



HAL
open science

Valorisation des sédiments de Nouvelle-Aquitaine non-traités dans un composite géopolymérisé : étude mécanique, microscopique et environnementale

Lisa Monteiro

► **To cite this version:**

Lisa Monteiro. Valorisation des sédiments de Nouvelle-Aquitaine non-traités dans un composite géopolymérisé : étude mécanique, microscopique et environnementale. Mécanique [physics]. Université de Bordeaux, 2023. Français. NNT : 2023BORD0283 . tel-04429313

HAL Id: tel-04429313

<https://theses.hal.science/tel-04429313>

Submitted on 31 Jan 2024

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

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

THÈSE PRÉSENTÉE POUR OBTENIR

LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE Sciences Physiques de l'Ingénieur

SPÉCIALITÉ Mécanique

Par Lisa MONTEIRO

**Valorisation des sédiments de Nouvelle-Aquitaine non-traités dans
un composite géopolymérisé : étude mécanique, microscopique et
environnementale**

Sous la direction de : Nadia SAIYOURI

Soutenue le 15/11/2023

Membres du jury :

Mme SAIYOURI, Nadia, Professeure, Université de Bordeaux	Directrice de thèse
Mme KAMALI-BERNARD, Siham, Professeure, INSA Rennes	Rapporteure
M. ZENTAR, Rachid, Professeur, Institut Mines Télécom Lille Douai	Rapporteur
M. AÏT-MOKHTAR, Abdelkarim, Professeur, Université de La Rochelle	Président du jury
Mme BELAYACHI, Naïma, Maître de conférences HDR, Université d'Orléans	Examinatrice
Mme FERAILLE, Adélaïde, Professeure adjoint, Université Gustave Eiffel	Examinatrice
M. GOTTELAND, Philippe, Maître de conférences, Direction Recherche, FNTP	Examinateur
M. YANEZ-GODOY, Humberto, Maître de conférences, Université de Bordeaux	Examinateur

Membres invités :

Mme SALIBA, Jacqueline, Maître de conférences HDR, KCST Kuwait	Invitée
M. RENIER, Philippe, Directeur Accès et Aménagement, Grand Port Maritime de Bordeaux	Invité

Titre : Valorisation des sédiments de Nouvelle-Aquitaine non-traités dans un composite géopolymérisé : étude mécanique, microscopique et environnementale

Résumé

L'évolution du contexte environnemental mondial invite de plus en plus les entreprises à réduire leur impact en réutilisant des matériaux de proximité et en favorisant l'économie circulaire. Les sédiments de dragage représentent une source potentielle de matériaux grâce à leur volume important. En effet, les opérations de dragage réalisées en Nouvelle-Aquitaine génèrent un volume annuel de sédiments d'environ 10 millions de m³. De plus, à la veille de l'évolution des lois concernant les pratiques de dragage, la valorisation des sédiments est nécessaire pour créer une économie viable pour leur gestion. Inscrits dans le projet ValoSed[®], financé en partie par la Région Nouvelle-Aquitaine, les travaux de thèse sont orientés vers le développement d'un liant géopolymère écologique à partir de la fraction fine des sédiments de dragage non traités. L'objectif principal est d'étudier la viabilité, selon plusieurs critères, d'une mise en œuvre réelle des liants développés en Nouvelle-Aquitaine. Plusieurs verrous ont été levés à travers l'étude comme l'utilisation des sédiments sans traitement thermique ou chimique, l'absence d'approche de formulation, l'étude de la variabilité des sédiments, la méconnaissance des réactions produites et l'étude du cycle de vie des géopolymères avec des sédiments.

La première partie de cette étude, dédiée à la formulation des liants, a permis de mettre en évidence la réactivité des sédiments de Nouvelle-Aquitaine lors de la géopolymérisation. Les méthodes de formulation développées ont permis d'atteindre des résistances mécaniques comparables aux études traitant thermiquement les sédiments de dragage. Par la suite, plusieurs liants ont été développés, valorisant simultanément les sédiments non-traités et des coproduits industriels. Les analyses multi-échelles de chaque liant (temps de prise, calorimétrie, résistance à la compression et à la flexion, MIP, MEB, EDS, ATG, DRX, NMR) ont permis de lier les résistances mécaniques au développement de liaisons structurales grâce à la formation d'aluminosilicate de sodium hydraté. Les résultats mènent ainsi à des résistances plus importantes à 90 jours (5 MPa) qu'un mélange avec du ciment (1 MPa). Les analyses macroscopiques et microscopiques soulignent le développement de produits géopolymères différents selon les teneurs en calcium des précurseurs. Les questions de durabilité selon les matrices développées ont été étudiées et ont permis d'aboutir à la définition de formulation optimale pour le développement d'applications dans les travaux publics.

La deuxième partie de ces travaux de thèse a permis de valider le caractère écologique des liants selon plusieurs catégories d'impacts grâce à une Analyse de Cycle de Vie (ACV). Le coût économique des liants a aussi été estimé. Enfin, les résultats des études préliminaires menées avec les entreprises partenaires du projet sont présentés. Les liants développés en première partie ont été utilisés pour la fabrication de béton compacté routier (BCR) et de coulis de comblement.

Mots clés : Valorisation, Sédiments de dragage, Géopolymérisation, Analyse de cycle de vie, Mécanique

Title: Valorization of untreated New Aquitaine sediments in a geopolymerized composite: mechanical, microscopic, and environmental study

Abstract

Changes in the global environmental context are increasingly encouraging companies to reduce their impact by reusing local materials and promoting the circular economy. Dredged sediments represent a potential source of materials thanks to their large volume. Dredging operations in the Nouvelle-Aquitaine region generate an annual volume of sediment of around 10 million m³. What is more, with the laws on dredging practices set to change, sediment needs to be recycled to create a viable economy for its management. As part of the ValoSed[®] project, partially supported by Région Nouvelle Aquitaine, the thesis work is focused on developing an environmentally friendly geopolymer binder from the fine fraction of untreated dredged sediments. The main objective is to study the viability, according to several criteria, of using the binders developed in the Nouvelle-Aquitaine region. The study addressed a few issues, including the use of sediments without thermal or chemical treatment, the absence of a formulation approach, the study of sediment variability, the lack of knowledge about the reactions produced and the study of the life cycle of geopolymers with sediments.

The first part of this study, dedicated to the formulation of binders, highlighted the non-inertial behaviour of New Aquitaine sediments during geopolymerization. The formulation methods developed made it possible to achieve mechanical strengths comparable to those achieved in studies involving the thermal treatment of dredged sediments. Subsequently, several binders were developed that simultaneously extract value from untreated sediments and industrial co-products. Multi-scale analyses of each binder (setting time, calorimetry, compressive strength and flexural strength, MIP, SEM, EDS, ATG, DRX, NMR) made it possible to link the mechanical strengths to the development of structural bonds thanks to the formation of hydrated sodium aluminosilicate, leading to higher strengths at 90 days (5 MPa) than a mixture with cement (1 MPa). Macroscopic and microscopic analyses highlight the development of different geopolymer products depending on the calcium content of the precursors. Durability issues depending on the matrices developed were studied and led to the definition of optimal formulations for the development of applications in public works.

The second part of the thesis validated the ecological character of the binders according to several impact categories using a Life Cycle Assessment (LCA). The economic cost of the binders was also calculated. Lastly, the results of the preliminary studies carried out with the project's partner companies are presented. The binders developed in the first part have been used to manufacture compacted road concrete (CRC) and backfill grout.

