une diminution de formation de ces hydrates suite à l'incorporation des sédiments.

Du point de vue minéralogique, les formulations avec sédiments non traités et avec sédiments décarbonatés présentent des diffractogrammes qui ne diffèrent que par la teneur en Calcite.

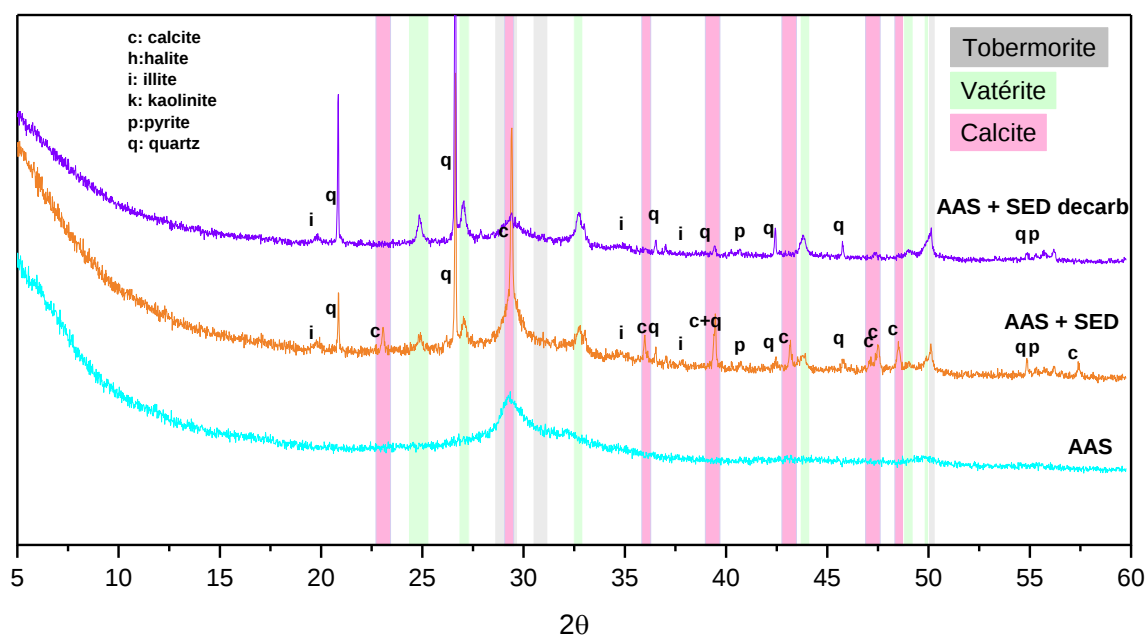


Figure 5.7: Diffractogrammes du GGBFS alcali-activé sans sédiments (AAS), avec sédiments non traités (AAS + SED) et avec sédiments décarbonatés (AAS + SED decarb) à 28 jours

En RMN ^{29}Si (Figure 5.8), la comparaison entre le spectre de AAS et de AAS + SED montre des pics aux mêmes déplacements chimiques mais à des intensités différentes. Les pics à -91 ppm (Illite et Kaolinite) et à -107 ppm (Quartz) ne sont pas présents dans le spectre de AAS vu l'absence des sédiments. Par contre, une grande ressemblance existe entre le spectre des AAS + SED et le spectre de AAS + SED decarb. Les sédiments décarbonatés et les sédiments non traités, montrent un signal du Si à -75 ppm (Q^0 provenant des restes de GGBFS non réagit). Ce pic a une intensité plus élevée dans la formulation AAS + SED decarb, témoignant d'une réactivité du GGBFS moins élevée suite à la décarbonatation. Ceci explique la baisse des résistances à la compression dans les AAS + SED decarb. Les pics à -79 ppm (Q^1) et à -82 ppm ($\text{Q}^2(1\text{Al})$) ont de faibles intensités, alors que le pic à -85 ppm (Q^2) est très bien résolu. Ces pics sont caractéristiques de la formation de C-A-S-H dans les systèmes de GGBFS alcali-activé (chapitre 4). Les pics à -91 ppm et à -107 ppm sont présents dans les deux formulations.

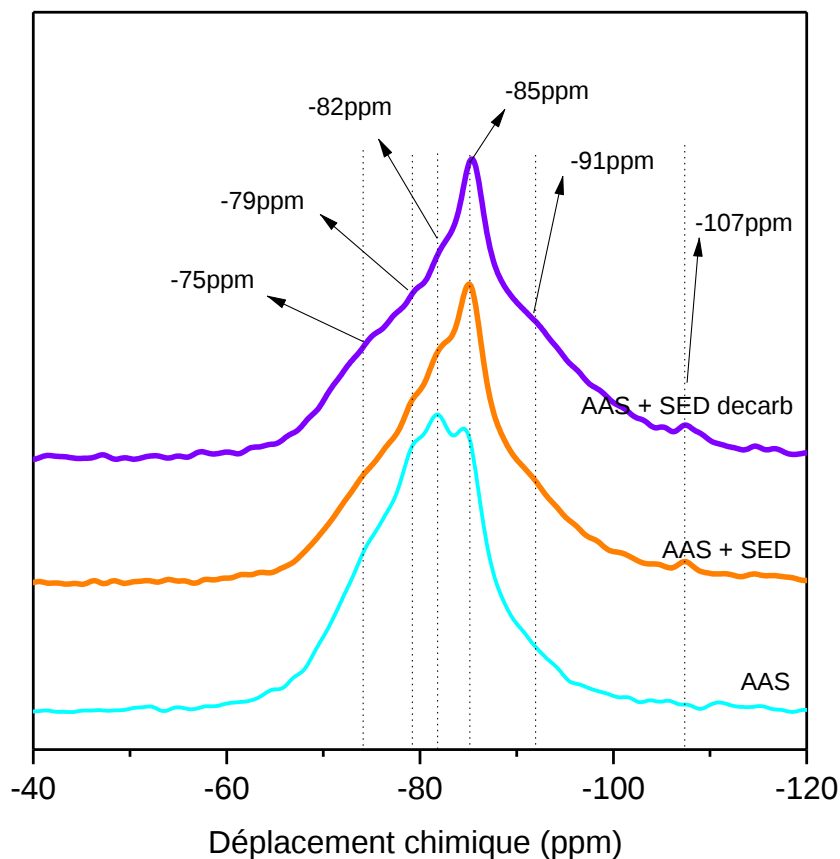


Figure 5.8: RMN MAS du ^{29}Si du GGBFS alcali-activé sans sédiments (AAS), avec sédiments non traités (AAS + SED) et avec sédiments décarbonatés (AAS + SED decarb) à 28 jours

En RMN ^{27}Al (Figure 5.9), le spectre de AAS présente un pic principal à 63 ppm et un petit épaulement à 74 ppm correspondant tous les deux à de l'Al (IV) dans les C-A-S-H (chapitre 4 paragraphe 4.4). Le pic vers 9 ppm est relatif à l'Al(VI) dans l'Hydrotalcite. Le signal de AAS + SED présente un pic principal à 58 ppm. Ce pic pourrait provenir de l'Al(IV) dans les feldspaths, ainsi que de l'Al(IV) ayant un environnement de type q4(4Si) trouvé souvent suite à l'activation alcaline du GGBFS [205,216]. En plus, le pic à 4 ppm dans l'illite et la Kaolinite apparaît. Le spectre des sédiments décarbonatés ressemble au spectre des sédiments non traités avec son pic principal à 58 ppm. Le signal présente aussi des pics à 9 ppm et à 4 ppm. Un pic vers 68 ppm revenant à de l'Al en position q² dans les sites pontants des C-A-S-H est présent sous forme de petits épaulements dans toutes les formulations.

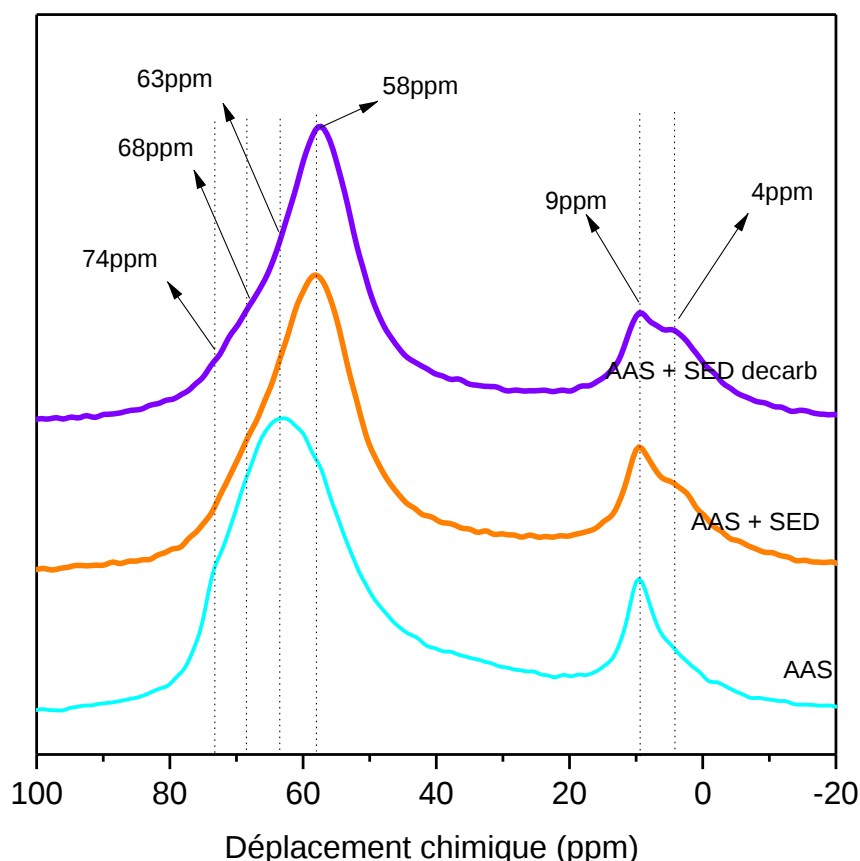


Figure 5.9: RMN MAS de l' ^{27}Al du GGBFS alcali-activé sans sédiments (AAS), avec sédiments non traités (AAS + SED) et avec sédiments décarbonatés (AAS + SED decarb) à 28 jours

Tous ces résultats montrent que la somme des effets de l'ensemble de la Calcite, de l'Halite et de l'acide fulvique est l'accélération de la réaction d'activation alcaline, sans vraiment changer la structure des produits formés. Ceci montre que cet ensemble de phases n'est pas responsable du retard de la réaction d'activation alcaline observé une fois que les sédiments sont incorporés dans le GGBFS alcali-activé.

d) Rôle de la Calcite

Il reste quand même à déterminer le rôle de la principale phase cible de la décarbonatation, qui est la Calcite, dans la réaction d'activation alcaline. Pour ce faire, un SEDMOD dont la méthode de préparation est expliquée dans le chapitre 2 paragraphe 2.7, contenant les différentes phases constitutives des sédiments est préparé. Par la suite, le même SEDMOD est réalisé mais cette fois-ci sans la phase cible qui est la Calcite dans ce cas (dont le rôle est à déterminer) et cette dernière est remplacée par du sable (SEDMOD – CaCO_3). Les compositions du SEDMOD et du SEDMOD – CaCO_3 sont présentées dans le Tableau 5.9.

Tableau 5.9: Composition du sédiment modèle (SEDMOD) et du sédiment modèle sans CaCO_3 (SEDMOD – CaCO_3)

Composition (%)	Sable	Chlorure de sodium	Sulfates	Carbonate de calcium	Acide humique	Kaolin
SEDMOD	59,0	1,4	1,0	29,0	0,6	9,0
SEDMOD – CaCO_3	88,0	1,4	1,0	X	0,6	9,0

Des formulations de GGBFS alcali-activé incorporant ces sédiments sont préparées et les tests calorimétriques correspondants à la réaction sont présentés dans la Figure 5.10.

Il faut noter le décalage de temps entre les courbes calorimétriques pour les formulations contenant des sédiments réels (AAS + SED) dans la Figure 5.5 et les courbes des formulations contenant le sédiment modèle (AAS + SEDMOD) dans la Figure 5.10. Ce dernier a été conçu dans le but de représenter les sédiments réels, mais il est complexe de reproduire la matrice sédimentaire dans tous ses détails et l'interaction entre les différentes phases, d'où ce décalage. Le SEDMOD reste toutefois une bonne base de comparaison. Etant donné que les analyses sont effectuées par deux appareillages différents pour chacun des cas, des différences peuvent aussi apparaître, comme la présence d'un pic supplémentaire au début des mesures calorimétriques effectuées pour le SEDMOD, provenant probablement de la différence de l'acquisition de chacun des systèmes calorimétriques de son équilibre. C'est pour cela que les comparaisons dans toutes les analyses calorimétriques se basent principalement sur les pics d'hydratation qui se déroulent à des âges avancés, où la stabilisation des systèmes est déjà acquise.

Pour les sédiments modèles, les 2 courbes calorimétriques ont des allures similaires. Le pic d'hydratation du SEDMOD – CaCO_3 ayant un maximum à 100 h est en retard de 10 heures par rapport au pic du SEDMOD (90 h). Il est montré alors que la Calcite a un rôle accélérateur de la réaction d'activation alcaline [1,23].

Malgré la faible solubilité de la Calcite dans les milieux basiques, un test de lixiviation a été effectué visant à représenter la solubilité de la Calcite dans un milieu alcalin. Les sédiments ont été placés en contact avec une solution de NaOH à une concentration de 0,3 mol/L (afin de viser un pH élevé de 13,5 qui va simuler le milieu alcalin) et les ions calcium ont été quantifiés par ICP-OES (protocole détaillé dans le chapitre 2 paragraphe 2.3.3.3). Même si l'activateur alcalin dans le cas de l'étude est un silicate alcalin et non pas un hydroxyde, cet exemple pourra nous donner une indication sur l'ordre de grandeur de la solubilité de la Calcite dans un milieu basique. Les résultats montrent qu'en milieu alcalin, uniquement 1,4

mg/L de Ca^{2+} sont libérés dans la solution. Selon la stœchiométrie de la réaction de dissolution du CaCO_3 et en considérant que la Calcite est la seule phase carbonatée présente dans les sédiments, la teneur en ions carbonates dans le milieu sera 2,1 mg/L. Même si cette quantité est faible, elle pourra avoir en effet sur l'activation alcaline sachant que les ions carbonates sont utilisés comme étant des activateurs alcalins dans certains cas [52,145–147]. Ce qui fait qu'une fois les carbonates éliminés par décarbonatation, l'activation alcaline devient plus lente.

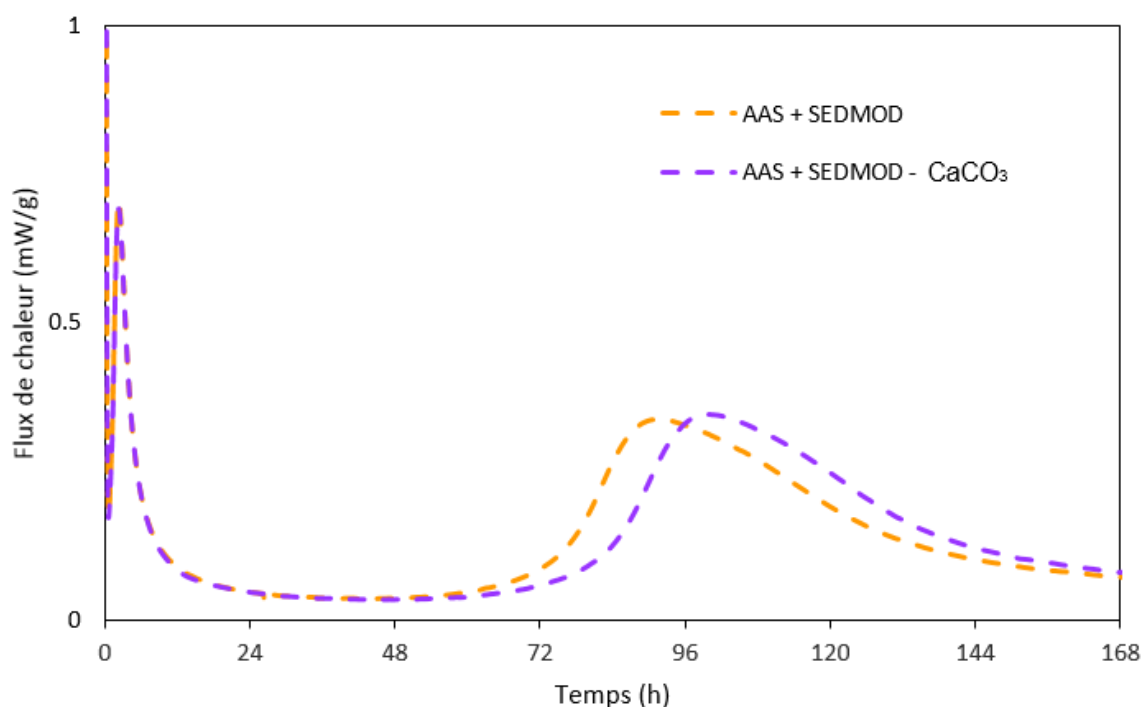


Figure 5.10: Flux de chaleur dégagé du GGBFS alcali-activé incorporant le sédiment modèle (AAS + SEDMOD) et le sédiment modèle sans CaCO_3 (AAS + SEDMOD - CaCO_3)

Selon la littérature, les carbonates sont utilisés en tant qu'activateurs alcalins, mais les résistances obtenues ne sont pas aussi bonnes que l'activation par des silicates [52,145–147]. Certaines publications ont mis en évidence l'effet des ions carbonates sur la réduction des performances mécaniques dans les premiers stades de la réaction dues à la formation de carbonates de calcium [50]. Cependant, à des âges avancés, les C-A-S-H commencent à se former, ce qui favorise le durcissement de la pâte et l'amélioration des résistances [1]. Cela explique les plus faibles résistances à la compression obtenues dans la Figure 5.6 une fois que les sédiments ont été décarbonatés. Les carbonates à eux seuls, jouent le rôle d'activateurs ou d'accélérateurs de l'activation alcaline du GGBFS dans notre cas. Ils ne sont pas alors responsables du retard de la réaction en présence de sédiments. Les rôles de

l'Halite et de l'acide fulvique seront traités dans la suite de l'étude.

5.2.2 Calcination des sédiments

Le deuxième traitement que les sédiments ont subi est la calcination au four à 550 °C. Cette dernière permet d'éliminer la matière organique et de tester son effet sur l'activation alcaline du GGBFS.

5.2.2.1 Sédiments non traités (SED) vs sédiments calcinés (SED calcin)

a) Composition de phases

Le Tableau 5.10 montre la composition chimique des sédiments avant et après la calcination au four à 550 °C. Le choix de la température a été fixé à 550 °C afin que la matière organique soit totalement oxydée. Les résultats de la perte au feu au four à 950 °C montrent une diminution du pourcentage de 20,9 % dans les sédiments non traités à 10,7% dans les sédiments calcinés.

Tableau 5.10: Composition chimique par FX des sédiments avant et après calcination

Composition chimique	SED	SED calcin
MgO	1,8	2,0
Al ₂ O ₃	8,7	9,5
SiO ₂	37,1	35,8
SO ₃	3,6	6,5
Na ₂ O	1,9	2,1
K ₂ O	1,8	2,1
CaO	18,0	21,7
TiO ₂	0,4	0,5
MnO	traces	traces
Fe ₂ O ₃	5,0	6,8
ZnO	0,1	traces
P ₂ O ₅	0,1	0,1
Cl ⁻	1,4	1,6
Perte au feu (LOI) à 950°C	20,9	10,7

0,01 % < traces < 0,1 %

Les courbes thermogravimétriques des sédiments non traités et des sédiments calcinés sont présentées dans la Figure 5.11. La courbe des SED calcin montre une perte de masse de 1,6 % entre 105 et 550 °C. Ceci montre que la calcination n'a peut-être pas éliminé la totalité de la matière organique. A rappeler que les pertes de masse entre 450 et 550 °C n'ont pas été uniquement attribuées à l'oxydation de la matière organique, mais aussi à un début de déhydroxylation des phases argileuses et spécialement la Kaolinite (chapitre 3 paragraphe

3.1.1). Ce qui fait que les 1,6 % peuvent correspondre aussi à des phases argileuses en voie de décomposition.