Key words: Valorization, Dredging sediments, Geopolymerization, Life cycle analysis, Mechanics

Unité de recherche



Institut de Mécanique et d'Ingénierie

CNRS, UMR 5295

<http://i2m.u-bordeaux.fr>

Département Génie Civil Environnemental (GCE)

351 Cours de la Libération

33405 Talence

France

Publications

Articles dans des Revues Internationales avec comité de lecture

- L. Monteiro, A. Feraille, J. Saliba, H. Yáñez-Godoy, N. Saiyouri, Life cycle analysis of sediment-based geopolymer mortars, *Construction and Building Materials (Review)*, 2023
- L. Monteiro, J. Saliba, H. Yáñez-Godoy, N. Saiyouri, Valorization of untreated dredged sediment as an ecological component for geopolymerization, *Construction and Building Materials (Review)*, 2023

Communications dans des Congrès Internationaux avec Actes Publiés

- L. Monteiro, J. Saliba, H. Yáñez-Godoy, N. Saiyouri, Optimization of un-calcined dredged sediment based geopolymer binders, RILEM Conference, Synercrete 2023, 4, 15 & 16 Juin 2023, Milos Island, Greece
- L. Monteiro, H. Hafidi Alaoui, H. Yáñez-Godoy, J. Saliba, N. Saiyouri, Optimal mechanical performance prediction of a sediment-based geopolymer road sub-layer, 14th International Conference on Applications of Statistics and Probability in Civil Engineering, ICASP14 Dublin, Ireland, Juillet 9-13, 2023
- L. Monteiro, H. Yáñez-Godoy, J. Saliba, N. Saiyouri, Life cycle assessment of a clayey sediment-based geopolymer concrete, Eighth International Symposium on Life-Cycle Civil Engineering, IALCCE 2023, 2-6 juillet, 2023, Milan, Italie

Communications dans des Congrès Nationaux avec Actes Publiés

- L. Monteiro, J. Saliba, H. Yáñez-Godoy, N. Saiyouri, Développement d'un liant écologique par géopolymérisation des sédiments de dragage non traités, RUGC, 2022, Lille, France
- L. Monteiro, H. Yáñez-Godoy, J. Saliba, N. Saiyouri, Optimisation par plan de mélange de la résistance mécanique d'un liant géopolymère à partir de sédiment de dragage, RUGC 2022, Lille, France. <https://doi.org/10.26168/ajce.40.1.49>
- L. Monteiro, J. Saliba, H. Yáñez-Godoy, N. Saiyouri, Effet de la variabilité des sédiments de dragage sur les propriétés mécaniques d'un mortier géopolymérisé, NOMAD 2022 - 4e conférence internationale francophone Nouveaux Matériaux et Durabilité, IMT Mines Alès ; LMGC; LIFAM, Nov. 2022, Montpellier, France.
- L. Monteiro, J. Saliba, H. Yáñez-Godoy, N. Saiyouri, Viabilité mécanique et écologique d'un liant géopolymère avec des sédiments de dragage non traités, CFGC 2023 – Prix René HOUPERT, 2023, Paris, France

Articles dans des revues

- Odeys, Projet ValoSed: Valorisation des Sédiments de dragage pour des bétons écologiques, 2021, <https://www.odeys.fr/actualites/projet-valosed-valorisation-des-sediments-de-dragage-pour-des-betons-ecologiques>
- TP de demain, Valosed : la recherche au service de la valorisation des sédiments de dragage, 2022, <https://tpdemain.com/2782/valosed-valorisation-sediments/>

Communications orales et concours

- Communications orales dans le cadre du suivi par la FNTP au sein du Comité sol FNTP, 2021 et 2022, Paris
- Présentation orale du projet au Salon Pollutec, 2021 et 2023, Lyon
- Présentation Orale dans le cadre des journées de l'École Doctorale Science de l'Ingénieur, Prix de la meilleure présentation, 2022, Talence
- Participation au concours Ma Thèse en 180 secondes, Finale régionale, 2022, France
- Animations autour de la vulgarisation scientifique pour Cap Science, 2022, Bordeaux
- Vulgarisation de la thèse dans le cadre de la conférence scientifique des collégiens organisés par l'association la main à la pâte, 2023, Talence
- Grand Prix du concours I-PhD organisé par Bpi France, 2023, France

Remerciements

Avant d'être un simple travail expérimental, la thèse a représenté pour moi une véritable aventure humaine, prenant tout son sens aujourd'hui alors que j'entreprends de remercier les nombreuses personnes qui ont contribué à ce projet.

En tout premier lieu, je souhaite exprimer ma gratitude envers ma directrice de thèse, Nadia Saiyouri, et mes co-encadrants, Jacqueline Saliba et Humberto Yanez-Godoy. Mes trois dernières années de recherche ont été guidées par la confiance qu'ils m'ont témoignée dès mes premiers pas dans le monde de la recherche académique.

Mes remerciements s'étendent également aux membres du jury, dont le temps consacré et les commentaires constructifs ont grandement contribué à l'enrichissement de ce travail. Merci à Madame Kamali-Bernard et Monsieur Zentar de m'avoir fait l'honneur de lire mon manuscrit. Merci à Abdelkarim d'avoir accepté de présider ma thèse. Merci à Adélaïde bien évidemment de m'avoir introduit au monde de l'ACV avec beaucoup de passion et d'enthousiasme. Merci aussi à Naïma, pour m'avoir accompagné au tout début de mes réflexions sur la thèse en école d'ingénieur jusqu'à la soutenance. Enfin, un grand merci à Philippe Gotteland et Philippe Renier sans qui cette thèse n'aurait pas été aussi riche en expérience.

Le projet ValoSed a su rassembler plusieurs acteurs dont l'engagement indéfectible a permis à cette initiative de prospérer au cours de ces trois années. J'espère sincèrement qu'elle continuera à évoluer pour créer de nouvelles dynamiques en Nouvelle-Aquitaine. Un merci particulier au Grand Port Maritime de Bordeaux, financeur de ce projet, ainsi qu'aux ports de La Rochelle, Bayonne et au Syndicat Intercommunal du Bassin d'Arcachon. Merci de m'avoir laissé faire mes expérimentations sur vos sédiments de dragage et merci surtout pour le partage de votre passion et de votre métier. J'exprime également ma reconnaissance envers la Fédération Nationale des Travaux Publics pour son soutien financier et la possibilité de collaborer avec NGE Fondation, Spie Batignolles, Solétanche Bachy et Eiffage. Nos échanges techniques et pratiques ont contribué à élever ce projet vers une échelle industrielle, enrichissant mes réflexions pour la suite du projet. Finalement, un grand merci aux laboratoires du Siame de Pau, du LaSie de La Rochelle et du Cerema de Bordeaux pour leur soutien scientifique précieux.

Je tiens aussi et surtout à remercier l'ensemble du département GCE pour leur accueil chaleureux et pour leur contribution de près ou de loin à ces travaux. Je tiens particulièrement à remercier Bernard Solbès, grand pilier de ce département, dont l'expertise technique mais aussi humaine m'ont permis de ne jamais baisser les bras. Merci pour ton oreille bienveillante et pour toute l'aide que tu apportes à chaque doctorant du laboratoire. Petite mention aussi à Christophe et Roger, merci pour toutes ces discussions autour d'un café et pour vos ressources illimitées en chocolat. Merci aussi à Audrey

Duphil et à Cécile Gaborieau du département TREFLE pour leur bienveillance, leur bonne humeur et leur disponibilité constante dès que j'ai eu besoin d'aide.

Cette thèse étant un projet région, mais aussi un projet qui s'est révélé beaucoup plus interdisciplinaire que prévu, j'ai pu rencontrer de nombreux scientifiques au sein de l'université de Bordeaux qui ont été cruciaux dans mon développement scientifique et donc dans la réussite de cette thèse. Je remercie donc Mathieu Duttine et Eric Lebraud de l'ICMCB, merci grandement pour votre pédagogie et votre gentillesse. A PLACAMAT, il me faut évidemment remercier Grégory Hauss qui m'a introduit au monde de la tomographie et que j'espère pouvoir battre à la prochaine traversée de la Garonne ! Merci aussi et surtout à Philippe Legros, pour tous nos échanges et ta bonne humeur infatigable. Toutes tes blagues vont très certainement me manquer. Merci aussi à Maxime Auduc de la plateforme CANOE pour les essais ATG/DTG et à Marie-Anne Dourges de l'Institut des Sciences Moléculaires pour les essais de porosité mercure.

Ma première motivation pour réaliser une thèse a été l'enseignement et je n'aurais pas pu tomber sur une meilleure équipe que celle de l'IUT GCE de Gradignan pour découvrir ce monde. Je remercie donc toute l'équipe enseignante, et particulièrement Igor Sorbier, Victor Sanchez et Benoit Granet, qui m'ont offert une expérience formidable et un réel transfert de la passion pour la pédagogie. Merci aussi à Régis de m'avoir ouvert les portes du laboratoire.

Enfin, que serait GCE sans ses doctorants. Peut-être que ma deuxième motivation à réaliser une thèse été de me retrouver avec d'autres doctorants partageant la même envie que moi et j'ai été plus que chanceuse de réaliser ce souhait. Merci à notre super groupe que je considère maintenant comme des amis.es et qui occupe désormais une place dans mon petit cœur. Petite mention spéciale évidam's au bureau 134 qui a été le centre de nombreuses parties de Papayoo, de pause artistique, de salle de yoga, de bricolage, de jardinage, de concours de pâtisserie mais aussi de thérapie dans nos moments les plus sérieux. Je suis déjà nostalgique de tous nos bons moments passés ensemble mais je sais qu'on se reverra bientôt pour s'amuser toujours plus. J'ai hâte de vivre nos prochaines aventures et j'ai eu énormément de chance de faire ma thèse à vos côtés.

À mes petits potes à la compote, mais surtout à mes belles gosses du 10, mes amis et amies de toujours, merci d'être à mes côtés après tant d'années et de me faire l'honneur d'être mes ami(e)s.

Enfin, merci à toute ma grande famille Chtiguaise. À mes parents et à mon frère (j'irai même jusqu'à remercier notre toutou d'amour, Potsch), merci pour votre amour indéfectible et pour toute la force que vous me donnez au quotidien. Merci aussi à ma belle-famille pour leur gentillesse et leurs conseils.

Enfin, merci à toi, mon Nono, qui a vécu ma thèse de très près et dont l'amour m'a aidé et m'aidera toujours à aller plus loin. J'ai confiance en nous et en toutes les prochaines étapes que l'on rencontrera.

Table des Matières

Résumé	2
Abstract	3
Unité de recherche.....	4
Publications.....	5
Remerciements.....	7
Table des Figures.....	12
Table des Tableaux.....	17
Introduction générale.....	20

INTRODUCTION

1. Contexte de l'étude.....	25
1. Définitions du dragage et des sédiments	25
2. Quelle problématique autour de la gestion des sédiments de dragage ?.....	27
3. Vers une valorisation plus écologique ? Géopolymériser les sédiments	31
4. Objectif de la thèse	35

PARTIE 1

2. Sédiments en Nouvelle-Aquitaine	40
1. Méthodes d'échantillonnage des sédiments	41
2. Caractérisation physico-chimique des sédiments	49
2.1. Caractérisation physique des sédiments	51
2.2. Caractérisation chimique des sédiments.....	55
3. Justification de l'utilisation des sédiments comme précurseur.....	58
Résumé du chapitre	62
Conclusion.....	63
3. Formulation des liants géopolymères avec les sédiments.....	64
1. Étude bibliographique : Formulation de géopolymère avec des sédiments	65
2. Matériaux, Formulations et Méthodes.....	75
2.1. Matériaux.....	75
2.2. Formulations.....	76
2.3. Méthode.....	81

3.	Étude statistique : Définition de la formulation de référence (GSB).....	82
3.1.	Influence des rapports massiques (R/P et $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$).....	82
3.2.	Influence des propriétés des sédiments	87
4.	Étude expérimentale : Influence de la molarité, des coproduits et de la cure.....	94
	Résumé du chapitre	102
	Conclusion.....	103
4.	Au-delà des résistances mécaniques : Compréhension des produits	104
1.	Étude bibliographique : Géopolymériser les sédiments	105
2.	Méthodes du chapitre	109
2.1.	Calorimètre semi-adiabatique.....	109
2.2.	Porosité Mercure (MIP).....	110
2.3.	Microscopie électronique à balayage (MEB) couplé avec spectroscopie (EDS)	110
2.4.	Analyse thermogravimétrique (ATG)	111
2.5.	Diffraction des rayons X (DRX)	111
2.6.	Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	111
3.	Résultats	112
3.1.	Calorimétrie adiabatique	112
3.2.	Porosité Mercure (MIP).....	113
3.3.	Résultats MEB/EDS	115
3.4.	Résultats ATG	119
3.5.	Résultats DRX	122
3.6.	Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	124
	Résumé du chapitre	128
	Conclusion.....	129
5.	Durabilité des liants.....	130
1.	Étude bibliographique : Durabilité des géopolymères	131
1.1	Retrait	131
1.2	Résistance aux environnements agressifs.....	133
2.	Méthodes	135
2.1	Suivi du retrait	135
2.2	Tomographie X.....	135
2.3	Porosité à l'eau et Perméabilité	136
2.4	Efflorescence	138
2.5	Attaque sulfatique, eau de mer	138
3.	Résultats	140

3.1	Mesure du retrait et perte de masse	140
3.2	Fissurations induites par le retrait.....	142
3.3	Essais préliminaires	146
3.4	Stabilité dimensionnelle	147
3.5	Propriétés mécaniques résiduelles	150
3.6	Stabilité de la microstructure.....	154
	Résumé du chapitre	159
	Conclusion.....	160

PARTIE 2

6.	Analyse environnementale et économique des liants.....	164
1.	Scope de l'étude et méthodologie.....	165
2.	Analyse de cycle de vie des liants	172
3.	Analyse de sensibilité	181
4.	Étude économique	187
	Résumé du chapitre	189
	Conclusion.....	190
7.	Développement d'applications pour les travaux publics	191
1.	Béton compacté Spie Batignolles.....	192
2.	Coulis de comblement – NGE.....	201
	Conclusion.....	207

CONCLUSION

Conclusion Générale	211
Perspectives.....	215
Références	217

Table des Figures

Figure 1-1 : Exemple d'envasement de port à marée basse – Photo du Port de Gujan-Mestras	25
Figure 1-2 : Représentation schématique des différentes fractions constitutives d'un sédiment [8]	26
Figure 1-3 : Hiérarchie à prioriser la gestion des matériaux de dragage [18]	28
Figure 1-4 : Répartition statistique des 306 publications sur le recyclage des sédiments marins dans le domaine du génie civil, traduit de Safhi et al. [18].....	29
Figure 1-5 : Catégories de déchets solides utilisés en tant que précurseurs dans les géopolymères. Répartition en pourcentage traduit de Nikravan et al. [25]	31
Figure 1-6 : Performance économique des géopolymères dans la littérature [30]	33
Figure 1-7 : Comparaison des émissions de CO ₂ entre un béton géopolymérisé (Géopolymère) et un béton avec du ciment (OPC) traduit de Turner et al. [37]	34
Figure 1-8 : Organisation du manuscrit de thèse.....	37
Figure 2-1 : Organisation du manuscrit de thèse.....	40
Figure 2-2 : Distribution géographique de la campagne de dragage globale	41
Figure 2-3 : Amélioration des accès maritimes conformément au projet « Port horizon 2025 ».....	42
Figure 2-4 : Dragage Cap D'Aunis (à gauche) et apparence visuelle des sédiments (à droite).....	42
Figure 2-5 : Carte des échantillonnages sur l'estuaire de la Garonne, Bordeaux.....	43
Figure 2-6 : Étapes d'échantillonnages pour les sédiments de Bordeaux	44
Figure 2-7 : Distribution moyenne des teneurs en métaux lourds des sédiments de Bordeaux de 2011 à 2018.....	45
Figure 2-8 : Moyenne de la fraction inférieure à 63 µm des sédiments de Bordeaux de 2011 à 2018	46
Figure 2-9 : Localisation des unités de gestion à terre du SIBA	46
Figure 2-10 : Photos des zones de stockage des sédiments sur le Bassin d'Arcachon.....	47
Figure 2-11 : Repérage des prélèvements effectués à Saint Bernard dans le Port de Bayonne	48
Figure 2-12 : Teneur en eau des sédiments de l'étude	49
Figure 2-13 : Schéma du dispositif de séchage des sédiments (à gauche) et photo du système au laboratoire (à droite).....	50
Figure 2-14 : Distribution granulométrique des sédiments de l'étude	51
Figure 2-15 : Masse volumique et surface spécifique des sédiments de l'étude	52
Figure 2-16 : Classification des sols fins : Diagramme de plasticité (selon L.C.P.C)	53
Figure 2-17 : Tendances des compositions des sédiments.....	56
Figure 2-18 : Répartition relative des métaux lourds pour chaque sédiment	57
Figure 2-19 : Diffractogramme des sédiments	58
Figure 2-20 : Répartition des phases granulométriques en pourcentage dans les sédiments	59
Figure 2-21 : Structure chimique des poly(sialates) [66]	60
Figure 2-22 : Diagramme ternaire des compositions élémentaires des sédiments	60