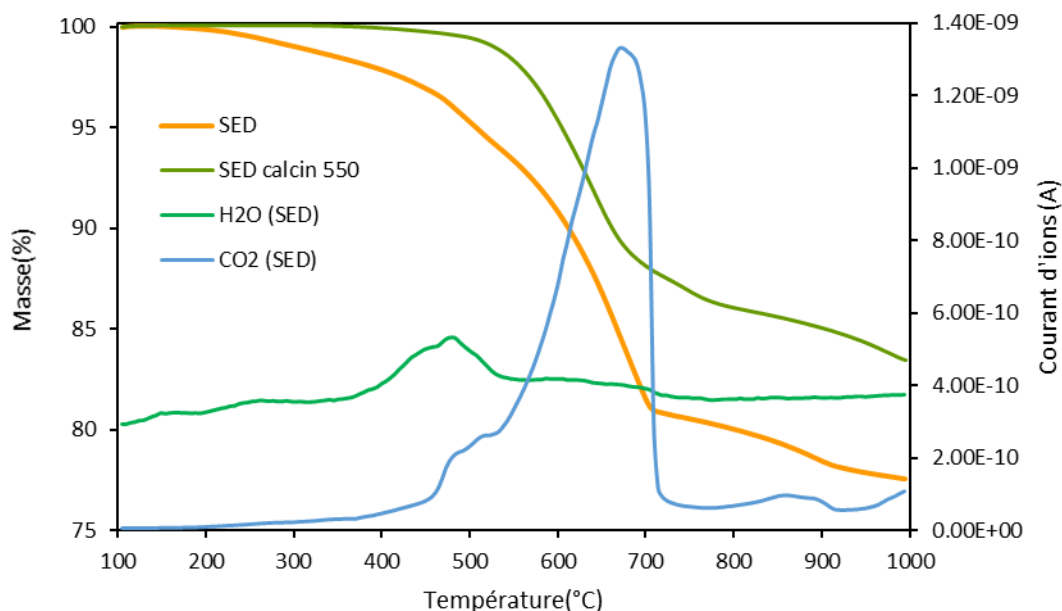
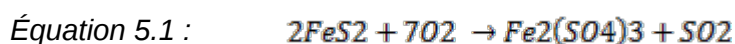


Figure 5.11: Courbes TG des sédiments avant et après calcination à 550°C

La DRX (Figure 5.12) apporte des informations sur l'évolution des phases cristallines suite à la calcination.

Les diffractogrammes avant et après calcination se ressemblent montrant les phases majoritaires contenues dans les sédiments (Calcite et Quartz). Cependant, le pic principal de la Kaolinite à $2\theta = 12,4^\circ$ et les pics de la Pyrite à $28,4^\circ$, $32,9^\circ$ et 37° disparaissent suite à la calcination à 550°C . En revanche, d'autres pics apparaissent vers $23,5^\circ$, $25,4^\circ$, $33,2^\circ$, $35,6^\circ$, et $38,6^\circ$. Les pics à $23,5^\circ$, $25,4^\circ$ et $38,6^\circ$ sont probablement dus à la formation de l'anhydrite, alors que les pics à $33,2^\circ$ et $35,6^\circ$ peuvent être dus à la formation de l'hématite. Selon la littérature, dans un milieu oxygéné entre 350 et 750°C , la Pyrite peut se décomposer en dioxyde de soufre et sulfate de fer. Ce dernier réagit avec la Calcite dans le milieu afin de donner l'anhydrite, l'hématite et dégager le dioxyde de carbone à ces températures, selon les équations suivantes.



La disparition de la Kaolinite et la décomposition de la Pyrite montrent que la température de calcination de 550 °C peut être un peu élevée. Mais le choix de cette température est conservé, puisqu'une température moins élevée risquerait de ne pas éliminer autant de matière organique, ce qui n'est pas le but.

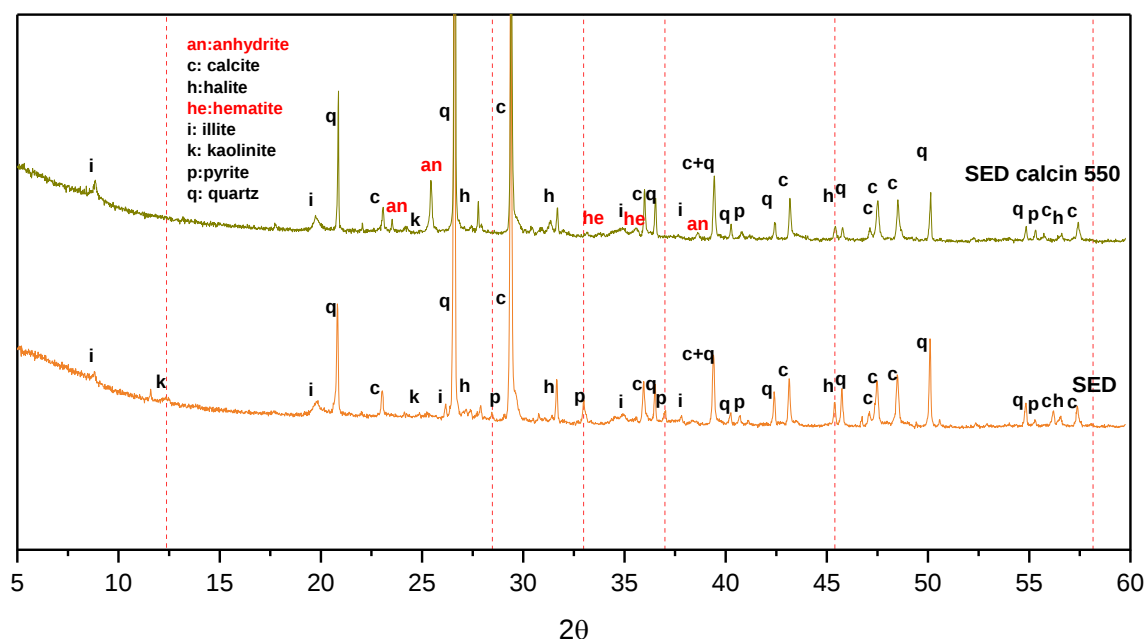


Figure 5.12: Diffractogrammes des sédiments avant et après calcination à 550 °C

Pour évaluer l'efficacité des traitements appliqués, la quantification des acides organiques a été effectuée dans le laboratoire LDM. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5.11.

Tableau 5.11: Composition en acide fulvique AF et en acide humique AH des sédiments non traités (SED) et des sédiments calcinés (SED calcin)

Sédiments	AH (gC/Kg)	AF (gC/Kg)
SED	0,10	0,20
SED calcin	0,01	0,07

Les résultats montrent que la calcination a éliminé une grande partie de l'acide humique (90%) et de l'acide fulvique (65%).

b) Caractérisation structurale

La structure de l'aluminium dans les sédiments a été étudiée par RMN ^{27}Al (Figure 5.13). Les spectres sont tracés sur une échelle de hauteur arbitraire par rapport au pic le plus important. Les résultats montrent que la calcination a causé la diminution du rapport $\text{Al(VI)}/\text{Al(IV)}$.

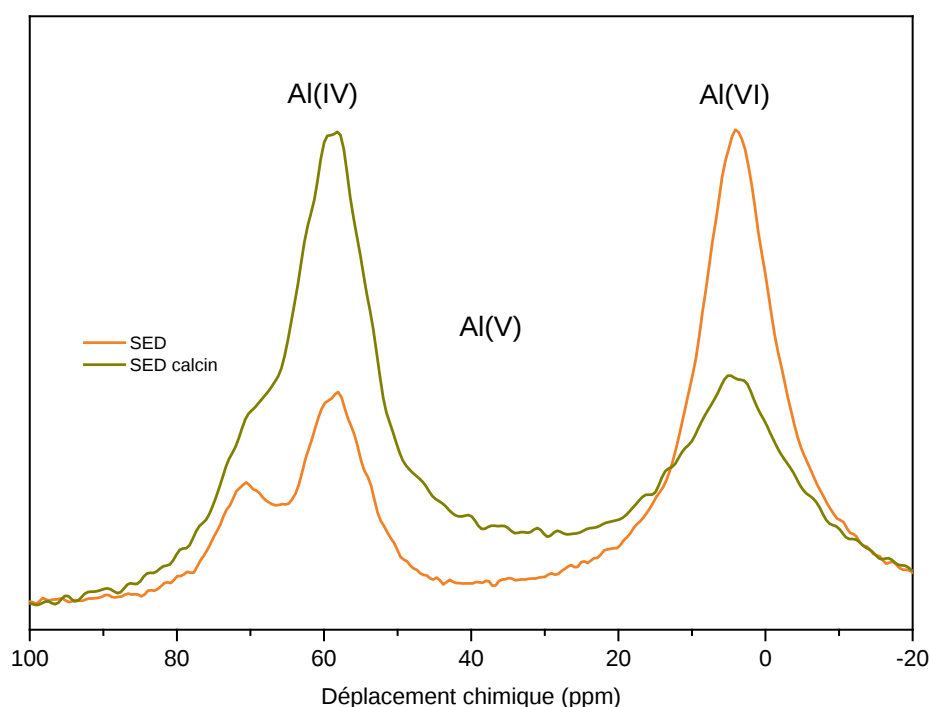


Figure 5.13: Spectres RMN MAS de l' ^{27}Al des sédiments non traités (SED) et des sédiments calcinés à 550°C (SED calcin 550)

Après le traitement thermique, une certaine quantité d' Al(VI) est convertie en Al(IV) . Les spectres de l'échantillon traité thermiquement présentent un léger signal autour de 35 ppm correspondant à de l' Al(V) du métakaolin pentaédrique qui apparaît lorsque la Kaolinite se transforme en métakaolin [80,217]. La faible présence d' Al(V) et la diminution d' Al(VI) impliquent une meilleure mobilité et une réactivité améliorée, ce qui facilite la dissolution de l'aluminium dans le milieu alcalin [125]. Cela est une preuve du changement de la structure argileuse des sédiments suite à la calcination, conduisant à un état métastable réactif désordonné, qui favorise l'activation alcaline [78].

Les résultats montrent que la calcination a permis d'éliminer une grande partie de la matière organique, de décomposer la Pyrite, de changer la structure des argiles et de favoriser la formation de l'anhydrite et de l'hématite.

5.2.2.2 AAS – Effet de la calcination

a) Cinétique de la réaction

Après avoir effectué la calcination à 550 °C, des formulations de matériaux alcali-activés incorporant ces sédiments calcinés sont préparées. La cinétique de la réaction d'activation alcaline est suivie par la détermination de la chaleur dégagée durant les 7 premiers jours de la réaction (Figure 5.14). La cinétique de la réaction avec sédiments calcinés (AAS + SED calcin) est comparée à des formulations avec sédiments calcinés mais dopés en acide humique à une teneur égale à la teneur initiale de 0,6 g d'AH/Kg de sédiments (chapitre 3 paragraphe 3.1.2) trouvée dans les sédiments (AAS + SED calcin dop AH) et à cette même teneur multipliée par trois (AAS + SED calcin dop AHx3), afin de déterminer le rôle de l'acide humique sur la cinétique de l'activation alcaline. Il faut savoir que la teneur en acide humique considérée dans cette partie est celle trouvée par la méthode appliquée au laboratoire LMDC à Toulouse.

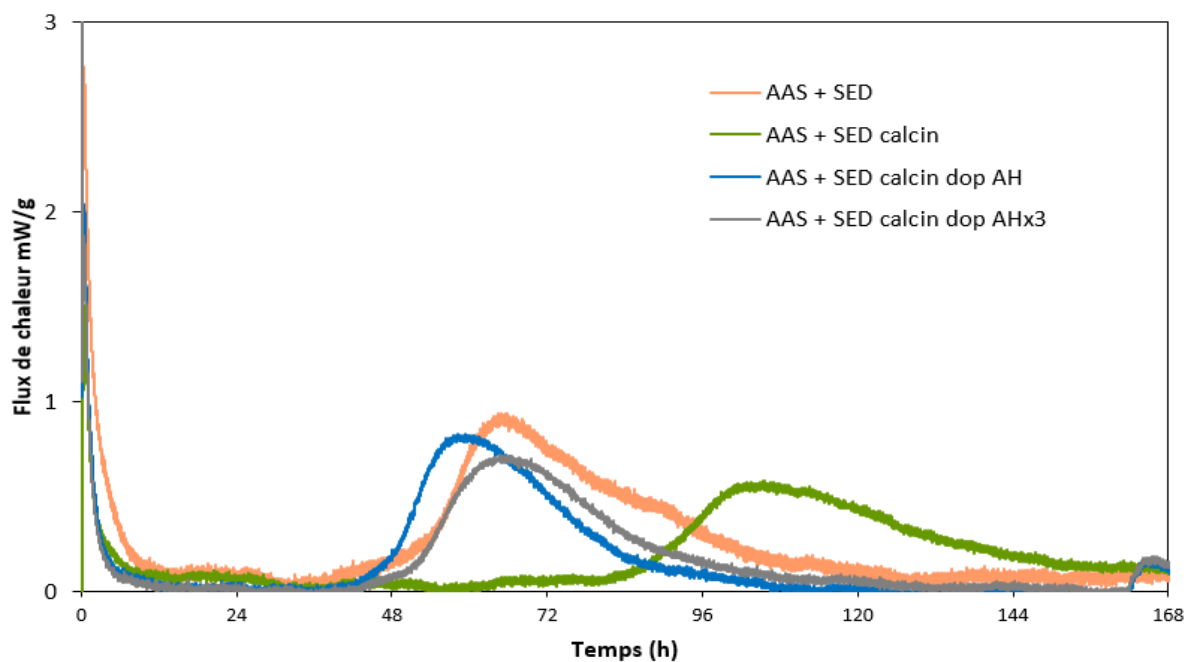


Figure 5.14: Flux de chaleur dégagé du GGBFS alcali-activé avec sédiments non traités (AAS + SED), sédiments calcinés (AAS + SED calcin), sédiments calcinés dopés en acide humique (AAS + SED calcin dop AH) et sédiments calcinés dopés en acide humique x 3 (AAS + SED calcin dop AHx3)

Pour AAS + SED calcin, un premier pic de dissolution du GGBFS est noté durant les premières heures après le début de la réaction comme dans tous les mélanges. Par la suite, le pic d'hydratation ayant un maximum à 104 h apparaît. Ce pic est en retard par rapport au

pic d'hydratation de AAS + SED (66 h). En ce qui concerne les formulations avec sédiments calcinés mais dopés en acide humique à des teneurs différentes, le pic d'hydratation se rapproche pour retrouver le pic d'hydratation des formulations avec sédiments non traités. Il est donc mis en évidence que le retard de la réaction qu'a engendré la calcination, est contrebalancé par l'accélération causée par le dopage en acide humique, quelle que soit la teneur dopée.

b) Propriétés mécaniques, porosité et aperçu rhéologique

Les temps de prise qui sont des indices de rhéologie des systèmes sont testés (Tableau 5.12). Le traitement de calcination a causé le retard du début de prise des formulations de 375 min (presque 6 h) pour les sédiments non traités à 740 min (presque 12 h) pour les sédiments calcinés, ce qui fait un début de prise multiplié par 2. Ce retard suite à la calcination a été aussi noté dans la cinétique de la réaction d'après les courbes calorimétriques. Une fois que les sédiments calcinés sont dopés en acide humique, le début de prise est raccourci pour varier entre 3 et 4 h, selon la quantité d'acide humique dopée. Ce temps de prise devient même plus court que celui de AAS + SED. Ceci peut être expliqué par le fait que l'AH dopé n'est pas identique à celui retrouvé dans les sédiments réels. Ces résultats vérifient que la calcination des sédiments cause le retard de la prise des pâtes de GGBFS alcali-activés et que la présence d'acide humique peut accélérer la prise de ces matériaux.

Tableau 5.12: Temps de début de prise du GGBFS alcali-activé avec sédiments non traités (AAS + SED), sédiments calcinés (AAS + SED calcin), sédiments calcinés dopés en acide humique (AAS + SED calcin dop AH) et sédiments calcinés dopés en acide humique x 3 (AAS + SED calcin dop AHx3)

Formulations	Temps de prise initial Ti (min)
AAS + SED	375
AAS + SED calcin	740
AAS + SED calcin dop AH	193
AAS + SED calcin dop AH x 3	224

Après l'aspect rhéologique, l'aspect mécanique des matériaux avec sédiments calcinés est abordé (Figure 5.15). La résistance à la compression de la formulation contenant des sédiments calcinés (AAS + SED calcin) reste nulle jusqu'au troisième jour après l'activation alcaline. A 7 jours après le début de la réaction, une résistance de 13,2 MPa est notée. Les résistances continuent à augmenter jusqu'à atteindre une valeur de 38,8 MPa à 28 jours.

Alors que pour les formulations calcinées mais dopées en acide humique (AAS + SED calcin dop AH, et AAS + SED calcin dop AHx3), les résistances se rapprochent des résistances de la formulation avec sédiments non traités (AAS + SED). Celles-ci sont nulles à 1 jour. Des valeurs aux alentours de 15 MPa et de 27 MPa sont notés à 3 et 7 jours respectivement. A 28 jours, les résistances sont relativement proches, avec des valeurs variant entre 42,5 et 48 MPa. Il est à noter que la résistance de (AAS + SED calcin) atteint une valeur de 39 MPa à 28 jours montrant que les propriétés mécaniques se sont améliorées et ont rattrapé une partie de leur retard marqué aux jeunes âges.

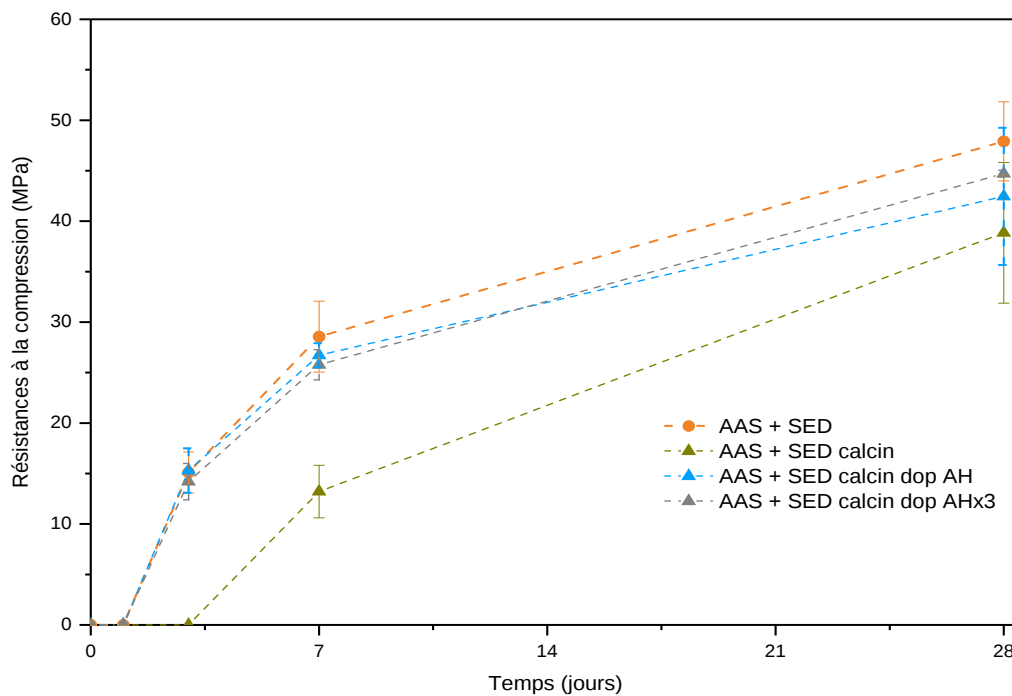


Figure 5.15: Résistances à la compression du GGBFS alcali-activé avec sédiments non traités (AAS + SED), sédiments calcinés (AAS + SED calcin), sédiments calcinés dopés en acide humique (AAS + SED calcin dop AH) et sédiments calcinés dopés en acide humique x 3 (AAS + SED calcin dop AHx3)

A toutes les échéances, les valeurs des résistances de AAS + SED calcin sont inférieures aux résistances de AAS + SED. Une fois que l'acide humique est dopé dans la formulation, les résistances se rapprochent des résistances des formulations avec sédiments non traités. Tout cela est en accord avec les conclusions tirées dans la partie précédente concernant le retard que cause la calcination des sédiments à 550 °C. Ce retard est compensé par le dopage de l'acide humique qui joue un rôle accélérateur dans la cinétique de la réaction, ainsi que dans le développement des propriétés mécaniques.