Figure 2-23 : Proportion d'argile dans les sédiments.....	61
Figure 3-1 : Organisation du manuscrit de thèse.....	64
Figure 3-2 : Modèle conceptuel de géopolymérisation traduit de Mabroum et al. [72].....	65
Figure 3-3 : Représentation schématique des phases se formant dans des systèmes géopolymères selon la composition des précurseurs issus de Provis et al. [71]	66
Figure 3-4 : Origines des oxydes présents lors de la géopolymérisation inspirée de Pouhet [80]	67
Figure 3-5 : Structure semi-schématique du polymère Na-Poly(Sialate) [83]	68
Figure 3-6 : Résistance à la compression en fonction de la quantité maximale de sédiments utilisés dans la littérature	71
Figure 3-7 : Mécanismes de formation du géopolymère et lien avec l'eau.....	73
Figure 3-8 : Graphique compilant la résistance à la compression par rapport aux températures de cure traduit de Castillo et al. [97]	74
Figure 3-9 : Distribution granulométrique et composition en oxydes des matériaux et coproduits de l'étude.....	75
Figure 3-10 : Schéma des oxydes entrant en jeu lors de la réaction de géopolymérisation pour notre étude	76
Figure 3-11 : Compositions massiques des liants (A* = MK ou GGBFS)	79
Figure 3-12 : Étape de fabrication des éprouvettes – du séchage des sédiments jusqu'à la cure	80
Figure 3-13 : Photos de la presse et des essais de compression réalisés sur les éprouvettes de GSB ..	81
Figure 3-14 : Résistance à la compression des 19 mélanges.....	84
Figure 3-15 : Résistance à la compression en fonction de R/P (à gauche) et $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ (à droite)	84
Figure 3-16 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et prédites par le modèle.....	86
Figure 3-17 : Surface de réponse (a) et contour (b) de la résistance mécanique pour le plan de mélange (les zones ombrées sont les zones interdites)	86
Figure 3-18 : Évolution de la résistance à la compression en fonction des sédiments utilisés.....	87
Figure 3-19 : Projection des huit sédiments sur les deux premières composantes principales	88
Figure 3-20 : Projections ACP (a) Plan factoriel 1-2 (b) Plan factoriel 1-3 (c) Plan factoriel 2-3.....	89
Figure 3-21 : Corrélations entre (a) Fraction > 50 μm : Fraction de 50 μm à 2 μm (b) wL : wp (c) Si : Al (d) Carbonate : Ca (e) Silicates : Argiles.....	91
Figure 3-22 : Valeurs des coefficients normalisés pour chaque régression	92
Figure 3-23 : Comparaison entre les résistances obtenues expérimentalement et avec le modèle 3....	93
Figure 3-24 : Début et fin de prise des liants étudiés	94
Figure 3-25 : Vitesse de dispersion des ondes des formulations GSB	96
Figure 3-26 : Résistance à la compression des formulations	97
Figure 3-27 : Résistance à la flexion des formulations	97

Figure 3-28 : Histogramme des résistances à la compression rapportée dans des études valorisant les sédiments dans des matrices géopolymères	99
Figure 3-29 : Résistance à la compression des liants	101
Figure 4-1 : Organisation du manuscrit de thèse.....	104
Figure 4-2 : Évolution de la complexité de la géopolymérisation des sols argileux [134]	105
Figure 4-3 : Micrographies MEB des Sédiments/NaOH (a) Sédiments/NaOH/GGBFS (b) Sédiments/NaOH/Na ₂ SiO ₃ (c) et des Sédiments/NaOH/ Na ₂ SiO ₃ /GGBFS (d) à 500× et à 5000× issus de Ferone et al. [91].....	106
Figure 4-4 : Diffractogramme DRX des sédiments calcinés (DM) avec des cendres volantes (FA) où la phase N-A-S-H est nommée « Sodium Aluminium Oxide » issu de l'étude de Hosseini et al. [135]	107
Figure 4-5 : Spectres RMN MAS du ²⁹ Si (a) et de 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) issues des travaux de Karam et al. [89].....	108
Figure 4-6 : Courbe thermogravimétrique de matrices géopolymères avec des sédiments (a) étude de Karam et al. [89] gel C-A-S-H (b) étude de Mostefa et al. [124] gel N-A-S-H.....	108
Figure 4-7 : Photographie de dispositif pour les mesures de calorimétrie semi-adiabatique	109
Figure 4-8 : Photographie du porosimètre Mercure utilisé et des cellules de mesure.....	110
Figure 4-9 : Préparation des échantillons (à droite) et analyse aux ATG (à gauche).....	111
Figure 4-10 : Évolution de la température en fonction du temps pour les liants de l'étude.....	112
Figure 4-11 : Distribution de la taille des pores des liants telle que déterminée par MIP.....	113
Figure 4-12 : Répartition de la porosité des formulations à 28 jours	114
Figure 4-13 : Observations MEB avec un grossissement de 10 µm.....	116
Figure 4-14 : Observations MEB avec un grossissement de 1 µm	117
Figure 4-15 : Évolution relative des ratios des liants comparés au mélange initial GSB à 28 jours..	119
Figure 4-16 : Analyse ATG des liants géopolymères sans coproduits.....	120
Figure 4-17 : Analyse ATG des liants géopolymères sans coproduits.....	121
Figure 4-18 : Histogramme des pertes de masses liées à différentes phases pour chaque éprouvette	121
Figure 4-19 : Diffractogramme des liants GSB_0,5, GSB_2 et GSB_4	122
Figure 4-20 : Diffractogramme des différentes formulations.....	123
Figure 4-21 : Spectres RMN ²⁹ Si pour les différents liants.....	125
Figure 4-22 : Spectres RMN ²⁷ Al pour les différents liants	126
Figure 4-23 : Déplacement lié au shift de ²³ Na	127
Figure 4-24 : Spectres RMN des liants à base de différentes sources aluminosilicatés.....	127
Figure 5-1 : Organisation du manuscrit de thèse.....	130
Figure 5-2 : Retrait au séchage en fonction de la porosité pour un liant géopolymère et OPC traduit de Collins et al. [22].....	132

Figure 5-3 : Schéma de la cinétique de formation de l'efflorescence dans les matériaux géopolymères traduits de Dow [190] et Liang et al. [195]	133
Figure 5-4 : Photographie du dispositif utilisé pour le retrait	135
Figure 5-5 : Photographie du tomographe V tome X – S (gauche) et de l'échantillon à l'intérieur (droite).....	136
Figure 5-6 : Dispositif de mesure de la perméabilité à l'azote	137
Figure 5-7 : Schéma des conditions entre les bornes d'une éprouvette lors de l'essai de la perméabilité à l'azote inspiré de Zambon [207]	138
Figure 5-8 : Photographie des dispositifs pour l'immersion	139
Figure 5-9 : Évolution du retrait des liants.....	140
Figure 5-10 : Répartition de la porosité et retrait total des liants	141
Figure 5-11 : Observations MEB des liants à 28 jours.....	142
Figure 5-12 : Observation par tomographie de l'éprouvette GSB_OPC.....	143
Figure 5-13 : Observation par tomographie de l'éprouvette GSB_GGBFS.....	144
Figure 5-14 : Observation par tomographie de l'éprouvette GSB_MK.....	145
Figure 5-15 : Stabilité des liants (a) avant immersion (b)lors de l'immersion dans l'eau pendant 48h	146
Figure 5-16 : Évolution de la masse dans des environnements agressifs (A : sulfate et B : sel) et perte de masse totale à 28 jours des liants.....	147
Figure 5-17 : Évolution des déformations linéaires selon les liants et les environnements d'exposition	148
Figure 5-18 : Apparence visuelle des éprouvettes après 28 jours d'exposition aux différents environnements	149
Figure 5-19 : Résistance à la compression des liants en fonction de l'environnement d'exposition à 28 jours.....	150
Figure 5-20 : Résistance à la flexion des liants en fonction de l'environnement d'exposition à 28 jours	151
Figure 5-21 : Évolution de la porosité à l'eau selon les liants et les environnements d'exposition...	152
Figure 5-22 : Évolution de la perméabilité intrinsèque des liants	153
Figure 5-23 : Images MEB des éprouvettes avec du métakaolin selon les différents environnements de durabilité (observations à 100 µm).....	154
Figure 5-24 : Images MEB des éprouvettes avec du laitier de haut fourneau selon les différents environnements de durabilité (observations à 100 µm)	155
Figure 5-25 : Cartographie GSB_MK50 exposée aux attaques sulfatiques pendant 28 jours.....	156
Figure 5-26 : Cartographie GSB_GGBFS50 exposée à l'eau de mer pendant 28 jours	157
Figure 5-27 : Cartographie GSB_MK après 28 jours exposée aux efflorescences	158
Figure 6-1 : Organisation du manuscrit de thèse.....	164

Figure 6-2 : Schématisation des étapes de cycle de vie d'un matériau du génie civil.....	166
Figure 6-3 : Estuaire de Bordeaux (à gauche) et Carte de France (à droite) avec hypothèses de transport et de production.....	169
Figure 6-4 : Impacts globaux des liants pour chaque catégorie	172
Figure 6-5 : Contribution de chaque phase sur les impacts totaux pour les mortiers étudiés.....	174
Figure 6-6 : Apport matériaux pour chaque mortier étudié : OPC (a), GSB (b), GSB_MK (c) et GSB_GGBFS (d).....	175
Figure 6-7 : Comparaison des scénarios avec la distance de transport réelle et la distance de transport prévisionnelle	177
Figure 6-8 : Contribution de chaque procédé sur le changement climatique pour les mortiers étudiés	178
Figure 6-9 : Comparaison de la résistance à la compression concernant l'impact du changement climatique pour différentes études.....	179
Figure 6-10 : Sensibilité associée à la prise en compte du transport et des sédiments	182
Figure 6-11 : Distributions de probabilité bêta pour les variables XOPC5 et XOPC6, COV = 10%. 184	184
Figure 6-12 : Empreinte CO ₂ et coût des liants	188
Figure 7-1 : Organisation du manuscrit de thèse.....	191
Figure 7-2 : Résistance à la compression des liants avec des fines de granulats	193
Figure 7-3 : Courbes granulométriques des formulations BCR avec granulats nobles (GN)	194
Figure 7-4 : Courbes granulométriques des formulations BCR avec granulats recyclés (GR).....	194
Figure 7-5 : Étape de fabrication de gauche à droite : (1) Homogénéisation des sédiments (2) Malaxage de la pâte de liant avec les agrégats dans le malaxeur de 50L (3) Confection des BCR (4) Éprouvettes de BCR.....	195
Figure 7-6 : Appareillage pour la fabrication Proctor	195
Figure 7-7 : Optimum Proctor pour les BCR avec GN : à gauche Titoune et à droite Audenge	196
Figure 7-8 : Optimum Proctor pour les BCR avec GR : à gauche Titoune et à droite Audenge.....	196
Figure 7-9 : Photo et schéma du dispositif utilisé pour l'étude.....	197
Figure 7-10 : Influence de la teneur en eau sur les BCR formulés : (a) Titoune GN (b) Audenge GN (c) Titoune GR (d) Audenge GR.....	198
Figure 7-11 : Valeurs des résistances en fendage pour les BCR.....	199
Figure 7-12 : Observation de l'intérieur d'une éprouvette de BCR	199
Figure 7-13 : Valeurs en fendage des éprouvettes de BCR de l'étude	201
Figure 7-14 : Apparence visuelle des coulis pour l'essai de ressuage.....	203
Figure 7-15 : Valeurs à 7 et 28 jours des éprouvettes de coulis	205
Figure 7-16 : Valeurs au retrait des éprouvettes et apparence visuelle des éprouvettes.....	205
Figure 7-17 : Résistance à la compression des coulis avec différents sédiments.....	206

Table des Tableaux

Tableau 1-1 : Résumé bibliographique des études sur la valorisation des sédiments de dragage dans les travaux publics	30
Tableau 1-2 : Besoins énergétiques et émissions de CO ₂ pour 1 tonne de ciment Portland et 1 tonne de ciment GP traduit de Davidovits [28].....	32
Tableau 2-1 : Récapitulatif des essais et des sources pour la caractérisation des sédiments	50
Tableau 2-2 : Données granulométriques des sédiments	51
Tableau 2-3 : Valeur au bleu de méthylène des sédiments	54
Tableau 2-4 : Teneur en matière organique des sédiments	54
Tableau 2-5 : Composition chimique des sédiments.....	55
Tableau 2-6 : Teneurs en métaux lourds des sédiments.....	56
Tableau 3-1 : Formulations utilisées dans la thèse.....	79
Tableau 3-2 : Ratio molaire des liants étudiés	80
Tableau 3-3 : Matrice de mélange et paramètres d'influence	83
Tableau 3-4 : Paramètres corrélés	90
Tableau 3-5 : Résultats des modèles de régressions	92
Tableau 3-6 : Résumé de l'effet des différents paramètres sur les résistances mécaniques des liants	102
Tableau 4-1 : Porosité totale et réparation des pores selon les classes définies par Anderson et Pratt [151]	114
Tableau 4-2 : Perte de masse relative liée à chaque phase.....	121
Tableau 4-3 : Valeurs des déplacements chimiques associés aux coordinations identifiables des noyaux ²⁹ Si et ²⁷ Al	124
Tableau 4-4 : Résumé des résultats de caractérisation.....	128
Tableau 5-1 : Évolution de la longueur (± 0,5 mm) des éprouvettes	148
Tableau 5-2 : Évolution de la perméabilité intrinsèque des liants après 28 jours d'exposition aux environnements agressifs	153
Tableau 5-3 : Résumé des résultats de durabilité.....	159
Tableau 6-1 : Impacts environnementaux du MK et du GGBFS utilisés dans l'étude issus de la base de données Diogen	167
Tableau 6-2 : Inventaire des transports	169
Tableau 6-3 : Inventaire des procédés.....	170
Tableau 6-4 : Résultats pour chaque catégorie d'impact	172
Tableau 6-5 : Résultats pour chaque catégorie d'impact après analyse de sensibilité	181
Tableau 6-6 : Paramètres d'entrée incertains avec leurs intervalles de valeurs.....	184
Tableau 6-7 : Résultats de l'analyse de sensibilité pour chaque catégorie d'impact, COV = 10% ..	185

Tableau 6-0-10 : Résumé des scores environnementaux et économiques des liants géopolymères de l'étude.....	189
Tableau 7-1 : Formulations BCR de l'étude	194
Tableau 7-2 : Formulations BCR améliorées.....	200
Tableau 7-3 : Cahier des charges NGE.....	201
Tableau 7-4 : Formulations et valeurs à l'état frais pour les coulis avec un rapport E/S variable	202
Tableau 7-5 : Formulations et valeurs à l'état frais pour les coulis avec un %Métakaolin variables	203
Tableau 7-6 : Formulations finales pour les coulis de comblement.....	204

Introduction générale

À la veille des lois pour l'économie bleue qui interdiront, d'ici janvier 2025, le rejet en mer des sédiments de dragage pollués, la valorisation des sédiments non immergeables est nécessaire afin de créer une économie viable pour leur gestion. Pendant longtemps, les sédiments de dragage ont été considérés comme des déchets et lorsque leur rejet en mer n'était pas possible, ils étaient utilisés pour combler des carrières ou renforcer des berges. Ces méthodes, bien qu'intéressantes pour la gestion des sédiments, ne répondent pas aux problématiques actuelles de valorisation des sédiments puisqu'elles n'impliquent pas de création de valeur.