La porosité des systèmes avec sédiments calcinés est supérieure (31,3 %) à celle dans les

systèmes avec sédiments non traités (26,4 %) (Tableau 5.13).

Tableau 5.13: Porosité du GGBFS alcali-activé avec sédiments non traités (AAS + SED) et sédiments calcinés (AAS + SED calcin) à 28 jours

Formulations	Porosité (%)
AAS + SED	26,4
AAS + SED calcin	31,3

Ceci s'explique par le fait que la dégradation des composés organiques suite à la calcination à 550 °C, se traduit par une augmentation de la porosité du matériau. Une porosité plus importante dans les sédiments se manifeste aussi dans la porosité des AAS.

c) Caractérisation minéralogique et structurale

Concernant les résultats de DRX pour les formulations avec sédiments non traités et avec sédiments calcinés à 28 jours (Figure 5.16), les pics des phases majoritaires contenues dans les sédiments initialement tels que le Quartz et la Calcite, sont identifiables.

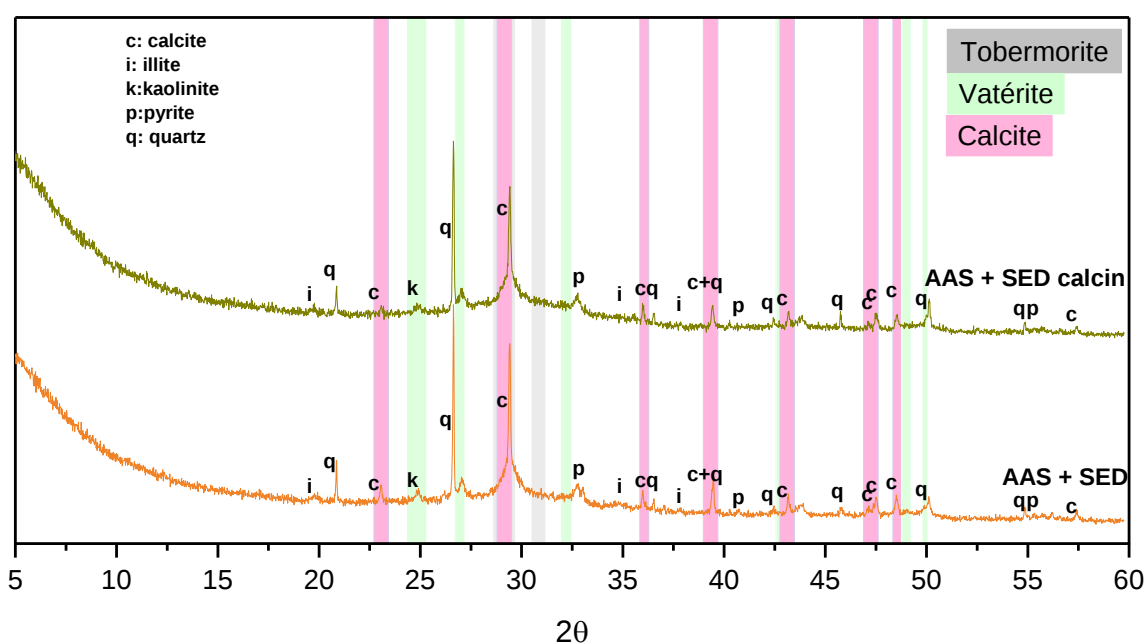


Figure 5.16: Diffractogrammes du GGBFS alcali-activé avec sédiments non traités (AAS + SED) et avec sédiments calcinés (AAS + SED calcin) à 28 jours

Les pics correspondants à la Kaolinite et à la Pyrite, ainsi que l'anhydrite et l'hématite ne sont pas identifiables vu leurs faibles quantités et leurs dilutions dans le GGBFS alcali-activé.

Les pics de la Tobermorite sont aussi difficilement visibles. Les phases majoritaires formées sont la Calcite et la Vâtérine montrant que l'échantillon a subi une carbonatation. La DRX apporte ainsi peu d'informations pouvant différencier les deux formulations.

En RMN ^{29}Si , à 28 jours (Figure 5.17), le spectre de AAS + SED calcin ressemble au spectre de AAS + SED. Tous les pics à -79 ppm, -82 ppm, -85 ppm (Q^1 , $Q^2(1Al)$ et Q^2 respectivement dans les C-A-S-H), -91 ppm (Illite et Kaolinite), et -107 ppm (Quartz) sont présents et à des intensités presque identiques avant et après calcination. Cependant, une différence existe pour le pic à -75 ppm, ce dernier a une intensité plus importante dans la formulation contenant des sédiments calcinés. Ce pic dû à la présence du GGBFS restant, peut donner une idée de la réactivité du système. Une intensité plus importante implique une réactivité du GGBFS moins importante suite à la calcination. La comparaison entre AAS + SED et AAS + SED calcin dop AH montre les mêmes pics en RMN ^{29}Si . Ces résultats montrent une similitude entre les structures des hydrates formés en ce qui concerne les atomes de silicium.

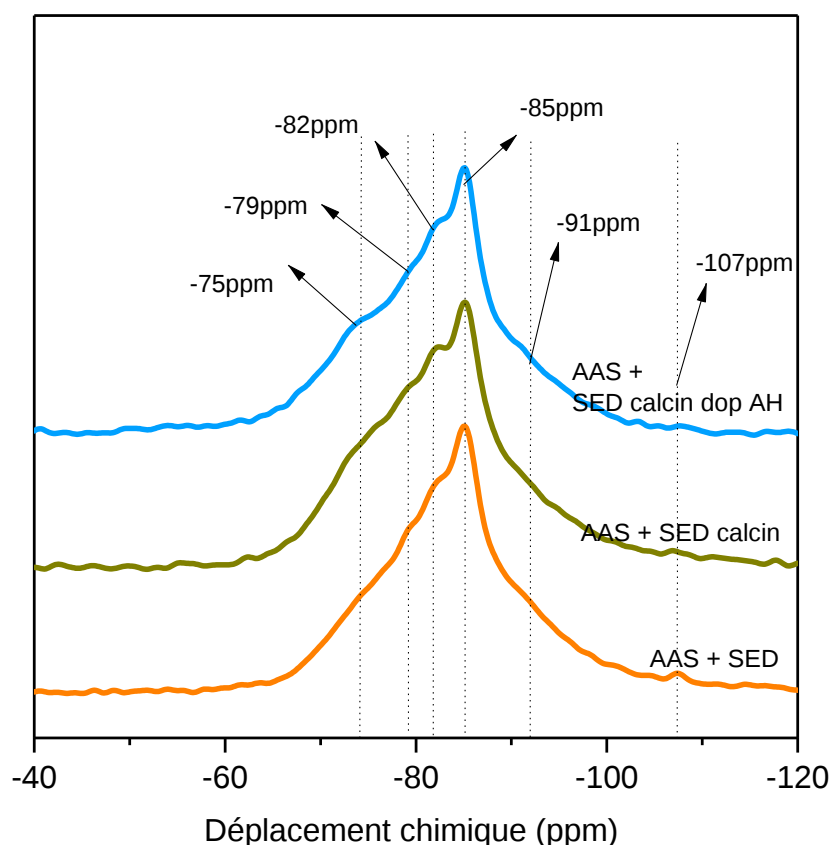


Figure 5.17: Spectres RMN MAS du ^{29}Si du GGBFS alcali-activé avec sédiments non traités (AAS + SED), sédiments calcinés (AAS + SED calcin) et sédiments calcinés dopés en acide humique (AAS + SED calcin dop AH) à 28 jours

Ceci en concordance avec les analyses calorimétriques et mécaniques qui révèlent le rôle de l'acide humique à contrebalancer l'effet de retard causé par la calcination. Ainsi l'analogie entre le comportement des formulations contenant les sédiments non traités et les sédiments calcinés dopés en acide humique est expliquée.

En RMN ^{27}Al (Figure 5.18), les spectres avant et après calcination se ressemblent à l'exception du pic à 4 ppm qui correspond à de l' Al(VI) probablement dans les argiles. Ce pic est presque absent dans le spectre de la formulation AAS + SED calcin. L'effet de la diminution de la quantité de l' Al(VI) dans les sédiments suite à la calcination a été montré dans les spectres des sédiments de la Figure 5.13. Le reste des pics à 74 ppm, 68 ppm, 58 ppm et 9 ppm sont présents dans les deux cas avec des intensités égales. Le pic à 9 ppm attribué à la formation de l'Hydrotalcite a augmenté d'intensité dans les formulations avec sédiments dopés à l'acide humique indiquant la contribution de l'acide humique dans la réaction.

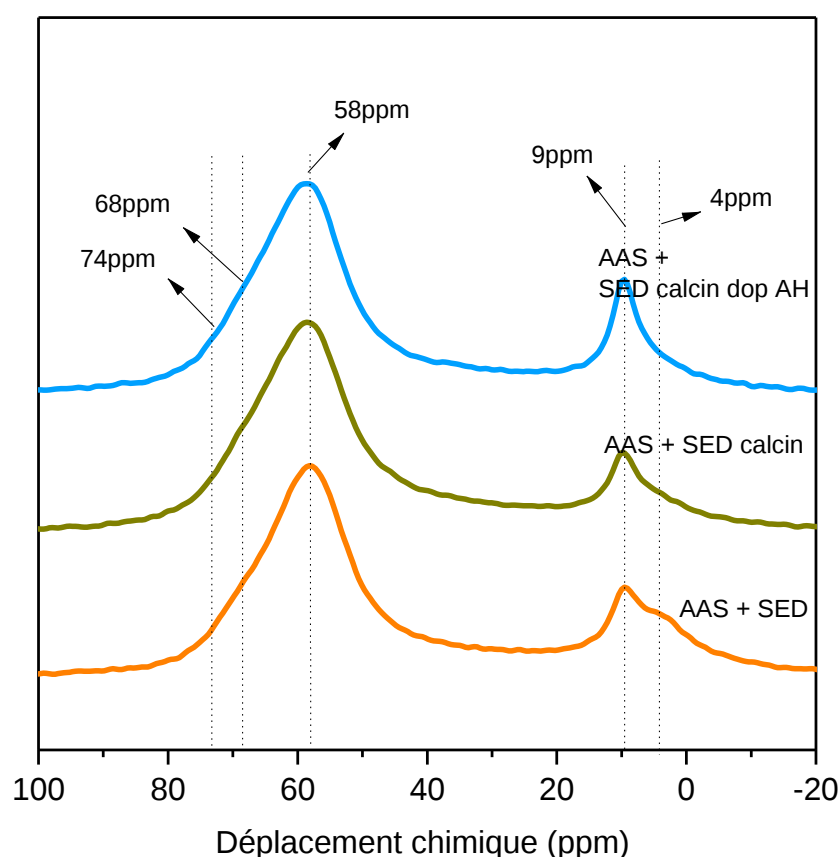


Figure 5.18: Spectres RMN MAS de l' ^{27}Al du GGBFS alcali-activé avec sédiments non traités (AAS + SED), sédiments calcinés (AAS + SED calcin) et sédiments calcinés dopés en acide humique (AAS + SED calcin dop AH)

Les résultats de cette partie révèlent le rôle accélérateur de l'ensemble de la matière organique, de la Pyrite et des argiles. Cet ensemble ne pourrait pas être alors à la base du retard de la réaction d'activation alcaline observé une fois que les sédiments sont incorporés dans le GGBFS alcali-activé.

d) Rôle de l'acide humique

Pour déterminer l'effet individuel de l'acide humique sur les flux de chaleur dégagés, un sédiment modèle sans acide humique (SEDMOD – AH) dont la composition est dans le Tableau 5.14 a été synthétisé. Sa composition est comparée à celle du SEDMOD utilisé comme référence représentative du sédiment réel. Ce SEDMOD – AH permet de se focaliser sur l'acide humique en particulier, et voir son influence par rapport aux autres phases pouvant être impactées par le traitement.

Tableau 5.14: Composition du sédiment modèle (SEDMOD) et du sédiment modèle sans acide humique (SEDMOD – AH)

Composition (%)	Sable	Chlorure de sodium	Sulfates	Carbonate de calcium	Acide humique	Kaolin
SEDMOD	59,0	1,4	1,0	29,0	0,6	9,0
SEDMOD – AH	59,6	1,4	1,0	29,0	X	9,0

Ces sédiments modèles ont été incorporés dans les formulations de GGBFS alcali-activés par des silicates (Géosil) à E/S = 0,55. Le suivi de la cinétique de la réaction de AAS + SEDMOD – AH a été comparé à celui de AAS + SEDMOD (Figure 5.19).

Comme déjà expliqué auparavant, les différences entre ces courbes calorimétriques des SEDMOD et celles qui correspondent aux sédiments réels, proviennent de l'utilisation de deux appareillages différents pour faire les analyses, et du fait que le sédiment modèle synthétisé ne pourra pas reproduire le sédiment réel en sa complexité. C'est ainsi que les produits utilisés pour représenter les phases, par exemple l'acide humique peuvent être différents des vraies phases du sédiment réel. Mais le SEDMOD reste un outil important pour essayer de comprendre l'effet de chacune des phases toute seule.

En ce qui concerne le pic d'hydratation, l'absence de l'acide humique a causé un léger retard de la réaction d'activation alcaline dont le maximum est passé de 90 h pour AAS + SEDMOD à 96 h pour AAS + SEDMOD – AH. Ce qui fait que le rôle de l'acide humique se résume à un accélérateur de l'activation alcaline, comme le montre aussi les résultats avec les sédiments calcinés dopés.

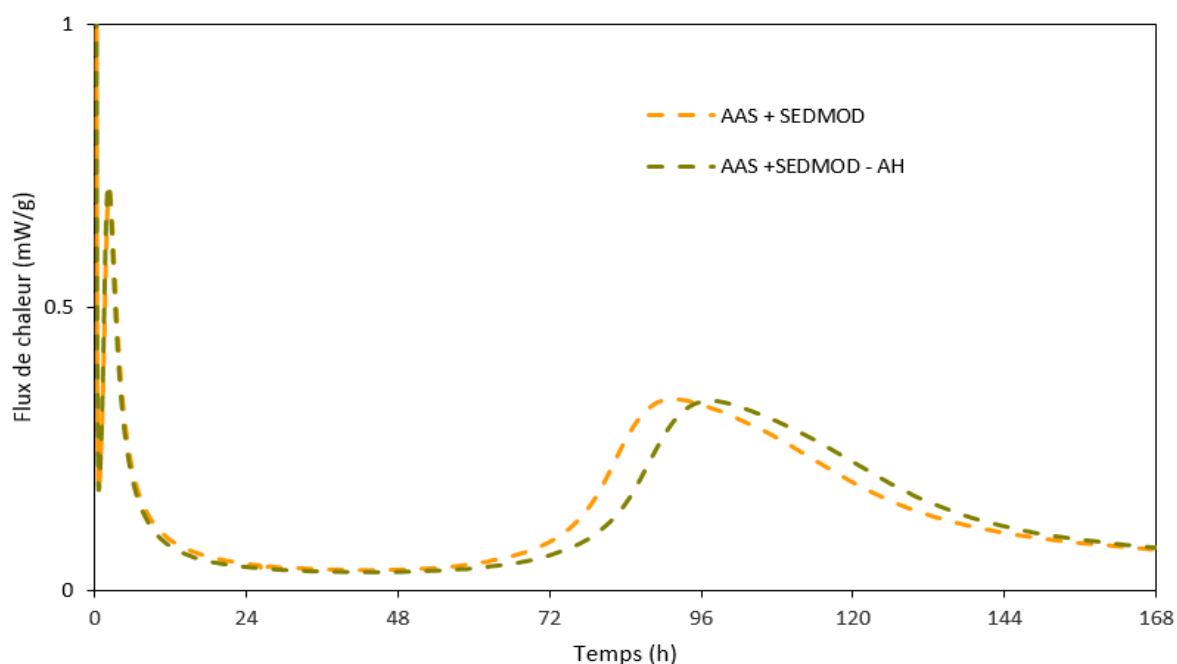


Figure 5.19: Flux de chaleur dégagé du GGBFS alcali-activé avec le sédiment modèle (AAS + SEDMOD), et avec le sédiment modèle sans acide humique (AAS + SEDMOD – AH)

Tous ces résultats montrent que ce n'est pas l'acide humique qui cause l'effet de retard une fois les sédiments incorporés, au contraire il aurait un rôle d'accélérateur de l'activation alcaline du GGBFS.

5.2.3 Lavage des sédiments

Dans la suite de l'étude, un dernier traitement a été proposé afin d'étudier le rôle des sels dans la réaction et de savoir si c'est eux qui sont à la base du retard de l'activation. Ce traitement consiste en un lavage des sédiments dans le but d'éliminer les sels solubles (chlorures et sulfates). Mais est-ce que le lavage élimine uniquement ces phases cibles ou bien il peut perturber d'autres constituants des sédiments et empêcher la compréhension du rôle des sels ?

5.2.3.1 Sédiments non traités (SED) vs sédiments lavés (SED lav)

a) Composition de phases

Suite aux lavages successifs (protocole détaillé dans le chapitre 2 paragraphe 2.6.3) auxquels les sédiments ont été soumis, la concentration des ions chlorures et sulfates, ainsi que la conductivité dans les eaux de lavages ont été quantifiées (Figure 5.20). Les résultats montrent que dès le sixième lavage, les concentrations en ions chlorures, sulfates et la

conductivité sont presque nuls. Malgré cela, les lavages ont été maintenus jusqu'à atteindre 14 lavages au total dans le but de s'assurer d'éliminer le maximum possible des sels.

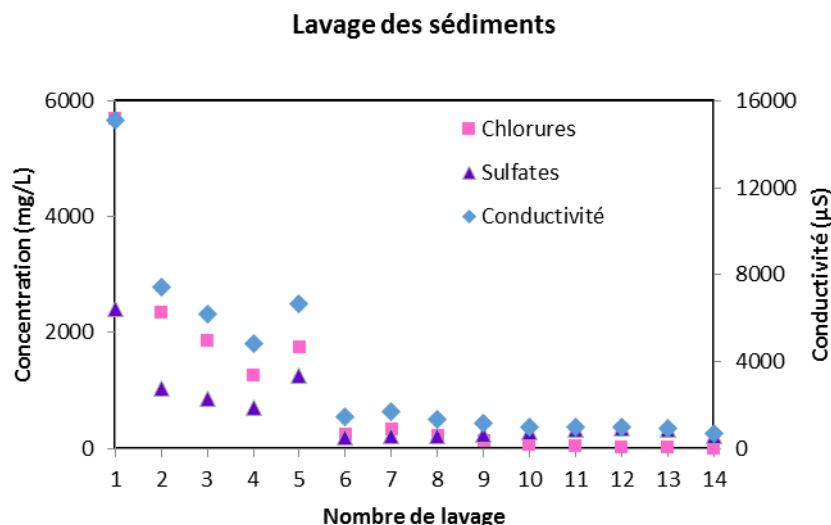


Figure 5.20: Concentration des ions chlorures et sulfates, et conductivité dans l'eau de lavage en fonction du nombre de lavage

D'après les analyses de chromatographie ionique, la somme des concentrations des ions chlorures dans les eaux de lavage est de 14033 mg/L (1,4 % de Cl⁻) et celle des ions sulfates est de 8586 mg/L (0,86 % de SO₄²⁻ => 0,72 % SO₃). Les analyses FX du chapitre 3 ont montré que les sédiments contiennent 1,40 % d'ions chlorures, et 3,60 % SO₃. Ainsi, le pourcentage d'ions chlorures restant dans les sédiments après les 14 lavages est quasi nul et le reste du soufre dans les sédiments (3,60 – 0,72 = 2,9 % SO₃) n'est pas sous forme d'ions sulfates solubles. Le reste du soufre peut probablement être présent dans la Pyrite FeS₂ qui est une phase cristalline identifiée dans les sédiments.