Ces dernières années, le recyclage et la réutilisation des matériaux de dragage ont fait l'objet d'une attention particulière dans le secteur du génie civil, car ils permettraient à la filiale de s'inscrire dans une démarche d'économie circulaire, de réduire la consommation de matériaux non renouvelables et de limiter l'impact sur l'environnement. En effet, les sédiments de dragage représentent une source potentielle de matériaux en raison de leur volume important. De nombreux projets de recherche ont montré l'intérêt de valoriser les sédiments dans le béton, soit en substituant du sable, soit du ciment. Si la substitution du sable peut être réalisée sans traitement, il n'existe pas encore de procédé de valorisation des sédiments dans l'industrie du ciment sans calcination ou traitement chimique. De nouveaux procédés tels que la géopolymérisation pourraient permettre d'utiliser les sédiments de dragage comme liant sans traitement préalable. Ce type d'approche conduit à un double avantage en résolvant, d'une part, les problèmes de gestion des sédiments de dragage avec une économie considérable des coûts de gestion et d'autre part, en réduisant substantiellement les émissions de gaz à effet de serre liées à l'utilisation du ciment comme liant primaire dans l'industrie de la construction.

Le terme "géopolymère" a été introduit pour la première fois en 1975 par Joseph Davidovits pour décrire les polymères inorganiques ayant une structure semi-cristalline tridimensionnelle d'aluminosilicate. Ce processus est basé sur la réaction entre un matériau aluminosilicaté appelé précurseur et un réactif alcalin pour former un géopolymère. Davidovits estime que le processus de fabrication nécessite 9 fois moins d'énergie que la production de ciment Portland et émet 8 à 10 fois moins de gaz à effet de serre. Outre ses avantages énergétiques, la géopolymérisation permet d'intégrer les déchets d'aluminosilicate dans le processus. De nombreuses recherches se concentrent sur l'utilisation des cendres volantes, du laitier granulé de haut fourneau moulu et du métakaolin pour la géopolymérisation. Bien que leur viabilité en tant que précurseurs ait été prouvée, il existe une tendance croissante à aller au-delà de ces trois ressources. En outre, une quantité importante de ces déchets industriels conventionnellement utilisés comme précurseurs ne sera pas suffisante pour remplacer une partie significative de la production mondiale de ciment Portland. Par conséquent, le principal défi pour le développement de géopolymères plus compétitifs sur le marché sera de réduire les coûts environnementaux et économiques en utilisant des sources de précurseurs disponibles

localement comme matières premières. L'extension aux matériaux aluminosilicatés naturels tels que les sédiments marins dragués pourraient être une solution pertinente, d'autant plus que la nature argileuse de la fraction fine des sédiments, qui représente un obstacle à leur utilisation dans la construction, est un véritable atout pour la géopolymérisation.

L'idée de trouver une solution commune aux problèmes environnementaux de deux activités anthropiques fondamentales telles que la gestion des sédiments et la production de matériaux de construction par la géopolymérisation a déjà été proposée dans la littérature. Néanmoins, malgré leurs compositions minéralogiques appropriées, peu d'études valorisent les sédiments de dragage dans les processus de géopolymérisation. En effet, leurs propriétés minéralogiques variables, l'existence de différentes phases (polluants, matières organiques, etc.) et leur faible réactivité rendent leur utilisation complexe.

L'objectif de la présente thèse s'oriente alors vers le développement de liant géopolymère écologique à partir de sédiments de dragage non-traités de Nouvelle-Aquitaine destiné à diverses applications dans le domaine des travaux publics. Plusieurs aspects liés à leur développement seront analysés et iront de la caractérisation des sédiments Aquitains et de leur viabilité à être utilisés en tant que précurseur jusqu'à la validation technique de leur utilisation pour des applications des travaux publics en passant, au préalable, par des études mécaniques, microscopiques et environnementales. Cette étude est une contribution majeure à l'adoption à l'échelle industrielle d'un liant géopolymère pour la production de béton à faible empreinte carbone et à la création d'une filière pérenne de valorisation des sédiments pour les Ports en Nouvelle-Aquitaine.

INTRODUCTION

1. Contexte de l'étude

La valorisation des sédiments de dragage dans les travaux publics est une démarche désormais largement répandue en France afin de trouver une réponse commune à deux problématiques anthropiques fondamentales que sont la gestion des sédiments de dragage pour les Ports et la nécessité pour les travaux publics de diminuer leur impact. Dans le but de définir les hypothèses de la présente thèse, il convient de comprendre le contexte actuel de dragage et de gestion des sédiments en France et d'analyser les limites des études actuelles les valorisant.

1. Définitions du dragage et des sédiments

L'envasement des ports est une problématique qui persiste depuis leur existence [1-2]. Les zones portuaires, généralement confinées et peu brassées, agissent comme des bassins de décantation pour les sédiments lorsque les débits engendrant leur transport ne sont plus en mesure de les transiter (**Figure 1-1**). Les principaux mécanismes responsables de la sédimentation portuaire ont été largement identifiés dans la littérature [3], [4] et sont principalement régis par la géométrie des chenaux, les caractéristiques des sédiments, la circulation estuarienne et l'intervention humaine.



Figure 1-1 : Exemple d'envasement de port à marée basse – Photo du Port de Gujan-Mestras

La sédimentation constitue une des trois motivations qui justifient les opérations de dragage [5]. Elle nécessite la mise en place de dragage d'entretien qui consiste à évacuer les fonds où l'excès de sédiments cohésifs s'est accumulé afin de garantir des hauteurs d'eau compatibles avec le tirant d'eau des navires accueillis. Une seconde motivation peut être liée à une volonté de modernisation des ports qui suppose une évolution de la taille des navires et mène ainsi à des opérations de dragage d'approfondissement. Enfin, la construction d'aménagement de nouvelles aires portuaires représente une dernière motivation et peut générer un volume important de matériau à draguer.

Les sédiments sont constitués d'eau, de matériaux organiques et inorganiques et de composés anthropiques. Ils sont composés à 80% d'éléments chimiques (Si, Al, K, Na, Mg) et 20% de carbonates (CaCO_3 , MgCO_3 , ...), de nutriments (Carbone organique, N, P) et d'éléments mobiles (Mn, Fe, S) [6]. La matière inorganique est formée de rocs, de coquilles et de composés minéraux. Les sédiments peuvent aussi contenir des quantités variables de polluants organiques (hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), polychlorobiphényles (PCB), tributylétains (TBT)) et inorganiques comme des métaux lourds (As, Hg, Cd, Pb, Zn, Cu, Ni) [7]. La **Figure 1-2** illustre les différentes phases constitutives des sédiments.

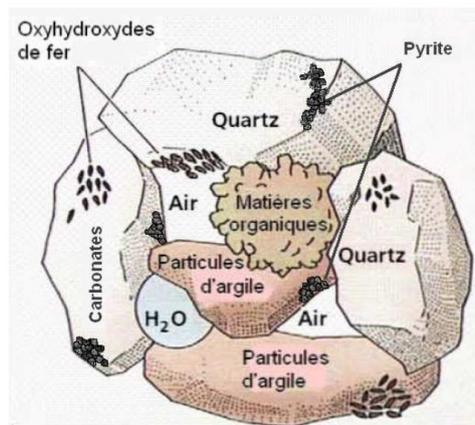


Figure 1-2 : Représentation schématique des différentes fractions constitutives d'un sédiment [8]

La contamination des sédiments peut provenir d'activités industrielles passées, et de manière plus locale, d'activités situées à proximité des zones portuaires. Les problématiques écologiques, économiques et sociales liées aux activités de dragage font des sédiments, un matériau particulièrement complexe à gérer. Il est important de préciser que l'action de dragage n'est pas à remettre en cause puisqu'elle n'engendre pas en soi de contamination, mais elle provoque une remobilisation des particules polluées par des flux provenant du bassin-versant.

Les sédiments ont une granulométrie variée suivant le milieu de dragage et suivant leurs origines (terrigène : à la suite de l'érosion des sols ou endogène : squelettes d'organismes). En Nouvelle-Aquitaine, à Bordeaux, sur 10 millions de m^3 de sédiments dragués annuellement, on considère deux fractions granulométriques distinctes à savoir 80% de vase et 20% de sable. La « vase » est définie comme un sédiment meuble gorgé d'eau à éléments détritiques très fins dont le grain est compris entre $3,9 \mu\text{m}$ et $62,5 \mu\text{m}$ (sablons, limons, argiles) [9]. Les particules fines, et notamment les argiles contenues dans les sédiments, sont de nature cohésive et se caractérisent par une surface de contact importante et chargée positivement, ce qui leur donne un grand pouvoir d'adsorption des contaminants. Plusieurs études ont montré qu'environ 70 % des contaminants sont fixés sur la fraction fine ($< 45 \mu\text{m}$), tandis que la contamination est quasi nulle sur les autres fractions [10]. La problématique majeure pour les Ports est donc la gestion de la vase de dragage.