Le succès des lavages est également observé dans les analyses FX avant et après lavage des sédiments qui sont présentés dans le Tableau 5.15. La concentration de l'élément chlore est devenue nulle suite au lavage, alors que pour le soufre, il en reste 2,9 % de SO₃ (égal au pourcentage de 2,9 % retrouvé). Suite à la présentation de ces résultats, le but du lavage d'éliminer les sels solubles des sédiments (chlorures et sulfates solubles) est atteint.

Tableau 5.15: Composition chimique par FX des sédiments avant et après lavage

Composition chimique	SED	SED lav
MgO	1,8	1,7
Al ₂ O ₃	8,7	9,8
SiO ₂	37,1	36,7
SO ₃	3,6	2,9
Na ₂ O	1,9	0,3
K ₂ O	1,8	1,9
CaO	18,0	20,1
TiO ₂	0,4	0,5
MnO	traces	traces
Fe ₂ O ₃	5,0	6,3
ZnO	0,1	traces
P ₂ O ₅	0,1	0,1
Cl ⁻	1,4	traces
Perte au feu (LOI) à 950°C	20,9	19,5

0,01 % < traces < 0,1 %

Parmi le reste des constituants des sédiments, selon la bibliographie, l'acide fulvique est une molécule soluble à n'importe quel pH et l'acide humique est uniquement soluble à des pH supérieurs à 2. Au contraire, l'humine n'est pas soluble quel que soit le pH du milieu [211–213]. Ainsi, ce n'est pas uniquement les sels solubles qui ont été éliminés par le traitement de lavage effectué, mais peut-être aussi la matière organique polaire soluble, probablement l'acide humique et l'acide fulvique.

Les analyses thermogravimétriques (Figure 5.21) peuvent procurer plus de détails sur les phases éliminées suite au lavage. Cette figure présente les pertes de masse des sédiments non traités (SED) et des sédiments lavés (SED lav) en fonction d'une température croissante de 105 à 1000 °C. Les courants d'ions des molécules d'eau et de dioxyde de carbone des sédiments non traités sont aussi présentés en fonction de la température.

Selon les courbes TG, il existe une perte de masse entre 500 et 600 °C pour les SED, alors qu'elle est bien moindre pour les SED lav. Selon les courants d'ions des sédiments non traités, cette perte de masse est accompagnée de la perte de molécules de H₂O et de CO₂. En effet, elle serait probablement attribuable à l'oxydation de la matière organique, ce qui cause le dégagement d'eau et de dioxyde de carbone. Selon la littérature, les acides humiques peuvent présenter une importante perte de masse entre 500 et 600 °C alors que les acides fulviques sont plus résistants et ne décomposent qu'à des températures plus élevées allant jusqu'à 800 – 1000 °C [177]. Ces résultats sont en accord avec l'hypothèse envisagée précédemment, de l'élimination d'une partie de la matière organique (soluble)

durant le lavage des sédiments, et par la suite une moindre perte de masse dans les SED lav.

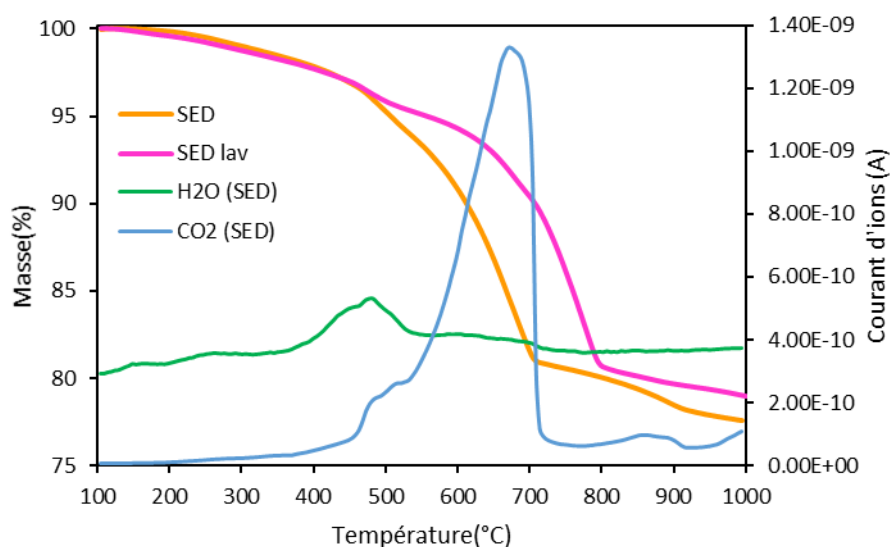


Figure 5.21: Courbes TG des sédiments non traités (SED) et des sédiments lavés (SED lav), et courants d'ions de l'eau et du dioxyde de carbone des sédiments non traités

Les résultats de la diffraction des rayons X des deux sédiments (Figure 5.22) montrent des diffractogrammes équivalents à l'exception de la disparition des pics de la phase Halite NaCl dans les SED lav aux angles 2θ de $27,3^\circ$, $31,7^\circ$, $45,4^\circ$ et $56,4^\circ$.

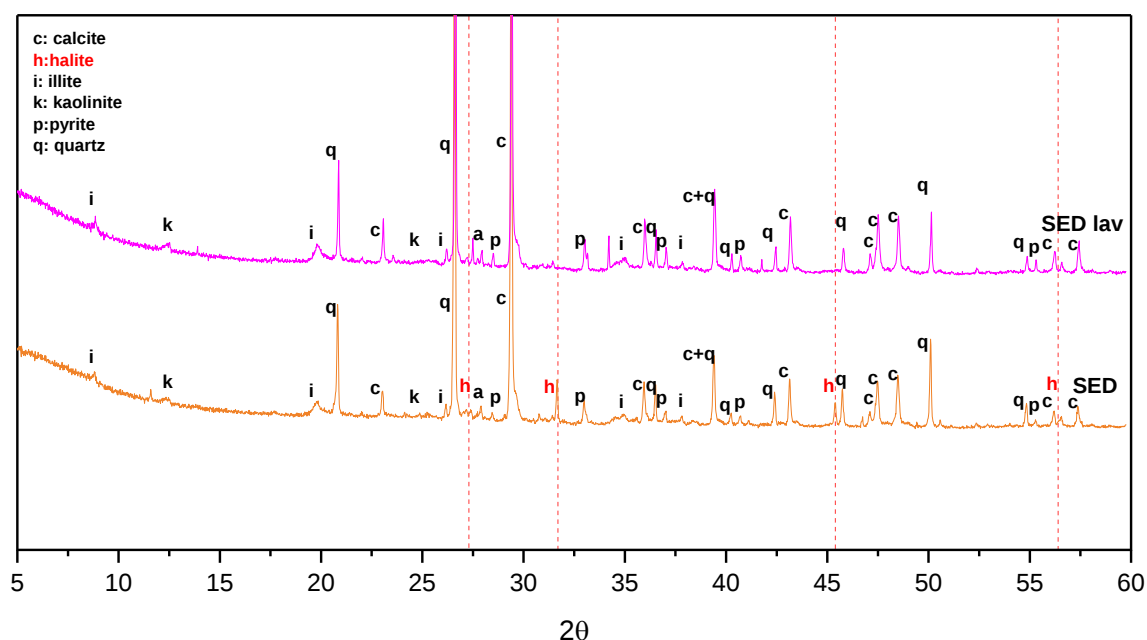


Figure 5.22: Diffractogrammes de sédiments avant et après lavage

Donc le lavage des sédiments n'a pas causé un changement majeur dans la structure cristalline des sédiments. Pour les sulfates solubles en trop faible quantité et les acides humique et fulvique qui ne sont pas des phases cristallines, la DRX ne peut pas donner plus d'informations.

b) Caractérisation structurale

Pour poursuivre la caractérisation des sédiments, des tests de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été effectués. Comme la RMN ^{29}Si paraissait difficile vu la présence du Fer dans les sédiments, uniquement la RMN ^{27}Al est effectué. La Figure 5.23 montre le spectre RMN ^{27}Al des sédiments non traités (SED), ainsi que celui des sédiments lavés (SED lav).

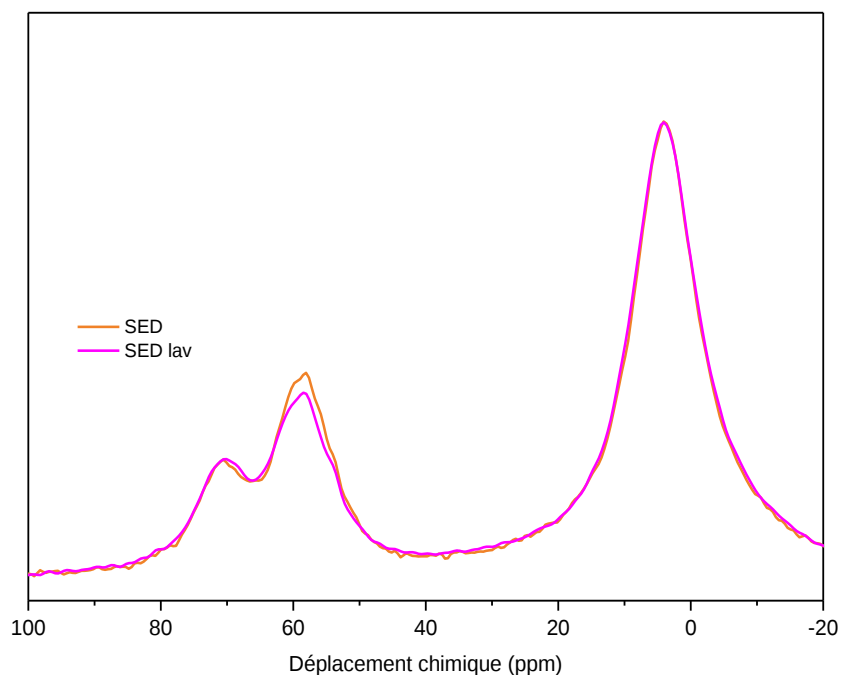


Figure 5.23: Spectres RMN MAS de l' ^{27}Al des sédiments non traités (SED) et des sédiments lavés (SED lav)

Les spectres des deux sédiments sont presque les mêmes. Les pics à un maximum de 4 ppm attribués à de l' Al(VI) dans les couches octaédriques de l'illite et de la kaolinite, et les pics à 71 ppm attribués à de l' Al(IV) dans les couches tétraédriques de l'illite sont strictement identiques. Les pics à 58 ppm correspondant à de l'aluminium tétraédrique Al(IV) probablement dans les feldspaths se ressemblent avec une intensité légèrement plus importante pour le pic du sédiment non traité. Ces résultats montrent que suite au lavage, la structure de l'aluminium dans les argiles des sédiments n'a pas changé, alors que celle des feldspaths est légèrement impactée.

Les résultats des analyses chimiques (FX) et minéralogiques (DRX) ont montré que le lavage effectué dans le but d'éliminer les sels solubles (chlorures de sodium et sulfates) a réussi. Cependant les analyses thermiques ont indiqué que ce traitement n'a peut-être pas uniquement éliminé les sels, mais il a probablement pu éliminer aussi une partie de la matière organique soluble (acide humique et fulvique). Le lavage n'a sans doute pas influencé les argiles vu l'absence de la perturbation de la structure des atomes d'aluminium présents. Une fois le lavage des sédiments réussi, et les ions chlorures et sulfates solubles éliminés, des formulations de AAS activés au silicate de sodium (Géosil) à un E/S = 0,55, incorporant 23 % de SED lav, ont été préparées. Ces formulations ont été testées du point

de vue cinétique, mécanique, temps de prise et les résultats ont été comparés à des formulations avec 23 % de sédiments non lavés, ainsi qu'avec des formulations au même E/S mais sans sédiments.

5.2.3.2 AAS - Effet du lavage

a) Cinétique de la réaction

Du point de vue cinétique, la Figure 5.24 montre les flux de chaleur dégagés lors de l'activation alcaline de formulations de GGBFS incorporant des sédiments lavés (AAS + SED lav), des sédiments non traités (AAS + SED) ainsi qu'une formulation de GGBFS alcali-activé dépourvue de sédiments (AAS). Une formulation incorporant aussi 23 % de sédiments non traités dopés à 1,4 % de NaCl (teneur en NaCl initiale dans les sédiments) est préparée, ce qui fait une teneur totale de 2,8 % de NaCl après dopage.

Les résultats montrent pour toutes formulations, un pic d'hydratation correspondant à la formation des hydrates C-A-S-H, comme montré dans le chapitre 4. La formulation dépourvue de sédiments montre un pic d'hydratation ayant un maximum à 50 heures. Tandis que les formulations contenant des sédiments ont des pics d'hydratation à des temps plus avancés, ce qui est en accord avec l'effet des sédiments à retarder l'activation alcaline.

Le pic d'hydratation de la formulation avec sédiments lavés (AAS + SED lav) a un maximum à 62 h, alors que le pic correspondant à la formulation avec les sédiments non lavés (AAS + SED) a un maximum vers 66 h. Cet effet d'accélération qui apparaît avec les sédiments lavés est dû à l'absence d'un ou plusieurs composants éliminés durant le lavage. Vu la présence de plusieurs paramètres variant entre les 2 formulations, ça pourrait être le chlorure de sodium, les sulfates solubles, l'acide fulvique, l'acide humique ou bien des interactions entre deux phases ou plus qui ont des effets retardateurs sur la réaction, et qu'une fois éliminés, la réaction devient plus rapide.

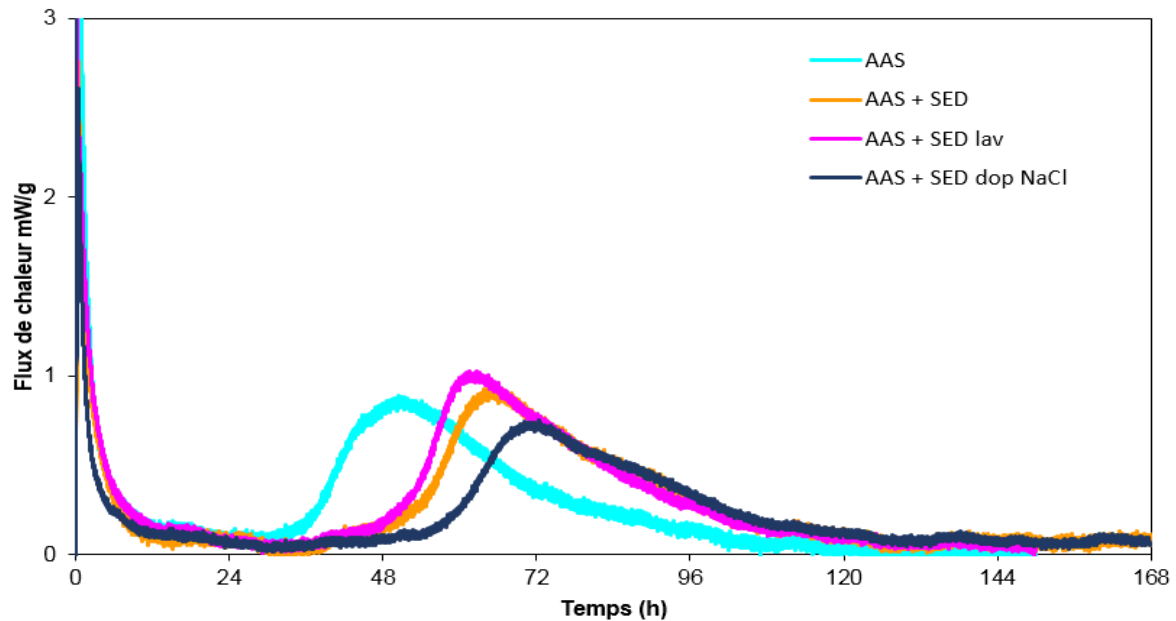


Figure 5.24: Flux de chaleur dégagé du GGBFS alcali-activé sans sédiments (AAS), avec sédiments non traités (AAS + SED), sédiments lavés (AAS + SED lav) et sédiments non traités dopés en NaCl (AAS + SED dop NaCl)

En comparant la formulation de sédiments non traités (AAS + SED) à celle de sédiments non traités mais dopés en NaCl (AAS + SED dop NaCl), l'effet individuel du chlorure de sodium pourrait être déterminé. Le pic d'hydratation de AAS + SED dop NaCl (teneur totale en NaCl de 2,8 %) a un maximum à 72 h. Ce dernier est en retard par rapport au pic d'hydratation de AAS + SED (teneur totale en NaCl de 1,4 %) avec un maximum vers 66 h. Ceci montre clairement que l'augmentation de la quantité de chlorure de sodium de 1,4 % jusqu'à 2,8 % cause le retard de la réaction d'activation alcaline. Dans certaines études, l'introduction de faibles quantités de NaCl cause l'accélération de la réaction d'activation du GGBFS au silicate de sodium mais le passage à pourcentages supérieurs de sel retarde la réaction [1,199].

b) Propriétés mécaniques, porosité et aperçu rhéologique

Le Tableau 5.16 montre les temps de prise pour les mêmes formulations. La prise de la formulation sans sédiments (AAS) a un début à ≈ 1 h, ce qui est en accord avec la prise rapide du GGBFS alcali-activé par des silicates. Une fois que les sédiments non traités sont incorporés au même E/S, le début de prise de AAS + SED passe de presque une heure sans sédiments, à ≈ 6 h avec sédiments vérifiant encore une fois l'effet des sédiments à retarder la réaction.

Tableau 5.16: Temps de prise du GGBFS alcali-activé sans sédiments (AAS), avec sédiments non traités (AAS + SED), sédiments lavés (AAS + SED lav) et sédiments non traités dopés en NaCl (AAS + SED dop NaCl)

Formulations	Temps de prise initial (min)
AAS	72
AAS + SED	376
AAS + SED lav	191
AAS + SED dop NaCl	402

La comparaison de la prise entre les formulations avec sédiments non traités (AAS + SED) et avec sédiments lavés (AAS + SED lav) montre que le début de prise est raccourci de ≈ 6 h (376 min) à ≈ 3 h (191 min) suite au lavage, ce qui fait que les temps de prise sont divisés par 2, une fois que les sels sont éliminés ainsi que l'acide fulvique et l'acide humique sont partiellement éliminés.

Le dopage en NaCl pourra montrer l'effet direct du chlorure de sodium sur la prise. Ce dopage fait augmenter le début de prise d'une trentaine de minutes de 376 min pour AAS + SED à 402 min pour AAS + SED dop NaCl. Dans ce cas, les résultats de prise vont dans le même sens des résultats de la calorimétrie montrant une accélération de la réaction suite au lavage des sédiments, et un retard suite au dopage en NaCl à 2,8 %. Selon la littérature, le chlorure de sodium retarde considérablement la prise à des pourcentages élevés [185].

Par la suite, les résistances à la compression sont testés à 1, 3, 7 et 28 jours de l'activation (Figure 5.25).

Pour la formulation sans sédiments (AAS), la résistance démarre dès le premier jour de la réaction et continue à augmenter jusqu'à atteindre une valeur de 53,8 MPa au bout de 28 jours. Pour les formulations incorporant des sédiments, les propriétés mécaniques ne sont pas mesurables au premier jour de l'activation alcaline. A 3 jours, la résistance la moins élevée (12,2 MPa) est notée pour AAS + SED dop NaCl. Cette valeur est dépassée par la résistance de AAS + SED (15,1 MPa), alors que la résistance la plus élevée entre les 3 formulations contenant les sédiments est pour AAS + SED lav (18,4 MPa). Cela est en concordance avec les courbes calorimétriques dans la Figure 5.24 qui montrent que les sédiments lavés ont la cinétique la plus rapide entre les 3 formulations contenant des sédiments. Les SED lav gardent la meilleure résistance à 28 jours (50,2 MPa) et cette valeur est proche de celle des formulations ne contenant pas de sédiments (53,8 MPa). La résistance la moins élevée est notée pour la formulation avec les sédiments dopés en NaCl (42 MPa).

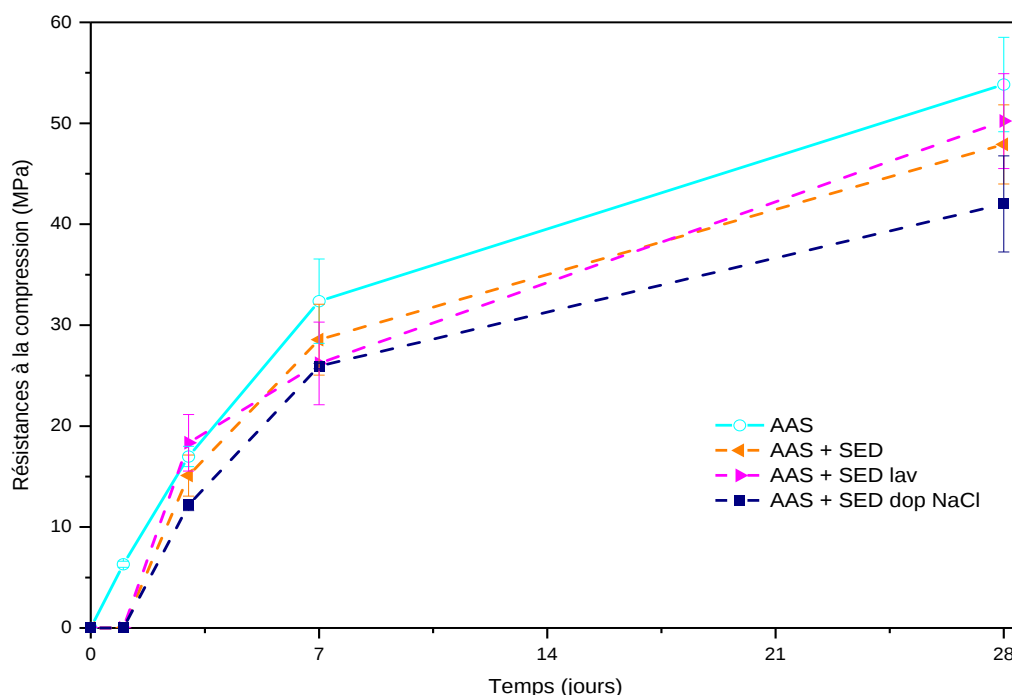


Figure 5.25: Résistances à la compression du GGBFS alcali-activé sans sédiments (AAS), avec sédiments non traités (AAS + SED), sédiments lavés (AAS + SED lav) et sédiments non traités dopés en NaCl (AAS + SED dop NaCl)

Concernant la porosité (Tableau 5.17), elle est plus faible (12,4%) dans les systèmes contenant les sédiments lavés que dans les systèmes à sédiments non traités (26,4%). Ceci va dans le même sens des meilleures résistances à la compression obtenues suite au lavage.

Tableau 5.17: Porosité du GGBFS alcali-activé avec sédiments non traités (AAS + SED) et sédiments lavés (AAS + SED lav) à 28 jours

Formulations	Porosité (%)
AAS + SED	26,4
AAS + SED lav	12,4

Les mêmes conclusions tirées concernant la cinétique de l'activation alcaline et la prise des pâtes sont applicables pour les résistances mécaniques. Dans le GGBFS activé au silicate alcalin, le développement de la résistance mécanique est lent à des teneurs élevées en NaCl [185].

c) Caractérisation minéralogique et structurale

Suite à la détermination des différentes propriétés des matériaux alcali-activés incorporant les sédiments lavés, leur caractérisation serait intéressante afin de comprendre la cause des différents comportements avant et après lavage des sédiments. La Figure 5.26 représente les diffractogrammes des différentes formulations avec ou sans sédiments à une échéance de 28 jours.

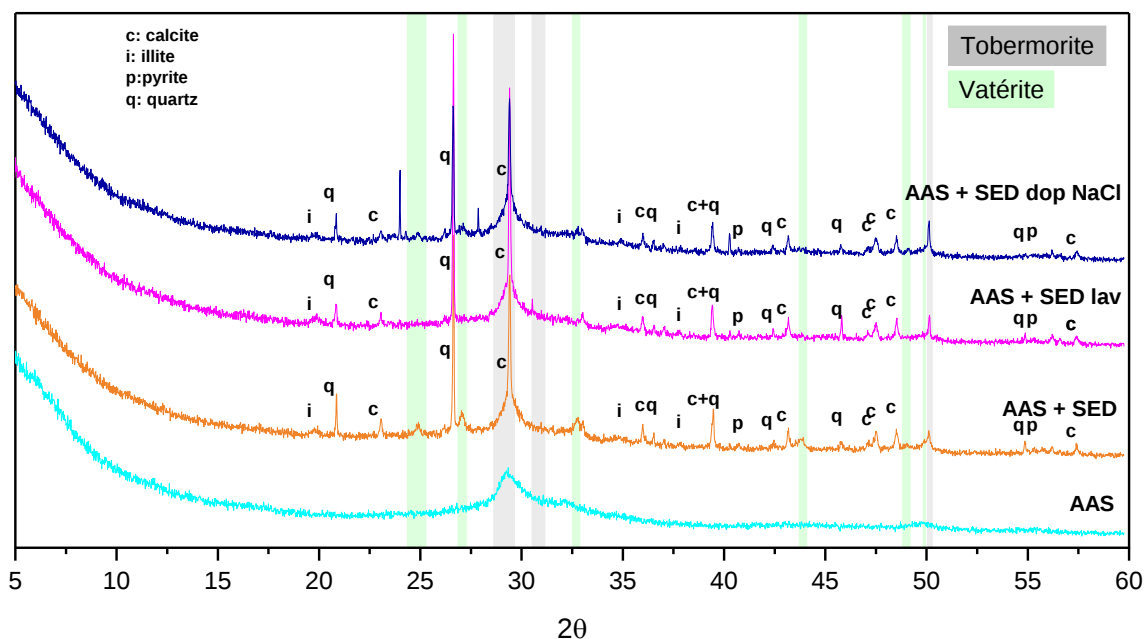


Figure 5.26: Diffractogrammes du GGBFS alcali-activé sans sédiments (AAS), avec sédiments non traités (AAS + SED), sédiments lavés (AAS + SED lav) et sédiments non traités dopés en NaCl (AAS + SED dop NaCl) à 28 jours

Le diffractogramme de AAS montre la présence de la tobermorite qui est le modèle représentant des C-(A)-S-H (bandes grises) à 2θ aux alentours de 30° . En passant aux formulations contenant des sédiments, les phases majoritaires identifiées dans les sédiments de base comme la Calcite et le Quartz sont retrouvées. Alors que pour les phases minoritaires, c'est plus difficile de les identifier (Microcline, Pyrite, Illite et Kaolinite) vu l'effet de dilution en présence de GGBFS. De même pour l'Halite (NaCl) qui est une phase minoritaire dans les sédiments, il est difficile de détecter sa présence dans les diffractogrammes, mais les analyses chimiques par Fluorescence X et par chromatographie ionique avaient déjà montré le succès du traitement de lavage à éliminer le chlorure de

sodium. Pour les sulfates solubles en trop faible quantité et l'acide fulvique non cristallins, la DRX ne peut pas donner plus d'informations.

Ce qui différencie les diffractogrammes avec sédiments lavés (AAS + SED lav) des deux autres diffractogrammes avec sédiments non traités (AAS + SED) ou dopés (AAS + SED dop NaCl) à 28 jours est l'absence de la Vatérite qui est un polymorphe de la Calcite. Les bandes vertes sont placés dans les zones où des pics de la Vatérite ont été identifiés ($2\theta = 24,8^\circ, 27^\circ, 32,7^\circ, 43,8^\circ, 49^\circ$ et $49,9^\circ$). La Vatérite est uniquement formé dans les formulations n'ayant pas subi le lavage (AAS + SED et AAS + SED dop NaCl). C'est probablement ce lavage qui a éliminé des sels de calcium sans doute présents dans le milieu et qui a empêché la formation des carbonates de calcium. Dans les formulations avec sédiments dopés en NaCl, d'autres pics sont apparus vers $2\theta = 24^\circ, 26^\circ$ et 41° . Ces pics peuvent être attribués à des carbonates ou bien des sulfates de sodium, vu que la quantité en sodium dans le milieu devient plus importante suite au dopage.

Pour passer à la caractérisation par RMN des formulations à 28 jours, les spectres RMN ^{29}Si (Figure 5.27) et RMN ^{27}Al (Figure 5.28) sont présentés.

La formulation de GGBFS alcali-activé avant l'incorporation de sédiments (AAS), montre en RMN du silicium les pics à -79 ppm (Q^1), -82 ppm ($Q^2(1Al)$), -85 ppm (Q^2) et -91 ppm (Q^3) qui ont été attribués à la formation des hydrates C-(A)-S-H. En plus, le pic à -75 ppm est relatif aux restes de GGBFS anhydres. Pour la formulation contenant 23 % de sédiments non traités (AAS + SED), les mêmes pics attribués aux C-(A)-S-H sont présents mais avec des intensités plus faibles à l'exception du pic à -85 ppm relatif à du Si en Q^2 qui a une intensité importante par rapport aux autres pics. En ce qui concerne le pic à -91 ppm, relatif à du Si en Q^3 dans les C-(A)-S-H, ce pic correspond aussi à du Si dans l'Illite et dans la Kaolinite en présence des sédiments. Le pic vers -107 ppm est relatif au Quartz [203]. Enfin le pic à -75 ppm représente la part de GGBFS non réagit.

En passant aux formulations avec les sédiments lavés (AAS + SED lav), le spectre RMN ^{29}Si ressemble au spectre des formulations sans sédiments (AAS) montrant les mêmes pics à -79 ppm, -82 ppm, -85 ppm et -91 ppm dus à la formation des hydrates C-(A)-S-H. La seule différence est l'augmentation de l'intensité du pic à -91 ppm (Illite/Kaolinite et Q^3 des C-(A)-S-H) et l'apparition du pic à -107 ppm (Quartz) en présence de sédiments.

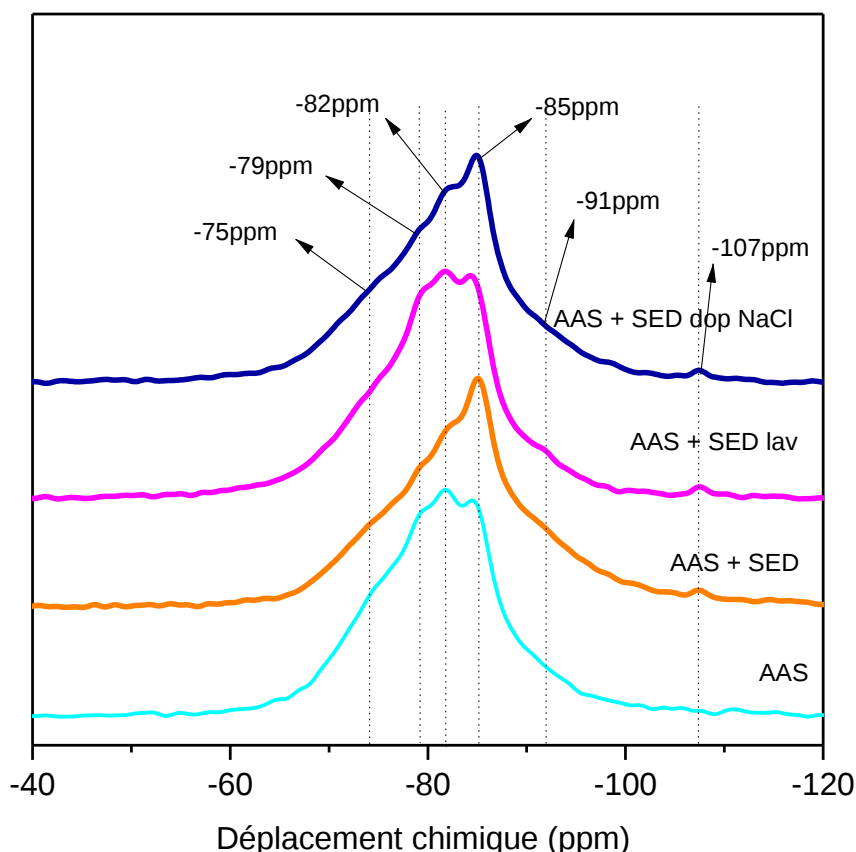


Figure 5.27: Spectres RMN MAS du ^{29}Si du GGBFS alcali-activé sans sédiments (AAS), avec sédiments non traités (AAS + SED), sédiments lavés (AAS + SED lav) et sédiments non traités dopés en NaCl (AAS + SED dop NaCl) à 28 jours

Les spectres avec sédiments lavés (AAS + SED lav) ressemblent aux spectres des formulations sans sédiments (AAS), beaucoup plus que leur ressemblance aux spectres des formulations AAS + SED. Les 2 spectres présentent des signaux ayant des déplacements chimiques et des intensités identiques. La différence réside uniquement dans les pics provenant de la composition de base des sédiments. Cette équivalence entre les spectres montre que le lavage des sédiments a permis d'accélérer la réaction d'activation qui avait été retardé par la présence des sédiments.

La comparaison entre les spectres de AAS + SED et AAS + SED dop NaCl montre aussi une grande ressemblance dans l'intensité pour tous les pics.

En RMN de l'aluminium, le AAS présente des pics à 74 ppm (Al (IV) en position q^2 du dimère de l'unité de Dreierketten), 63 ppm (Al (IV) dans des sites pontants), et 9 ppm (Al VI dans l'Hydrotalcite). Tous ces pics ont été aussi identifiés dans les formulations sans sédiments à E/S de 0,45 dans le chapitre 4.

Le spectre de AAS + SED montre un pic intense à 58 ppm. Ce pic proviendrait probablement de l'Al(IV) dans les feldspaths, ou bien de l'Al(IV) ayant un environnement de type q4(4Si) [205,216]. En parallèle, le pic à 4 ppm dans les argiles des sédiments [78] et le pic vers 9 ppm est relatif à de l'Al (VI) dans les phases Hydrotalcites qui commencent à se former.

A l'image des spectres RMN MAS du ^{29}Si , les spectres sans sédiments (AAS) et avec sédiments lavés (AAS + SED lav) se ressemblent avec des signaux ayant des déplacements chimiques et des intensités identiques. Le lavage des sédiments a compensé le retard causé par la présence des sédiments.

Une ressemblance existe aussi entre les spectres de AAS + SED et AAS + SED dop NaCl. Ces résultats montrent que le dopage en NaCl à 2,8 % ne change pas la structure des hydrates formés. Dans la littérature [185], il a été suggéré que la présence de NaCl durant l'activation alcaline influence le taux de gélification et les réactions d'activation, mais pas leur nature fondamentale. Cette étude précise que la microanalyse n'a révélé aucun signe de formation de phases distinctes contenant du chlorure.

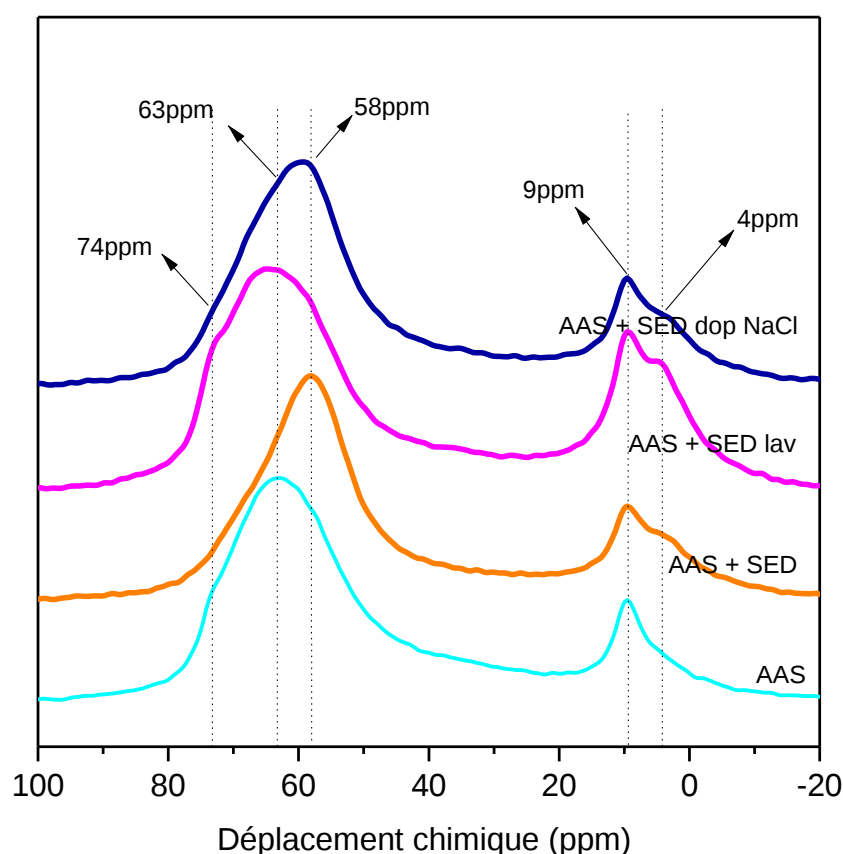


Figure 5.28: Spectres RMN MAS de l' ^{27}Al du GGBFS alcali-activé sans sédiments (AAS), avec sédiments non traités (AAS + SED), sédiments lavés (AAS + SED lav) et sédiments non traités dopés en NaCl (AAS + SED dop NaCl) à 28 jours

Pour conclure, les résultats de la RMN montrent que le lavage des sédiments (élimination des sels et d'une partie de la matière organique) accélère la réaction en limitant l'effet de retard que cause l'incorporation des sédiments. Ceci est en accord avec le reste des résultats calorimétriques et mécaniques. La structure des hydrates obtenus dans les formulations avec sédiments lavés est similaire à celle des formulations sans sédiments.

L'élimination de l'ensemble du chlorure et des sulfates de sodium et partiellement de l'acide fulvique et de l'acide humique a causé une accélération et un meilleur développement des produits de la réaction. En effet, ces phases peuvent être à l'origine du retard de la réaction alcaline suite à l'incorporation des sédiments. Pour savoir quelle/s phase/s spécifique/s cause ce retard, des SEDMOD sont préparés.

d) Rôle des sels

Des SEDMOD – NaCl et SEDMOD – K₂SO₄ ont été conçus afin de mieux comprendre l'effet de chacun des sels tout seuls. Leurs compositions sont présentées dans le Tableau 5.18.

Tableau 5.18: Composition du sédiment modèle (SEDMOD), du sédiment modèle sans NaCl (SEDMOD – NaCl) et du sédiment modèle sans K₂SO₄ (SEDMOD – K₂SO₄)

Composition (%)	Sable	Chlorure de sodium	Sulfates	Carbonate de calcium	Acide humique	Kaolin
SEDMOD	59,0	1,4	1,0	29,0	0,6	9,0
SEDMOD - NaCl	60,4	X	1,0	29,0	0,6	9,0
SEDMOD - K ₂ SO ₄	60,0	1,4	X	29,0	0,6	9,0

Des formulations de AAS incorporant ces sédiments modèles sont effectuées. Le suivi des flux de chaleur dégagés durant ces réactions est effectué.