2. Quelle problématique autour de la gestion des sédiments de dragage ?

La première prise de conscience française de l'impact des opérations de dragage remonte au début des années 1980 dans le cadre d'un dragage d'entretien sur le bassin d'Arcachon. L'utilisation de peinture antisalissure à base de TBT contamina massivement les huîtres et diminua la production annuelle [11]. Ce phénomène fut la première révélation chiffrée des impacts des opérations de dragage et donna lieu, au début des années 90, à la création du Groupe d'Étude des Opérations de Dragage et Environnement (GEODE). Les rapports GEODE rédigés par la suite, ont permis de définir des niveaux de seuils d'acceptabilité pour la gestion des sédiments. Aujourd'hui, quatre textes réglementaires gouvernent la gestion des sédiments en France :

- *L'arrêté ministériel du 9 août 2006 [12] et l'arrêté du 23 décembre 2009 [13]* : sont des référentiels de qualité pour la caractérisation physico-chimique des sédiments marins ou estuariens présents en milieu naturel ou portuaire. Ils établissent deux seuils, N1 et N2, pour orienter la destination des sédiments. Ces seuils sont basés sur la quantité de métaux lourds, de PCB, HAP ou TBT.
- *Le circulaire n° 2000-62 du 14 juin 2000 [14]* : sont relatifs aux conditions d'utilisation du référentiel de qualité des sédiments marins présents en milieu naturel ou portuaire
- *La loi Leroy ou la loi pour l'économie bleue [15]* : redéfinira de nouveaux seuils d'acceptation des sédiments à immerger en mer d'ici 2025. L'application de cette loi est particulièrement importante puisqu'elle risque, à terme, d'empêcher l'immersion en mer des résidus de dragage actuellement considérés comme inertes.

Selon les textes réglementaires, plusieurs choix s'offrent aux ports lors de la gestion des sédiments dragués. Actuellement 90% à 95% des matériaux de dragage sont immergés en mer ou sur la zone estuarienne, les zones d'immersion étant réglementées et soumises à des arrêtés préfectoraux [16]. Cependant, si les sédiments présentent des teneurs non conformes en polluants, comme définie par les seuils N1 et N2, la gestion à terre serait à envisager. Or, la loi Leroy tire une sonnette d'alarme pour les ports français. Les sédiments actuellement considérés comme inertes pourraient bientôt être considérés comme non immergeables si les seuils N1 et N2 évoluent drastiquement. L'immersion en mer ne serait donc plus une solution pérenne pour leur gestion. Les sédiments non immergeables devront être sortis de l'eau et seraient dès lors considérés comme des déchets à gérer sur terre dans des installations adéquates. Or la gestion des sédiments à terre est souvent difficilement envisageable pour certains ports. Par exemple, pour le Grand Port Maritime de Bordeaux, il faudrait trouver une zone de stockage de 0,5 à 2 fois la superficie de la ville de Bordeaux pour accueillir l'ampleur des matériaux dragués annuellement. À cela s'ajoutent aussi des difficultés environnementales dues au risque de contamination des sols et des difficultés économiques [17].

La directive européenne (2008/98/CE) définit une hiérarchie relative à la gestion des déchets (**Figure 1-3**) soulignant les priorités quant aux résidus de dragage [18]. Elle souligne que dans le cas d'un dragage obligatoire impliquant des résidus pollués, il convient de favoriser une valorisation des sédiments plutôt qu'une gestion à terre [18]. La possibilité de valoriser des sédiments dans certaines filières offre donc une nouvelle alternative de gestion pour les Ports.

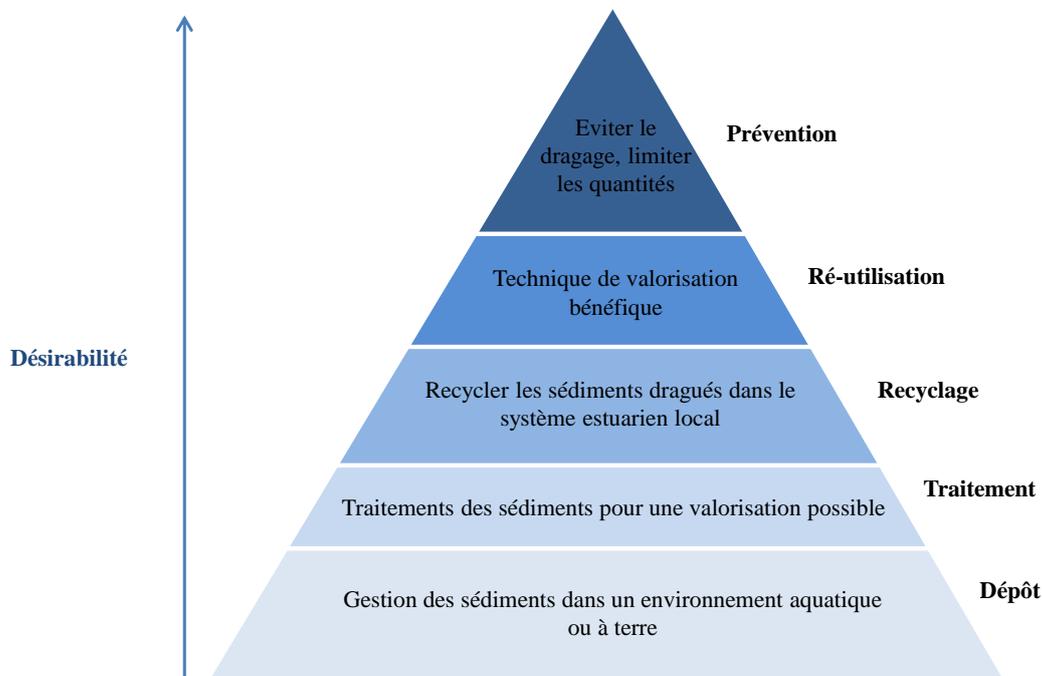


Figure 1-3 : Hiérarchie à prioriser la gestion des matériaux de dragage [18]

À l'heure actuelle, les principales filières de valorisation des sédiments mise en place par les Ports sont :

- *L'agriculture* : la partie vaseuse des sédiments est un produit utile pour améliorer la structure et la fertilité du sol et peut être utilisée pour niveler les parcelles de terre
- *La réhabilitation de sites naturels ou industriels*
- *Le remblaiement* : pour des carrières ou des travaux d'assainissement pour le remblayage des tranchées

Bien que ces méthodes soient intéressantes pour la gestion des sédiments, elles ne répondent pas à la problématique actuelle de valorisation puisqu'elles n'impliquent pas de création de valeur. Il est nécessaire pour les Ports d'engager une dynamique de valorisation vers des filières plus vertueuses. Parmi ces filières possibles, la valorisation des sédiments vers le génie civil est pertinente puisqu'elle permettrait d'inscrire la filiale dans une démarche d'économie circulaire, de réduire leur consommation en matériaux non renouvelables et ainsi de limiter leur impact environnemental. Comme souligné par Safhi et al [19], l'intérêt de la recherche sur la réutilisation des sédiments de

dragage dans le génie civil s'est accru au cours des trois dernières décennies. La **Figure 1-4** représente la répartition statistique des 306 publications sur le recyclage des sédiments marins dans ce domaine par pays, par année et par domaine d'utilisation depuis 2023.

La France est le pays leader dans ce type de recherche (30% des publications), suivie par la Chine (10% de la base de données) et l'Algérie avec 24 publications (8%). La plupart des études de recherche concernant la valorisation des sédiments de dragage dans le domaine du génie civil ont porté sur les techniques de construction routière (37%), suivies par la production de céramique et de brique (21%), et 14% concernaient l'utilisation des sédiments en complément de matériaux cimentaires.