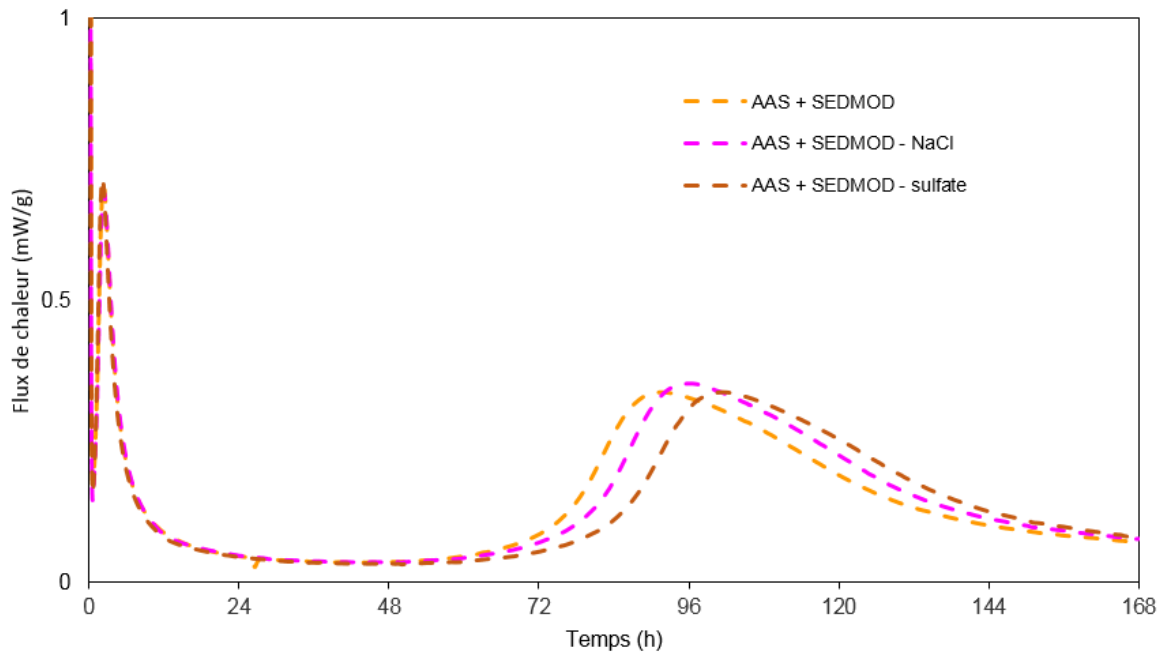


Figure 5.29: Flux de chaleur dégagé du GGBFS alcali-activé avec le sédiment modèle (AAS + SEDMOD), le sédiment modèle sans NaCl (AAS + SEDMOD - NaCl) et le sédiment modèle sans K_2SO_4 (AAS + SEDMOD - K_2SO_4)

Les courbes calorimétriques correspondantes sont présentées dans la Figure 5.29. Pour les pics d'hydratation, le SEDMOD présente son maximum vers 90 h, alors que le SEDMOD – NaCl a un maximum à 96 h et le SEDMOD - K_2SO_4 a un maximum à 102 h.

La présence de 1,4 % de NaCl accélère la réaction d'activation alcaline de quelques heures, alors que la présence de 2,8 % de NaCl retarde cette réaction (Figure 5.24). Le rôle du chlorure de sodium semble dépendre de sa concentration dans le milieu. Ceci est en accord avec la littérature qui montre que le NaCl s'avère accélérateur de l'activation alcaline à de faibles doses, et retardateur à des doses plus élevées [199] sans forcément modifier le mécanisme d'activation alcaline de façon significative [185].

En ce qui concerne les sulfates, ils sont utilisés dans certains cas pour activer le GGBFS, à savoir principalement sous forme de sulfate de sodium et de sulfate de calcium [218,219]. Les études ont montré que l'ajout de 1 % de Na_2SO_4 a un effet accélérateur sur l'activation alcaline du GGBFS. Cet effet a été expliqué par la solubilité élevée du sulfate de sodium, pouvant neutraliser rapidement les groupes silanols sur la surface des GGBFS, réagissant ainsi comme échangeur cationique avec le Ca^{2+} et formant des hydrates C-S-H, ce qui fait l'effet accélérateur de la réaction d'activation alcaline [219].

Ces résultats montrent que dans le cadre de l'étude, le chlorure de sodium en tant que phase unique et à cette faible dose, joue le rôle d'accélérateur de la réaction d'activation alcaline sans changer la structure des produits formés. Les sulfates à ces concentrations sont aussi des accélérateurs dont la présence favorise l'activation alcaline. Donc aucune de ces phases seule ne pourrait a priori causer l'effet de retard causé une fois que les sédiments sont incorporés.

Conclusions

Ce chapitre commence par une série de tests rhéologiques (temps de prise et tests d'étalement) permettant de déterminer un nouveau E/S de 0,55 pour la suite de l'étude. Ce E/S établit un compromis entre de bonnes performances mécaniques et des temps de prise pas très longs.

Le but de ce chapitre était de déterminer la ou les phases des sédiments qui causent l'effet de retard sur l'activation alcaline, observé dans les chapitres précédents. Pour ce faire, trois traitements des sédiments visant à éliminer différentes phases constitutrices des sédiments sont effectués. Des formulations de GGBFS alcali-activé par du silicate de sodium (Géosil) incorporant 23 % de sédiments traités au nouveau E/S de 0,55 sont synthétisées.

Le premier traitement est la décarbonatation des sédiments dans le but d'éliminer la Calcite qui est présente dans les sédiments de base à 29 %. Ce traitement cause des effets sur d'autres phases contenues dans les sédiments. Il a permis d'éliminer une grande partie de la Calcite (CaCO_3) mais aussi l'Halite (NaCl) et les sulfates solubles et il a probablement contribué à l'élimination d'une partie de la matière organique (acide fulvique) tout en gardant une structure atomique des argiles intacte. L'élimination de l'ensemble de ces phases retarde la réaction d'activation alcaline, sans vraiment changer la structure des produits formés. Donc la somme de leurs effet est un effet accélérateur. Ceci montre que cet ensemble de phases n'est pas responsable du retard de la réaction d'activation alcaline observé une fois que les sédiments sont incorporés dans le GGBFS alcali-activé.

Le deuxième traitement des sédiments, c'est la calcination au four à 550 °C pour éliminer la matière organique. Les résultats montrent que la calcination a permis d'éliminer une grande partie de la matière organique mais aussi de décomposer la Pyrite, de changer la structure des argiles et de favoriser la formation de l'anhydrite et de l'hématite. Ces changements ont causé aussi un retard dans l'activation alcaline révélant le rôle accélérateur de l'ensemble des phases : matière organique en particulier l'acide humique, Pyrite et argiles. Cet

ensemble ne pourrait pas être non plus alors à la base du retard de la réaction d'activation alcaline observé une fois que les sédiments sont incorporés dans le GGBFS alcali-activé.

Le dernier traitement effectué est le lavage des sédiments à l'eau afin de se débarrasser des sels solubles (NaCl et sulfates solubles). Ce traitement n'a pas uniquement éliminé les sels, mais il a probablement pu éliminer aussi une partie de la matière organique soluble (acide humique et fulvique) sans influencer les argiles vu l'absence de la perturbation de la structure des atomes d'aluminium présents. L'effet du lavage des sédiments se révèle accélérateur. Par conséquent, l'ensemble des phases éliminées pourrait être à la base du retard observé dans l'activation alcaline. Sachant que les phases considérées individuellement (chlorure de sodium, sulfate de potassium et acide humique), ont chacune un rôle accélérateur de l'activation alcaline, l'effet retard pourrait provenir soit de l'acide fulvique dont le rôle reste indéterminé (il n'a pas pu être testé seul vu la difficulté de le trouver en phase pure sur le marché), soit d'une interaction entre les phases qui entraînerait un effet inverse. Des tests calorimétriques supplémentaires pourraient nous aider à déterminer l'ensemble des phases qui serait derrière ce retard d'activation alcaline.

Conclusion et perspectives

L'objectif de ce travail était d'étudier la faisabilité de la valorisation de la fraction fine de sédiments marins non calcinés dans des formulations de matériaux alcali-activés pour des applications dans des ouvrages de Génie Civil (blocs ou pavés).

La méthodologie suivie a consisté à activer un mélange de 77 % de laitier granulé de haut-fourneau moulu (GGBFS) et de 23 % de sédiments broyés avec une granulométrie équivalente à celle du GGBFS.

Les formulations ont été préparées à un rapport E/S = 0,45. Deux activateurs alcalins sont testés : une solution de soude ($M_s = \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0$) et une solution de Géosil ajustée par de la soude pour avoir un rapport molaire $M_s = 1,45$. Des formulations alcali-activées à 100 % de GGBFS ont servi comme référence de comparaison. En raison de la forte demande en eau des sédiments, le rapport E/S est porté à 0,62 dans les formulations avec sédiments afin de comparer des mélanges avec des maniabilités similaires.

Les conclusions tirées de ce projet peuvent être regroupées selon la nature de l'activateur alcalin utilisé et la quantité d'eau dans le système :

Activation à la soude (E/S = 0,45):

L'incorporation de 23 % de sédiments dans des formulations de GGBFS alcali-activé n'a pas affecté la porosité ni les résistances en compression des matériaux. Cependant un retard de temps de prise a été noté. Selon les analyses calorimétriques, l'activation alcaline à la soude est rapide et la cinétique de la réaction se termine 24 heures après le début de la réaction que ce soit avec ou sans sédiments. Un retard dans la cinétique de la réaction est noté suite à l'incorporation des sédiments. Les principaux produits des réactions sont des aluminosilicates de calcium hydratés C-A-S-H et l'Hydrotalcite. Les analyses thermogravimétriques ont montré un retard de l'activation alcaline en présence de sédiments. Ce retard se manifeste aussi dans les résultats de la RMN. La déconvolution des spectres de RMN ^{29}Si illustre un degré de réaction plus faible en présence de sédiments, sans pour autant affecter l'incorporation de l'aluminium dans la structure des C-S-H (rapports similaires de Al/Si dans les C-A-S-H formés). Ces derniers forment des chaînes courtes (5 tétraèdres de silicium en moyenne).

Activation au Géosil ($E/S = 0,45$):

L'ajout de sédiments montre l'augmentation de la porosité des matériaux formés. Il réduit ainsi leur performance mécanique qui reste quand même supérieure à celle obtenue suite à l'activation sans silicates. Les temps de prise sont légèrement retardés en présence de sédiments. La cinétique de la réaction est aussi retardée montrant des pics d'hydratation à des âges plus avancés. Les principaux produits formés sont les C-A-S-H et l'Hydrotalcite. Des phases carbonatées telles que la Calcite et la Vatérite peuvent aussi se former suite au contact des échantillons à l'air libre. Les courbes TG montrent des quantités de produits formés plus faibles en présence de sédiments. Cela peut être aussi une conséquence du retard observé avec sédiments. Que ce soit avec ou sans sédiments, les quantités des produits formés sont supérieures à celles observées dans les systèmes activés à la soude. Les résultats de la RMN témoignent aussi du retard en montrant des degrés de réaction plus faibles en présence de sédiments. Le taux d'incorporation de l'Al dans les C-S-H n'est pas affecté par l'incorporation de sédiments. Des longueurs moyennes de chaînes entre 7 et 8 tétraèdres de silicium sont notées (chaînes plus longues que celles obtenues suite à l'activation à la soude).

Activation au Géosil ($E/S = 0,62$):

A ce E/S , les résistances à la compression avec et sans sédiments sont similaires (inférieures à celles obtenues à $E/S = 0,45$), montrant l'effet dominant de l'importante teneur en eau dans le système qui régit les propriétés mécaniques des matériaux. Les temps de prise sont influencés par la teneur en eau et par l'incorporation des sédiments. L'addition d'eau dans ces systèmes retarde la cinétique de la réaction ainsi que la prise des matériaux et ceci est fortement accentué par l'incorporation des sédiments. Les mêmes produits de la réaction ont été formés: C-A-S-H et Hydrotalcite avec formation de carbonate de calcium dans certains cas où les échantillons sont carbonatés. Les analyses thermogravimétriques ont montré à 28 jours une formation de moindres quantités d'hydrates en présence de sédiments. Cela a été aussi confirmé par des signatures différentes en RMN du Si et de l'Al.

Devant la perturbation des systèmes alcali-activés, le retard observé suite à l'incorporation des sédiments dans les formulations activées au Géosil est le résultat de plusieurs phénomènes :

- o la simple dilution du GGBFS (le principal précurseur de l'activation alcaline) en substituant 23 % par des sédiments
- o la rétention des molécules d'eau nécessaires à l'activation du GGBFS par les sédiments, ce qui diminue le degré de la réaction. Ceci peut aussi causer

l'augmentation de la porosité des systèmes justifiant la baisse des performances mécaniques

- o la présence dans les sédiments des phases telles que les carbonates, les sels, les argiles et la matière organique. Ces phases peuvent avoir des effets antagonistes ou synergiques sur le degré d'activation alcaline en inhibant la réaction, et en affectant par la suite les résistances à la compression.

Pour pouvoir répondre à la dernière question et préciser quel est le facteur responsable de la perturbation de l'activation alcaline du GGBFS, les sédiments ont subi différents types de traitements visant à éliminer des phases cibles. De nouvelles formulations de GGBFS alcali-activé incorporant les sédiments traités ont été effectuées avec un nouveau rapport E/S de 0,55 qui présente un bon compromis entre temps de prise et maniabilité. Les traitements sont l'attaque acide pour éliminer les carbonates, la calcination à 550 °C pour éliminer la matière organique, et enfin le lavage afin d'éliminer les sels solubles. Ces traitements n'ont pas été anodins vis-à-vis du reste des phases et ont éliminés d'autres phases non ciblés. Par conséquent, des effets de groupements de phases sont déterminés.

Les effets de la décarbonatation et de la calcination des sédiments se sont manifestés par le retard de la réaction d'activation alcaline du GGBFS. Donc ces 2 groupements de phases éliminées ont un effet accélérateur.

En ce qui concerne le lavage des sédiments, son rôle s'est révélé accélérateur de la réaction d'activation alcaline. Par conséquent, l'ensemble des phases éliminées (chlorure de sodium, sulfates solubles, acide humique et acide fulvique) pourrait être à la base du retard observé dans l'activation alcaline.

Comme cette partie a permis de probablement déterminer des effets couplés de diverses phases, il a été nécessaire de savoir l'effet de chacune des phases ciblées, considérée individuellement. Pour cela, un sédiment modèle (SEDMOD) a été synthétisé au laboratoire afin de représenter les sédiments réels. Ce sédiment modèle contient les principales phases retrouvées dans le sédiment de base : du sable, du chlorure de sodium, du sulfate de potassium, du carbonate de calcium, de l'acide humique ainsi que du Kaolin. La cinétique des réactions d'activation alcaline du GGBFS incorporant le SEDMOD a été comparée à celle des formulations incorporant le SEDMOD où la phase cible est manquante, et remplacée par du sable.

Les résultats ont montré le rôle accélérateur de chacune des phases considérée individuellement (acide humique, chlorure de sodium et sulfate de potassium) sur l'activation alcaline malgré le rôle retardateur de l'ensemble de ces phases. L'effet retard en présence

de sédiments proviendra alors soit de l'acide fulvique (dont le rôle n'a pas pu être déterminé dans notre étude), soit des interactions entre toutes ces phases donnant un effet inverse.

Tous ces résultats ont permis de conclure que le retard de l'activation alcaline dû à l'incorporation des sédiments est le résultat de la dilution du GGBFS en le substituant par un matériau qui a une grande demande en eau et dont les phases peuvent avoir des interactions entre elles entraînant une perturbation de l'activation alcaline.

Cette étude a montré la faisabilité de la valorisation des sédiments de dragage non calcinés dans les matériaux alcali-activés. Un contrôle minutieux des quantités de sédiments ajoutés et des rapports E/S permet d'avoir des matériaux ayant de bonnes performances, notamment en termes de résistance en compression. En plus de maintenir de bonnes propriétés mécaniques, l'incorporation de sédiments résout le problème de la prise rapide des matériaux alcalis-activés en retardant leur temps de prise.

Perspectives :

- Dans le but de confirmer la capacité des sédiments et notamment le complexe argilo-humique à retenir les cations du milieu, et à ralentir par la suite l'activation alcaline du GGBFS, des extractions de solution porale par injection de gaz des AAS et des AAS + SED, à différents temps de cure seraient intéressantes afin de quantifier les ions (Al, Na, Si et Ca) avant et après incorporation de sédiments.

- Bien que certains auteurs affirment la bonne durabilité des matériaux alcali-activés, d'autres affirment le manque de données dans ce domaine. Comme dans certains de nos échantillons, la formation de carbonate de calcium a été notée suite au contact avec l'air, il serait intéressant d'étudier la durabilité de nos matériaux. Les tests de carbonatation, pénétration du chlorure et attaque sulfatique sont les facteurs critiques à tester en vue de valoriser nos matériaux dans des applications industrielles. Comme ces facteurs sont liés à l'absorption d'eau et à la perméabilité des matériaux, et vu la capacité des sédiments à absorber l'eau, ce serait intéressant d'effectuer ces tests sur nos matériaux alcali-activés avec et sans sédiments (AAS et AAS + SED).

- Du point de vue environnemental, il conviendrait d'approfondir la caractérisation de nos matériaux AAS et AAS + SED à travers des tests de lixiviation pouvant évaluer la capacité de ces matériaux à relarguer des contaminants organiques et inorganiques se trouvant dans les matières premières, dans l'environnement.

-Du point de vue industriel, des substitutions du GGBFS par des pourcentages plus élevées de sédiments allant à 50-60 % pourraient être aussi intéressants afin de valoriser plus de sédiments et de diminuer davantage le coût de la fabrication de ces matériaux. En outre, d'autres sédiments d'origine différente que le port de Dunkerque, peuvent être testés.

-Durant les travaux de thèse, des tests d'impression 3D ont été effectués à base de GGBFS alcali-activé au sein de l'Institut Mines Telecom Lille Douai où j'ai effectué la première partie de ma thèse. Les résultats de ces tests se sont révélés assez prometteur. Cependant le problème était la prise rapide du mélange de la pâte dans la pompe de l'imprimante 3D. Des tests complémentaires doivent être mis en place tout en incorporant les sédiments dans les mélanges afin d'essayer d'améliorer le temps de prise de ces matériaux.

Bibliographie

1. J.L. Provis, J.S.J. van Deventer, Alkali Activated Materials, Springer Netherlands, Dordrecht (2014).
2. T. Luukkonen, Z. Abdollahnejad, J. Yliniemi, P. Kinnunen, M. Illikainen, One-part alkali-activated materials: A review, *Cem. Concr. Res.* 103 (2018) 21–34.
3. P. Krivenko, Why alkaline activation - 60 years of the theory and practice of alkali-activated materials, *J. Ceram. Sci. Technol.* 8 (2017) 323–333.
4. A.A. Adam, Strength and durability properties of alkali activated slag and fly ash-based geopolymer concrete, Thèse de RMIT University (2009) 142p.
5. J.L. Provis, P. Duxson, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer, Modeling the formation of geopolymers, Thèse de University of Melbourne (2006) 309p.
6. A. Palomo, P. Krivenko, I. Garcia-Lodeiro, E. Kavalerova, O. Maltseva, A. Fernández-Jiménez, A review on alkaline activation: new analytical perspectives, *Mater. Construcción.* 64 (2014) 1–24.
7. F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, S. Jalali, Alkali-activated binders: A review, *Constr. Build. Mater.* 22 (2008) 1305–1314.
8. D.M. Roy, Alkali-activated cements Opportunities and challenges, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 249–254.
9. J. Davidovits, Properties of Geopolymer Cements, in: First Int. Conf. Alkaline Cem. Concr., Kiev (1994) 131–149.
10. J. Davidovits, Geopolymers, *J. Therm. Anal.* 37 (1991) 1633–1656.
11. J. Davidovits, N. On, Chimie des géopolymères. Introduction, *Tech. l'ingénieur.* 33 (2014) 1–15.
12. C. Shi, R.L. Day, A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements, *Cem. Concr. Res.* 25 (1995) 1333–1346.
13. P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. van Deventer, Geopolymer technology: the current state of the art, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 2917–2933.
14. E. Prud'homme, Rôles du cation alcalin et des renforts minéraux et végétaux sur les mécanismes de formation de géopolymères poreux ou denses, Thèse de l'Université de Limoges (2011) 264p.
15. K. Gao, K.-L. Lin, D. Wang, C.-L. Hwang, H.-S. Shiu, Y.-M. Chang, T.-W. Cheng, Effects SiO₂/Na₂O molar ratio on mechanical properties and the microstructure of nano-SiO₂ metakaolin-based geopolymers, *Constr. Build. Mater.* 53 (2014) 503–510.

16. M. Chi, Effects of dosage of alkali-activated solution and curing conditions on the properties and durability of alkali-activated slag concrete, *Constr. Build. Mater.* 35 (2012) 240–245.
17. S.M. Park, J.G. Jang, N.K. Lee, H.K. Lee, Physicochemical properties of binder gel in alkali-activated fly ash/slag exposed to high temperatures, *Cem. Concr. Res.* 89 (2016) 72–79.
18. S.A. Bernal, J.L. Provis, V. Rose, R. Mejía de Gutierrez, Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends, *Cem. Concr. Compos.* 33 (2011) 46–54.
19. G. Samson, M. Cyr, X.X. Gao, Formulation and characterization of blended alkali-activated materials based on flash-calcined metakaolin, fly ash and GGBS, *Constr. Build. Mater.* 144 (2017) 50–64.
20. K. Neupane, “Fly ash and GGBFS based powder-activated geopolymer binders: A viable sustainable alternative of portland cement in concrete industry,” *Mech. Mater.* 103 (2016) 110–122.
21. S. Aydın, B. Baradan, Effect of activator type and content on properties of alkali-activated slag mortars, *Compos. Part B Eng.* 57 (2014) 166–172.
22. B.S. Gebregziabihier, R.J. Thomas, S. Peethamparan, Temperature and activator effect on early-age reaction kinetics of alkali-activated slag binders, *Constr. Build. Mater.* 113 (2016) 783–793.
23. J.I. Escalante-García, A.F. Fuentes, A. Gorokhovskiy, P.E. Fraire-Luna, G. Mendoza-Suarez, Hydration Products and Reactivity of Blast-Furnace Slag Activated by Various Alkalis, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 2148–2153.
24. V. Živica, Effects of type and dosage of alkaline activator and temperature on the properties of alkali-activated slag mixtures, *Constr. Build. Mater.* 21 (2007) 1463–1469.
25. J.L. Provis, S.A. Bernal, Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials, *Annu. Rev. Mater. Res.* 44 (2014) 299–327.
26. A. Fernández-Jiménez, F. Puertas, I. Sobrados, J. Sanz, Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-Activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 1389–1394.
27. B.S. Gebregziabihier, R. Thomas, S. Peethamparan, Very early-age reaction kinetics and microstructural development in alkali-activated slag, *Cem. Concr. Compos.* 55 (2015) 91–102.
28. J.L. Provis, A. Palomo, C. Shi, Advances in understanding alkali-activated materials, *Cem. Concr. Res.* 78 (2015) 110–125.
29. H. Ye, A. Radlińska, Shrinkage mechanisms of alkali-activated slag, *Cem. Concr. Res.* 88 (2016) 126–135.

30. S. Wang, K.L. Scrivener, Hydration products of alkali activated slag cement, *Cem. Concr. Res.* 25 (1995) 561–571.
31. B. Walkley, R. San Nicolas, M.-A. Sani, G.J. Rees, J. V. Hanna, J.S.J. van Deventer, J.L. Provis, Phase evolution of C-(N)-A-S-H/N-A-S-H gel blends investigated via alkali-activation of synthetic calcium aluminosilicate precursors, *Cem. Concr. Res.* 89 (2016) 120–135.
32. S. Wang, K.L. Scrivener, ^{29}Si and ^{27}Al NMR study of alkali-activated slag, *Cem. Concr. Res.* 33 (2003) 769–774.
33. M. Ben Haha, G. Le Saout, F. Winnefeld, B. Lothenbach, Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 301–310.
34. M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz, Effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: ^{29}Si MAS-NMR Survey, *Microporous Mesoporous Mater.* 109 (2008) 525–534.
35. A. Fernández-Jiménez, J.G. Palomo, F. Puertas, Alkali-activated slag mortars, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1313–1321.
36. P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer, The role of inorganic polymer technology in the development of “green concrete,” *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 1590–1597.
37. S.A. Bernal, R. Mejía de Gutiérrez, A.L. Pedraza, J.L. Provis, E.D. Rodriguez, S. Delvasto, Effect of binder content on the performance of alkali-activated slag concretes, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 1–8.
38. S.A. Bernal, R.M. de Gutierrez, J.L. Provis, V. Rose, Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 898–907.
39. K. Song, J.-K. Song, B.Y. Lee, K.-H. Yang, Carbonation Characteristics of Alkali-Activated Blast-Furnace Slag Mortar, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2014 (2014) 1–11.
40. M. Palacios, F. Puertas, Effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 1358–1367.
41. C.P. Cartwright, Shrinkage characteristics of alkali-activated slag cements, Thèse de Pennsylvania State University (2014) 109p.
42. M. Palacios, F. Puertas, Effect of shrinkage-reducing admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars and pastes, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 691–702.
43. W. Wang, H.-Y. Wang, H.-C. Tsai, Study on engineering properties of alkali-activated ladle furnace slag geopolymer, *Constr. Build. Mater.* 123 (2016) 800–805.
44. P. Rossi, L. Gavois, G. Raoul, P. Rossi, Laitiers de haut-fourneau - Origine, production et caractéristiques, *Tech. l'ingénieur.* 33 (2014) 1–19.

45. I.G. Richardson, A.R. Brough, G.W. Groves, C.M. Dobson, The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase, *Cem. Concr. Res.* 24 (1994) 813–829.
46. J.L. Provis, Discussion of C. Li et al., “A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements,” *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 1766–1767.
47. C. Li, H. Sun, L. Li, A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 1341–1349.
48. B. Walkley, J.L. Provis, Solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy of cements, *Mater. Today Adv.* 1 (2019) 100007.
49. J. Minet, Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydratés hybrides, Thèse de l'Université Paris Sud (2003) 168p.
50. A. Fernández-Jiménez, F. Puertas, Effect of activator mix on the hydration and strength behaviour of alkali-activated slag cements, *Adv. Cem. Res.* 15 (2003) 129–136.
51. S. Song, H.M. Jennings, Pore solution chemistry of alkali-activated ground granulated blast-furnace slag, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 159–170.
52. N.R. Rakhimova, R.Z. Rakhimov, Alkali-activated cements and mortars based on blast furnace slag and red clay brick waste, *Mater. Des.* 85 (2015) 324–331.
53. R. Pouhet, M. Cyr, R. Bucher, Influence of the initial water content in flash calcined metakaolin-based geopolymer, *Constr. Build. Mater.* 201 (2019) 421–429.
54. F. Puertas, M. Palacios, H. Manzano, J.S. Dolado, A. Rico, J. Rodríguez, A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 2043–2056.
55. R.J. Myers, S.A. Bernal, R. San Nicolas, J.L. Provis, Generalized Structural Description of Calcium–Sodium Aluminosilicate Hydrate Gels: The Cross-Linked Substituted Tobermorite Model, *Langmuir.* 29 (2013) 5294–5306.
56. S.-D. Wang, K.L. Scrivener, P.L. Pratt, Factors affecting the strength of alkali-activated slag, *Cem. Concr. Res.* 24 (1994) 1033–1043.
57. I.G. Richardson, A.R. Brough, R. Brydson, G.W. Groves, C.M. Dobson, Location of Aluminum in Substituted Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Gels as Determined by ^{29}Si and ^{27}Al NMR and EELS, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 2285–2288.
58. A. Gruskovnjak, B. Lothenbach, L. Holzer, R. Figi, F. Winnefeld, Hydration of alkali-activated slag: comparison with ordinary Portland cement, *Adv. Cem. Res.* 18 (2006) 119–128.
59. O. Burciaga-Díaz, M.R. Díaz-Guillén, A.F. Fuentes, J.I. Escalante-García, Mortars of alkali-activated blast furnace slag with high aggregate : binder ratios, *Constr. Build. Mater.* 44 (2013) 607–614.

60. C. Alzieu, Dragages et environnement marin : Etat des connaissances, Ifremer, Brest et Nantes, Ministère de l'Aménagement du territoire et de l'Environnement, Paris (1999).
61. P. Gregoire, S. Herman, D. Glaser, A. Pieters, M. Van Damme, Dredging and Valorisation: Treatment of Contaminated Dredged Material in the Port of Dunkirk, France, *Terra Aqua*. 117 (2009) 3–9.
62. K. Komnitsas, Co-valorization of marine sediments and construction & demolition wastes through alkali activation, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 4661–4669.
63. A. el Mahdi Safhi, M. Benzerzour, P. Rivard, N.E. Abriak, Feasibility of using marine sediments in SCC pastes as supplementary cementitious materials, *Powder Technol.* 344 (2019) 730–740.
64. A. el M. Safhi, M. Benzerzour, P. Rivard, N.E. Abriak, I. Ennahal, Development of self-compacting mortars based on treated marine sediments, *J. Build. Eng.* 22 (2019) 252–261.
65. Z. Zhao, M. Benzerzour, N.E. Abriak, D. Damidot, L. Courard, D. Wang, Use of uncontaminated marine sediments in mortar and concrete by partial substitution of cement, *Cem. Concr. Compos.* 93 (2018) 155–162.
66. M. Amar, M. Benzerzour, N.E. Abriak, Y. Mamindy-Pajany, Study of the pozzolanic activity of a dredged sediment from Dunkirk harbour, *Powder Technol.* 320 (2017) 748–764.
67. R. Snellings, Ö. Cizer, L. Horckmans, P.T. Durdziński, P. Dierckx, P. Nielsen, K. Van Balen, L. Vandewalle, Properties and pozzolanic reactivity of flash calcined dredging sediments, *Appl. Clay Sci.* 129 (2016) 35–39.
68. J.L. Dalton, K.H. Gardner, T.P. Seager, M.L. Weimer, J.C.M. Spear, B.J. Magee, Properties of Portland cement made from contaminated sediments, *Resour. Conserv. Recycl.* 41 (2004) 227–241.
69. M. Amar, M. Benzerzour, A.E.M. Safhi, N.-E. Abriak, Durability of a cementitious matrix based on treated sediments, *Case Stud. Constr. Mater.* 8 (2018) 258–276.
70. K. Hamer, V. Karius, Brick production with dredged harbour sediments. An industrial-scale experiment, *Waste Manag.* 22 (2002) 521–530.
71. M. Samara, Z. Lafhaj, C. Chapiseau, Valorization of stabilized river sediments in fired clay bricks: Factory scale experiment, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 701–710.
72. V. Dubois, N.E. Abriak, R. Zentar, G. Ballivy, The use of marine sediments as a pavement base material, *Waste Manag.* 29 (2009) 774–782.
73. V. Dubois, Etude du comportement physico-mécanique et caractérisation environnementale des sédiments marins – Valorisation en technique routière, Thèse de l'Université d'Artois (2006) 311p.

74. C. Tribout, Valorisation de sédiments traités en techniques routières : contribution à la mise en place d'un protocole d'acceptabilité, Thèse de l'Université de Toulouse (2010) 295p.
75. M. DIA, Traitement et Valorisation de Sédiments de Dragage Phosphatés en Technique Routière, Thèse de l'Ecole des Mines de Douai (2013) 169p.
76. S. Lirer, B. Liguori, I. Capasso, A. Flora, D. Caputo, Mechanical and chemical properties of composite materials made of dredged sediments in a fly-ash based geopolymer, *J. Environ. Manage.* 191 (2017) 1–7.
77. J. Couvidat, M. Benzaazoua, V. Chatain, A. Bouamrane, H. Bouzahzah, Feasibility of the reuse of total and processed contaminated marine sediments as fine aggregates in cemented mortars, *Constr. Build. Mater.* 112 (2016) 892–902.
78. C. Ferone, F. Colangelo, R. Cioffi, F. Montagnaro, L. Santoro, Use of reservoir clay sediments as raw materials for geopolymer binders, *Adv. Appl. Ceram.* 112 (2013) 184–189.
79. S. Peirce, L. Santoro, S. Andini, F. Montagnaro, C. Ferone, R. Cioffi, Clay sediment geopolymerization by means of alkali metal aluminate activation, *RSC Adv.* 5 (2015) 107662–107669.
80. C. Ferone, B. Liguori, I. Capasso, F. Colangelo, R. Cioffi, E. Cappelletto, R. Di Maggio, Thermally treated clay sediments as geopolymer source material, *Appl. Clay Sci.* 107 (2015) 195–204.
81. B. Molino, A. De Vincenzo, C. Ferone, F. Messina, F. Colangelo, R. Cioffi, Recycling of Clay Sediments for Geopolymer Binder Production. A New Perspective for Reservoir Management in the Framework of Italian Legislation: The Occhito Reservoir Case Study, *Materials (Basel)*. 7 (2014) 5603–5616.
82. A. Faure, A. Smith, I. Moulin, H. Colina, C. Coudray, B. Anger, F. Théry, Calcined fine dam sediments as innovative binders: optimization of the thermal treatment and pozzolanic activity assessment, in: 5th I2SM, Montreal (2016).
83. F. Hamouche, R. Zentar, Effects of organic matter on physical properties of dredged marine sediments, *Waste and Biomass Valorization*. (2018) 1–13.
84. J. Ramaroson, Calcination des sédiments de dragage contaminés. Etudes des propriétés physico-chimiques, Thèse de l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux (2008) 181p.
85. C. Van Bunderen, R. Snellings, L. Vandewalle, Ö. Cizer, Early-age hydration and autogenous deformation of cement paste containing flash calcined dredging sediments, *Constr. Build. Mater.* 200 (2019) 104–115.
86. G. López, Grain size analysis, *Encyclopedia of Geoarchaeology*, Springer Netherlands, Dordrecht (2017).
87. S. Kribi, Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2005) 224p.

88. B. Charrasse, Comportement à long terme, caractérisation opérationnelle et évaluation environnementale des contaminants organiques des sédiments de dragage, Thèse de l'Université d'Aix-Marseille (2013) 412p.
89. M.L. Cazalet, Caractérisation physico-chimique d'un sédiment marin traité aux liants hydrauliques: Évaluation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques, Thèse de l'INSA de Lyon (2012) 239p.
90. C. Bonnet, Développement de bioessais sur sédiments et applications à l'étude, en laboratoire, de la toxicité de sédiments dulçaquicoles contaminés, Thèse de l'Université de METZ (2000) 198p.
91. S. Brakni, Première approche vers une valorisation de granulats artificiels à base de sédiments de dragage portuaire : application en génie côtier, Thèse de l'Ecole Des Mines de Douai (2008) 182p.
92. T. Ngoc, Valorisation de sédiments marins et fluviaux en technique routière, Thèse de l'Ecole des Mines de Douai (2009) 189p.
93. A. Wang, Solidification et Valorisation de Sédiments du Port de Dunkerque en Travaux Routiers, Thèse de l'Ecole des Mines de Douai et de l'Université Lille 1 (2011) 156p.
94. F. Hamouche, Influences des matières organiques sur les propriétés physiques et le comportement mécanique des sédiments de dragage en vue d'une valorisation dans les travaux publics, Thèse de l'IMT Lille Douai (2018) 227.
95. S.D. Kalev, G.S. Toor, The Composition of Soils and Sediments, in: Green Chem., Elsevier (2018) pp. 339–357.
96. B. Rusch, Etude spectroscopique en conditions hydrodynamiques contrôlées du transfert des espèces organiques à l'interface minéral / solution, Thèse de l'Université Henri Poincaré - Nancy 1 (2010) 282p.
97. G. Sposito, The Chemistry of Soils, Oxford University Press, Oxford (2008).
98. M. Holmer, P. Storkholm, Sulphate reduction and sulphur cycling in lake sediments: a review, Freshw. Biol. 46 (2001) 431–451.
99. S. Chattopadhyay, Management of Mercury Pollution in Sediments: Research, Observations, and Lessons Learned, United States Environmental Protection Agency (2006).
100. F. Andrieux, Le phosphore dans les sediments aquatiques: formes geochimiques et méthodes d'identification, Ifremer, Brest (1991).
101. P. Hlavackova, Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies, Thèse de l'Ecole des Mines d'Albi (2005) 207p.
102. V. Adriana, J. Gonzalo, H.A. M, Evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbon contents in relation to sediment and soil properties, in: 5th I2SM, Montreal (2016).

103. I.E. Odom, Smectite clay Minerals: Properties and Uses, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 311 (1984) 391–409.
104. C.D. Barton, A.D. Karathanasis, Clay Minerals, *Encyclopedia of Soil Science*, Marcel Dekker, New York (2002) 187–192.
105. H. Pam, M. Brian (Eds), *Interpreting Soil Test Results: What do all the Numbers Mean?* (2016).
106. R. Pedrosa-Pàmies, C. Parinos, A. Sanchez-Vidal, A. Gogou, A. Calafat, M. Canals, I. Bouloubassi, N. Lampadariou, Composition and sources of sedimentary organic matter in the deep Eastern Mediterranean Sea, *Biogeosciences Discuss.* 12 (2015) 9935–9989.
107. B. Tissot, R. Pelet, Sources and fate of organic matter in ocean sediments, in: 26th Int. Geol. I Congr. Geol. Ocean. Symp., Paris (1981).
108. N. Remeikaitė-Nikienė, G. Lujanienė, V. Malejevas, R. Barisevičiūtė, M. Žilius, G. Garnaga-Budrė, A. Stankevičius, Distribution and sources of organic matter in sediments of the south-eastern Baltic Sea, *J. Mar. Syst.* 157 (2016) 75–81.
109. W.E. Cotching, Organic matter in the agricultural soils of Tasmania, Australia – A review, *Geoderma*. 312 (2018) 170–182.
110. R. Achard, Dynamique des contaminants inorganiques dans les sédiments de dragage : Rôle de la matière organique, Thèse de l'Université de Toulon (2013) 183p.
111. J. Baldock, J. Skjemstad, Role of the soil matrix and minerals in protecting natural organic materials against biological attack, *Org. Geochem.* 31 (2000) 697–710.
112. J. Renate Veronika Pils, The role of soil clays and clay-humic complexes in processes controlling colloidal stability and the sorption and degradation of tetracyclines, Thèse de Iowa State University (2005) 137p.
113. R.J. Smernik, R.S. Kookana, The effects of organic matter–mineral interactions and organic matter chemistry on diuron sorption across a diverse range of soils, *Chemosphere*. 119 (2015) 99–104.
114. F.J. Stevenson, *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, John Wiley & Sons, New York (1994).
115. S. Grégoire, Le curage des sédiments des cours d'eau, *Le Courr. l'environnement de l'INRA*. 43 (2001) 146–147.
116. T.A. Dang, S. Kamali-Bernard, W.A. Prince, Design of new blended cement based on marine dredged sediment, *Constr. Build. Mater.* 41 (2013) 602–611.
117. M. Benzerzour, M. Amar, N.-E. Abriak, New experimental approach of the reuse of dredged sediments in a cement matrix by physical and heat treatment, *Constr. Build. Mater.* 140 (2017) 432–444.

118. G. Rauret, Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment, *Talanta*. 46 (1998) 449–455.
119. F. Tack, F. Lapauw, M. Verloo, Determination and fractionation of sulphur in a contaminated dredged sediment, *Talanta*. 44 (1997) 2185–2192.
120. M. A. A. AMAR, Traitement des sédiments de dragage pour une valorisation dans les matrices cimentaires, Thèse de l'Université de Lille 1 (2017) 291p.
121. S. Arndt, B.B. Jørgensen, D.E. LaRowe, J.J. Middelburg, R.D. Pancost, P. Regnier, Quantifying the degradation of organic matter in marine sediments: A review and synthesis, *Earth-Science Rev.* 123 (2013) 53–86.
122. H. Gouré-Doubi, C. Martias, A. Smith, N. Villandier, V. Sol, V. Gloaguen, G. Feuillade, Adsorption of fulvic and humic like acids on surfaces of clays: Relation with SUVA index and acidity, *Appl. Clay Sci.* 154 (2018) 83–90.
123. P. Bankowski, L. Zou, R. Hodges, Reduction of metal leaching in brown coal fly ash using geopolymers, *J. Hazard. Mater.* 114 (2004) 59–67.
124. I. Moghrabi, Modélisation du comportement mécanique des sédiments traités et étude d'une nouvelle voie de leur valorisation par des géopolymères, Thèse de l'Université de Nantes (2018) 252p.
125. A. Gharzouni, L. Ouamara, I. Sobrados, S. Rossignol, Alkali-activated materials from different aluminosilicate sources: Effect of aluminum and calcium availability, *J. Non. Cryst. Solids*. 484 (2018) 14–25.
126. H. Xu, J.S.J. Van Deventer, Geopolymerisation of multiple minerals, *Miner. Eng.* 15 (2002) 1131–1139.
127. H. Xu, J.S.J. Van Deventer, The geopolymerisation of alumino-silicate minerals, *Int. J. Miner. Process.* 59 (2000) 247–266.
128. T. Ammami, Contribution à l'étude des processus électrocinétiques appliqués aux sédiments de dragage, Thèse de l'Université du Havre (2013) 185p.
129. K.E. Clare, P.T. Sherwood, The effect of organic matter on the setting of soil-cement mixtures, *J. Appl. Chem.* 4 (2007) 625–630.
130. K.E. Clare, P.T. Sherwood, Further studies on the effect of organic matter on the setting of soil-cement mixtures, *J. Appl. Chem.* 6 (2007) 317–324.
131. NBN 589-207-3, Essais des sables de construction – Teneur en matières organiques - 3) Procédé de laboratoire à l'eau oxygénée (1969).
132. NF P94-055, Sols : reconnaissance et essais - Détermination de la teneur pondérale en matières organiques d'un sol - Méthode chimique (1993).
133. NF EN 13137, Caractérisation des déchets - Dosage du carbone organique total (COT) dans les déchets, boues et sédiments (2001).

134. NF ISO 14235, Qualité du sol - Dosage du carbone organique par oxydation sulfochromique (1998).
135. C. Chabroulet, Étude de la remobilisation d'éléments traces à partir d'un sol de surface contaminé : Influence du vieillissement des composés organiques du sol sur la remobilisation du sélénium, Thèse de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I (2007) 234p.
136. B. Eyheraguibel, Caractérisation des substances humiques biométriques- Effets sur les végétaux, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (2004) 229p.
137. P. Gossart, Contribution à l'étude de l'interaction de la matière organique des sols avec les métaux lourds : Etude structurale et analytique de molécules modèles, Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (2001) 134p.
138. XP P94-047, Sols : reconnaissance et essais - Détermination de la teneur pondérale en matières organiques d'un matériau - Méthode par calcination (1998).
139. NF EN 15169, Caractérisation des déchets - Détermination de la perte au feu des déchets, des boues et des sédiments (2007).
140. ASTM D2974-14, Standard Test Methods for Moisture, Ash, and Organic Matter of Peat and Other Organic Soils (2014).
141. NF EN 15936, Boues, bio-déchets traités, sols et déchets - Détermination de la teneur en carbone organique total (COT) par combustion sèche (2013).
142. NF ISO 10694, Qualité du sol - Dosage du carbone organique et du carbone total après combustion sèche (analyse élémentaire) (1995).
143. A. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Bisson, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.* 51 (1979) 844–851.
144. Y. Song, A. Benamar, S. Mezazigh, H. Wang, Extraction de métaux lourds des sédiments par méthode électrocinétique, in: XIIIèmes JNGCGC, Dunkerque (2014) 1055–1062.
145. T. Bakharev, J.G. Sanjayan, Y.-B. Cheng, Alkali activation of Australian slag cements, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 113–120.
146. D.V.S.P. Rajesh, A.N. Reddy, U. V Tilak, M. Raghavendra, Performance of alkali activated slag with various alkali, *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.* 2 (2013) 378–386.
147. F. Jin, A. Al-Tabbaa, Strength and drying shrinkage of slag paste activated by sodium carbonate and reactive MgO, *Constr. Build. Mater.* 81 (2015) 58–65.
148. E.D. Economou, T.C. Vaimakis, E.M. Papamichael, Kinetics of Dissolution of the Carbonate Minerals of Phosphate Ores Using Dilute Acetic Acid Solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 201 (1998) 164–171.

149. C.M. Ek, La dissolution du carbonate de calcium. Essai de mise au point, Bulletin de la Société géographique de Liège. 9 (1973) 55–87.
150. F. Golfier, Dissolution des roches carbonatées par injection d'acide, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (2001) 158p.
151. NF EN 12879, Caractérisation des boues - Détermination de la perte au feu de la matière sèche (2000).
152. E. Wolff, Entwurf zur Bodenanalyse, Arch. Pharm. (Weinheim). 169 (1864) 202–239.
153. D.W. Pribyl, A critical review of the conventional SOC to SOM conversion factor, Geoderma. 156 (2010) 75–83.
154. R. Albrecht, Co-compostage de boues de station d'épuration et de déchets verts : Nouvelle méthodologie du suivi des transformations de la matière organique, Thèse de l'université Paul CEZANNE (2007) 189p.
155. NF EN 1744-1+A1, Essais visant à déterminer les propriétés chimiques des granulats - Partie 1 : analyse chimique (2014).
156. S. Hiradate, T. Yonezawa, H. Takesako, Isolation and purification of hydrophilic fulvic acids by precipitation, Geoderma. 132 (2006) 196–205.
157. NF EN 1484, Analyse de l'eau - Lignes directrices pour le dosage du carbone organique total (TOC) et carbone organique dissous (COD) (1997).
158. NF 12457-2, Caractérisation des déchets - Lixiviation - Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues - Partie 2 : essai en bâchée unique avec un rapport liquide-solide de 10 l/kg et une granularité inférieure à 4 mm (sans ou avec réduction) (2002).
159. NF EN ISO 17294-2, Qualité de l'eau - Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 2 : dosage des éléments sélectionnés y compris les isotopes d'uranium (2016).
160. NF EN ISO 10304-1, Qualité de l'eau - Dosage des anions dissous par chromatographie des ions en phase liquide - Partie 1 : dosage du bromure, chlorure, fluorure, nitrate, nitrite, phosphate et sulfate (2009).
161. NF EN ISO 14402, Qualité de l'eau - Détermination de l'indice phénol par analyse en flux (FIA et CFA) (1999).
162. NF T90-029, Qualité de l'eau - Détermination des résidus secs à 105 °C et 180 °C, 2002.
163. NF EN ISO 22155, Qualité du sol - Dosage des hydrocarbures aromatiques et halogénés volatils et de certains éthers par chromatographie en phase gazeuse - Méthode par espace de tête statique - Qualité du sol (2016).
164. NF EN 15308, Caractérisation des déchets - Détermination de polychlorobiphényles (PCB) sélectionnés dans les déchets solides par

- chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons ou spectrométrie de masse (2017).
165. NF EN 14039, Caractérisation des déchets - Détermination de la teneur en hydrocarbures par chromatographie en phase gazeuse dans la plage C10 à C40 (2005).
 166. NF EN 15527, Caractérisation des déchets - Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les déchets par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (CG/SM) (2008).
 167. NF EN ISO 18757, Céramiques techniques - Détermination de la surface spécifique (aire massique) des poudres céramiques par adsorption de gaz à l'aide de la méthode BET (2006).
 168. NF EN 1097-7, Essais pour déterminer les caractéristiques mécaniques et physiques des granulats - Partie 7 : détermination de la masse volumique absolue du filler - Méthode au pycnomètre (2008).
 169. NF EN 196-3, Méthodes d'essais des ciments - Partie 3: Détermination du temps de prise et de la stabilité (2006).
 170. NF P94-068, Sols : reconnaissance et essais - Détermination de la valeur de bleu de méthylène d'un sol ou d'un matériau rocheux par l'essai à la tâche (1998).
 171. NF EN 1015-3/A2, Méthodes d'essai des mortiers pour maçonnerie - Partie 3 : Détermination de la consistance du mortier frais (avec une table à secousses) (2007).
 172. NF EN 196-1, Méthodes d'essais des ciments - Partie 1: Détermination des résistances mécaniques (2005).
 173. R. Tänzer, A. Buchwald, D. Stephan, Effect of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag, *Mater. Struct.* 48 (2015) 629–641.
 174. W.A. Hunnicutt, Characterization of calcium-silicate-hydrate and calcium-alumino-silicate-hydrate, Thèse de l'University of Illinois at Urbana-Champaign (2013) 139p.
 175. E. L'Hôpital, B. Lothenbach, K. Scrivener, D.A. Kulik, Alkali uptake in calcium alumina silicate hydrate (C-A-S-H), *Cem. Concr. Res.* 85 (2016) 122–136.
 176. I. Richardson, The nature of C-S-H in hardened cements, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1131–1147.
 177. A. Santos, A. Bertoli, A.C. Borges, R. Gomes, J. Garcia, M. Trevisan, New Organomineral Complex from Humic Substances Extracted from Poultry Wastes: Synthesis, Characterization and Controlled Release Study, *J. Braz. Chem. Soc.* 29 (2017) 140–150.
 178. N. Essaidi, B. Samet, S. Baklouti, S. Rossignol, Feasibility of producing geopolymers from two different Tunisian clays before and after calcination at various temperatures, *Appl. Clay Sci.* 88–89 (2014) 221–227.

179. I. Garcia-Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, D.E. Macphee, Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 923–931.
180. C.T. Chiou, J.F. Lee, S.A. Boyd, The surface area of soil organic matter, *Environ. Sci. Technol.* 24 (1990) 1164–1166.
181. L.N. Schultz, M.P. Andersson, K.N. Dalby, D. Müter, D.V. Okhrimenko, H. Fordsmand, S.L.S. Stipp, High surface area Calcite, *J. Cryst. Growth.* 371 (2013) 34–38.
182. K.D. Pennell, Specific Surface Area, in: *Ref. Modul. Earth Syst. Environ. Sci.*, Elsevier (2016) 1–8.
183. G.E. Christidis, Industrial Clays, in: *Adv. Charact. Ind. Miner.*, European Mineralogical Union. 9 (2011) 341–414.
184. M. Ben Haha, B. Lothenbach, G. Le Saout, F. Winnefeld, Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part II: Effect of Al_2O_3 , *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 74–83.
185. A. Brough, M. Holloway, J. Sykes, A. Atkinson, Sodium silicate-based alkali-activated slag mortars, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 1375–1379.
186. P. Duxson, The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers, *Thèse de l'University of Melbourne* (2006) 389p.
187. H. Xu, W. Gong, L. Syltebo, K. Izzo, W. Lutze, I.L. Pegg, Effect of blast furnace slag grades on fly ash based geopolymer waste forms, *Fuel.* 133 (2014) 332–340.
188. Y.-M. Liew, C.-Y. Heah, A.B. Mohd Mustafa, H. Kamarudin, Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review, *Prog. Mater. Sci.* 83 (2016) 595–629.
189. D. Khale, R. Chaudhary, Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 729–746.
190. C. Shi, R.L. Day, Some factors affecting early hydration of alkali-slag cements, *Cem. Concr. Res.* 26 (1996) 439–447.
191. M.C.G. Juenger, F. Winnefeld, J.L. Provis, J.H. Ideker, Advances in alternative cementitious binders, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 1232–1243.
192. D. Krizan, B. Zivanovic, Effects of dosage and modulus of water glass on early hydration of alkali-slag cements, *Cem. Concr. Res.* 32 (2002) 1181–1188.
193. F. Puertas, C. Varga, M.M. Alonso, Rheology and Setting of Alkali-Activated Slag Pastes and Mortars: Effect of Organic Admixture, *ACI Mater. J.* 105 (2008) 279–288.

194. M.S.H. Khan, O. Kayali, U. Troitzsch, Effect of NaOH activation on sulphate resistance of GGBFS and binary blend pastes, *Cem. Concr. Compos.* 81 (2017) 49–58.
195. M.N. Qureshi, S. Ghosh, Effect of Alkali Content on Strength and Microstructure of GGBFS Paste, *Glob. J. Res. Eng. Civ. Struct. Eng.* 13 (2013) 11–20.
196. R.J. Myers, S.A. Bernal, J.D. Gehman, J.S.J. van Deventer, J.L. Provis, The Role of Al in Cross-Linking of Alkali-Activated Slag Cements, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 996–1004.
197. I. Viczián, Földvári, Mária: Handbook of the thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice, *Cent. Eur. Geol.* 56 (2013) 397–400.
198. X. Gao, Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers, Assessing the porosity and shrinkage of alkali activated slag-fly ash composites designed applying a packing model, *Constr. Build. Mater.* 119 (2016) 175–184.
199. A. Brough, A. Atkinson, Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars, *Cem. Concr. Res.* 32 (2002) 865–879.
200. A. Cherki El Idrissi, M. Paris, E. Rozière, D. Deneele, S. Darson, A. Loukili, Alkali-activated grouts with incorporated fly ash: From NMR analysis to mechanical properties, *Mater. Today Commun.* 14 (2018) 225–232.
201. P.J. Schilling, L.G. Butler, A. Roy, H.C. Eaton, ²⁹Si and ²⁷Al MAS-NMR of NaOH-Activated Blast-Furnace Slag, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 2363–2368.
202. R.A. Kinsey, R.J. Kirkpatrick, J. Hower, K.A. Smith, E. Oldfield, High Resolution Aluminum-27 and Silicon-29 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Study of Layer Silicates, Including Clay Minerals., *Am. Mineral.* 70 (1985) 537–548.
203. A. Marsh, A. Heath, P. Patureau, M. Evernden, P. Walker, Alkali activation behaviour of un-calcined montmorillonite and Illite clay minerals, *Appl. Clay Sci.* 166 (2018) 250–261.
204. B. Phillips, R.J. Kirkpatrick, G. Hovis, ²⁷Al, ²⁹Si, and ²³Na MAS NMR study of an Al, Si ordered alkali feldspar solid solution series, *Phys. Chem. Miner.* 16 (1988) 262–275.
205. A. Cherki El Idrissi, Géopolymérisation et activation alcaline des coulils d'injection : structuration, micromécanique et résistance aux sollicitations physico-chimiques, Thèse de l'Ecole Centrale de Nantes (2016) 187p.
206. A.S. Brykov, A.S. Vasil'ev, M. V. Mokeev, Hydration of portland cement in the presence of aluminum-containing setting accelerators, *Russ. J. Appl. Chem.* 86 (2013) 793–801.
207. P. Faucon, A. Delagrave, C. Richet, J.M. Marchand, H. Zanni, Aluminum incorporation in Calcium Silicate Hydrates (C–S–H) depending on their Ca/Si ratio, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 7796–7802.

208. X. Pardal, F. Brunet, T. Charpentier, I. Pochard, A. Nonat, 27 Al and 29 Si Solid-State NMR Characterization of Calcium-Aluminosilicate-Hydrate, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 1827–1836.
209. W. Chen, H.J.H. Brouwers, The hydration of slag, part 1: reaction models for alkali-activated slag, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 428–443.
210. F. Bonk, J. Schneider, M.A. Cincotto, H. Panepucci, Characterization by Multinuclear High-Resolution NMR of Hydration Products in Activated Blast-Furnace Slag Pastes, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 1712–1719.
211. M. Klučáková, Conductometric study of the dissociation behavior of humic and fulvic acids, *React. Funct. Polym.* 128 (2018) 24–28.
212. J. Weber, Y. Chen, E. Jamroz, T. Miano, Preface: humic substances in the environment, *J. Soils Sediments.* 18 (2018) 2665–2667.
213. V. Cappuyns, R. Swennen, The application of pHstat leaching tests to assess the pH-dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials, *J. Hazard. Mater.* 158 (2008) 185–195.
214. F.J. Huertas, L. Chou, R. Wollast, Mechanism of Kaolinite dissolution at room temperature and pressure Part II: kinetic study, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 63 (1999) 3261–3275.
215. S.J. Köhler, F. Dufaud, E.H. Oelkers, An experimental study of Illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50°C, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 67 (2003) 3583–3594.
216. I. Aldabsheh, H. Khoury, J. Wastiels, H. Rahier, Dissolution behavior of Jordanian clay-rich materials in alkaline solutions for alkali activation purpose. Part I, *Appl. Clay Sci.* 115 (2015) 238–247.
217. G. Zheng, X. Cui, W. Zhang, Z. Tong, Preparation of geopolymer precursors by sol–gel method and their characterization, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 3991–3996.
218. F. Bellmann, J. Stark, Activation of blast furnace slag by a new method, *Cem. Concr. Res.* 39 (2009) 644–650.
219. E. Douglas, J. Brandstetr, A preliminary study on the alkali activation of ground granulated blast-furnace slag, *Cem. Concr. Res.* 20 (1990) 746–756.
220. Véronique Ruban, Traitement et valorisation des sédiments de l'assainissement pluvial routier et urbain, *Laboratoire central des ponts et chaussées* (2010) 46p.

Titre : Valorisation de sédiments marins non calcinés dans un liant alcali-activé à base de Laitier de Haut-Fourneau

Mots clés : activation alcaline, GGBFS, sédiments

Résumé : Dans un monde qui s'oriente de plus en plus vers le développement durable, les matériaux alcali-activés (AAM) à base de co-produits industriels comme le laitier granulé de hauts fourneaux moulu (GGBFS), sont apparus comme étant de nouveaux types de liants pour diverses applications dans le domaine du Génie Civil. Les AAM sont d'une grande importance puisqu'ils présentent une résistance mécanique élevée et une bonne résistance aux attaques chimiques.

D'autre part, les sédiments marins dragués peuvent également être utilisés comme précurseurs de tels liants. En Europe, de grands volumes de sédiments sont dragués annuellement dans les ports mais l'évolution de la réglementation va tendre à restreindre leur immersion en mer.

La valorisation d'une partie de ces sédiments en tant que matières premières entrant dans la composition de liants contribuerait à limiter leur stockage et leur donnerait de la valeur ajoutée.

Notre étude est orientée alors vers la réalisation d'un liant minéral alcali-activé, basé sur l'activation du GGBFS, incorporant la fraction fine de sédiments marins de dragage non calcinés.

Le premier objectif de ce travail est d'étudier l'effet de l'incorporation des sédiments sur l'activation alcaline et le second est de déterminer les constituants des sédiments qui sont à la base de la perturbation de la cinétique d'activation alcaline.

Une approche par analyses multi-échelles macro et microstructurales a été réalisée pour caractériser les matériaux bruts et formulés et mettre en lumière les facteurs d'influence.

Title : Valorization of un-calcined marine sediments in an alkali-activated binder based on Blast Furnace Slag

Keywords : alkaline activation, GGBFS, sediments

Abstract : In a world that is increasingly oriented towards sustainable development, alkali-activated materials (AAM) based on industrial by-products such as granulated ground blast furnace slag (GGBFS), have emerged as new types of binders for various applications in the field of civil engineering. AAMs are of great importance because they have high mechanical strength and good resistance to chemical attack.

On the other hand, dredged marine sediments can also be used as precursors of such binders. In Europe, large volumes of sediment are dredged annually in ports, but changes in regulations will tend to restrict their disposal at sea.

The recovery of part of these sediments as raw materials for binders would help to limit their storage and give them added value.

Our study is then oriented towards the production of an alkali-activated mineral binder, based on the activation of GGBFS, incorporating the fine fraction of un-calcined marine dredged sediments.

The first objective of this work is to study the effect of sediment incorporation on alkaline activation and the second is to determine the sediment constituents that are at the basis of the disturbance of alkaline activation kinetics. A multi-scale macro and microstructural analysis approach was used to characterize the raw and formulated materials and highlight the influencing factors.