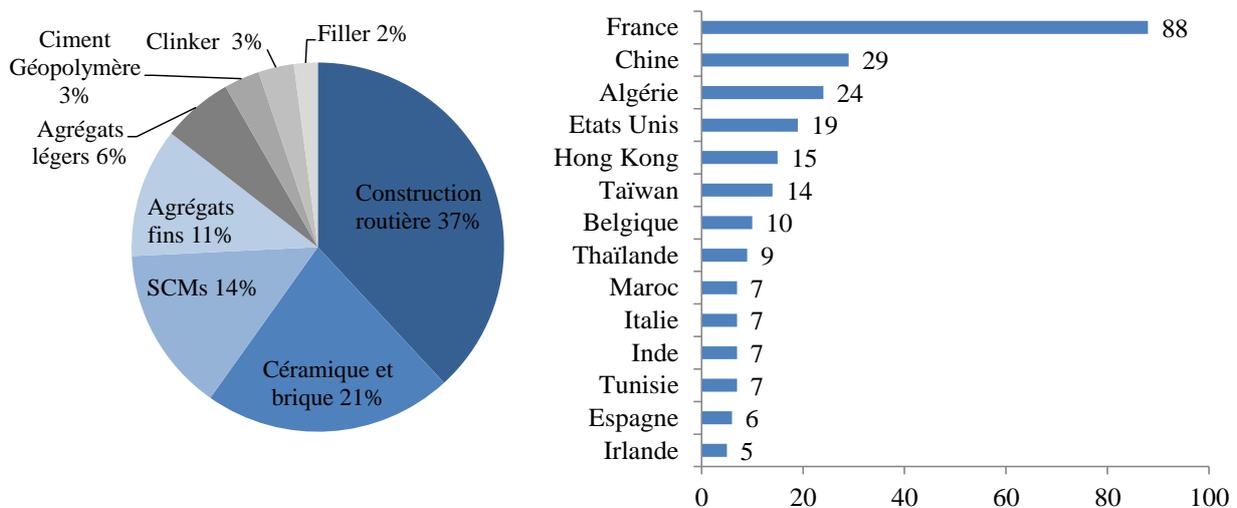


Figure 1-4 : Répartition statistique des 306 publications sur le recyclage des sédiments marins dans le domaine du génie civil, traduit de Safhi et al. [18]

Comme résumé par le **Tableau 1-1**, des recherches intensives ont été menées ces 30 dernières années sur le recyclage des sédiments de dragage en tant que ressource dans les travaux publics en France. Néanmoins, certains défis n'ont pas encore été relevés. L'utilisation des sédiments de dragage pour la production de clinker est très prometteuse cependant des investigations plus approfondies sur la durabilité et le gain environnemental de leur utilisation est nécessaire. Le recours à des traitements thermiques est coûteux et implique une forte consommation d'énergie avec un impact sur l'environnement. Une technique alternative innovante, appelée « flash calcination », a été appliquée dans certaines études [20]–[23] et permettrait de réduire l'impact des traitements classiques grâce à une durée de traitement plus courte. Cependant, aucune analyse de cycle de vie n'a justifié le caractère écologique de l'utilisation des sédiments de dragage en clinker avec de tels procédés. De plus, les filières actuelles de valorisation utilisent des taux de substitution encore trop faibles pour répondre à une problématique future de gestion en masse des sédiments de dragage.

Un virage technologique est donc nécessaire afin d'apprécier le caractère mécanique et écologique des sédiments de dragage dans le génie civil. Une utilisation des sédiments sans traitement thermique ou chimique permettrait de faciliter leur utilisation et de réduire les coûts écologiques et économiques.

Tableau 1-1 : Résumé bibliographique des études sur la valorisation des sédiments de dragage dans les travaux publics

Référence	Application	Localisation	Traitements	Pourcentage sédiments	Matrice	Résistance compression (MPa)
Soleimani et al. (2023)	Béton	Ports de Camargue et Perols (France)	-	50%	Sable	25
Abdallah et al. (2022)	Béton	Grand Port Maritime de Dunkerque (France)	-	40%	Sable	15
Beddaa et al. (2020)	Béton	La Seine (France)	Séchage (105°C)	30%	Sable	34,2
Hassoune et al. (2019)	Béton	Port d'Agadir (Maroc)	-	100%	Sable	26,5
Couvidat et al. (2016)	Béton	Port du Sud de la France (France)	-	100%	Sable	3,6
Ozer-Erdogan et al. (2016)	Béton	Différents Ports en Turquie	-	100%	Sable	28,9
Limeira et al. (2010)	Béton	Grand Port Maritime de Barcelone (Espagne)	-	50%	Sable	33
Agostini (2006)	Béton	Grand Port Maritime de Dunkerque (France)	NOVOSOL®	100%	Sable	34
Beddaa et al. (2022)	Béton	La Seine (France)	Séchage (105°C)	10%	Ciment	35
Van Bunderen et al. (2021)	Béton	Port d'Antwerp (Belgique)	Calcination (900°C)	40%	Ciment	63
Amar et al. (2018)	Béton	Grand Port Maritime de Dunkerque (France)	Calcination (850°C)	30%	Ciment	48,2
Safer et al. (2018)	Béton	Barrage de Chorfa (Algérie)	Calcination (750°C)	30%	Ciment	28
Zhao et al. (2018)	Béton	Grand Port Maritime de Dunkerque (France)	Calcination (650°C)	30%	Ciment	47
Junakova et al. (2016)	Béton	Barrage de Ruzin (Slovaquie)	Traitement chimique	40%	Ciment	32
Dang et al. (2013)	Béton	Fleuve de Rance (France)	Calcination (650°C)	33%	Ciment	48,5
Agostini et al. (2007)	Béton	Grand Port Maritime de Dunkerque (France)	Traitement chimique	100%	Ciment	34,7
Zambon et al. (2016)	Béton léger	Sédiments artificiels	-	100%	Sable	0,4
Daher et al. (2022)	Béton 3D	Fleuve de Noyelles-Sous-Lens (France)	Calcination (750°C)	30%	Ciment	61
Saïd et al. (2015)	Chaussée béton	Port de Rades (Tunisie)	Séchage (105°C)	19%	Sable	3,6
Achour et al. (2019)	Acropode	Grand Port Maritime de Dunkerque (France)	Calcination (850°C)	20%	Sable	31
Safhi et al. (2018)	BAP	Grand Port Maritime de Dunkerque (France)	Calcination (850°C)	14%	Ciment	87,5
Roziere et al. (2015)	BAP	Dampremy–Charleroi region (Belgique)	Calcination (650°C)	25%	Ciment	40
Chu (2022)	Ciment	Fleuve de Noyelles-Sous-Lens (France)	Clinkérisation (1450°C)	32%	Ciment	66,3
Faure (2017)	Ciment	Sédiments fins de barrage (France)	Clinkérisation (1450°C)	35%	Ciment	60
Aouad et al. (2012)	Ciment	Canal de Scarpe (France)	Clinkérisation (1450°C)	39%	Ciment	62
Dalton et al. (2004)	Ciment	Port de New York Jersey (Etats-Unis)	Clinkérisation (1450°C)	12%	Ciment	-

BAP = Béton auto-plaçant

3. Vers une valorisation plus écologique ? Géopolymériser les sédiments

Parmi les possibilités émergentes, la géopolymérisation est une solution adéquate pour la valorisation des sédiments de dragage dans des matériaux du génie civil. La formulation des géopolymères nécessite l'interaction entre un matériau solide aluminosilicaté, appelé précurseur, et une solution liquide de réactifs alcalins.

Les réactifs alcalins représentent toutes substances liquides possédant des cations alcalins (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Ce^+ , Fr^+). En géopolymérisation, le sodium Na^+ et le potassium K^+ sous forme d'hydroxydes ou de silicates sont les plus utilisés. Ce sont eux qui favorisent la dissolution des oligomères d'aluminates et de silicates contenus dans les précurseurs afin de mener à la polycondensation. Les précurseurs peuvent être hydrauliques latents et faire prise en présence d'eau comme le laitier de haut fourneau, ou inertes en présence d'eau [24].

Les précurseurs sont des matériaux solides composés chimiquement de silicium (Si), d'aluminium (Al) et de calcium (Ca). On parle de matériaux aluminosilicatés. Généralement, on considère que tout matériau contenant principalement du Si et de l'Al sous forme amorphe est une matière première possible pour la fabrication de géopolymère. Un des atouts majeurs de la géopolymérisation est donc son habilité à être synthétisée à partir de déchets ou coproduits aluminosilicatés. La **Figure 1-5** résume les coproduits et déchets qui ont été utilisés dans des études sur la géopolymérisation.

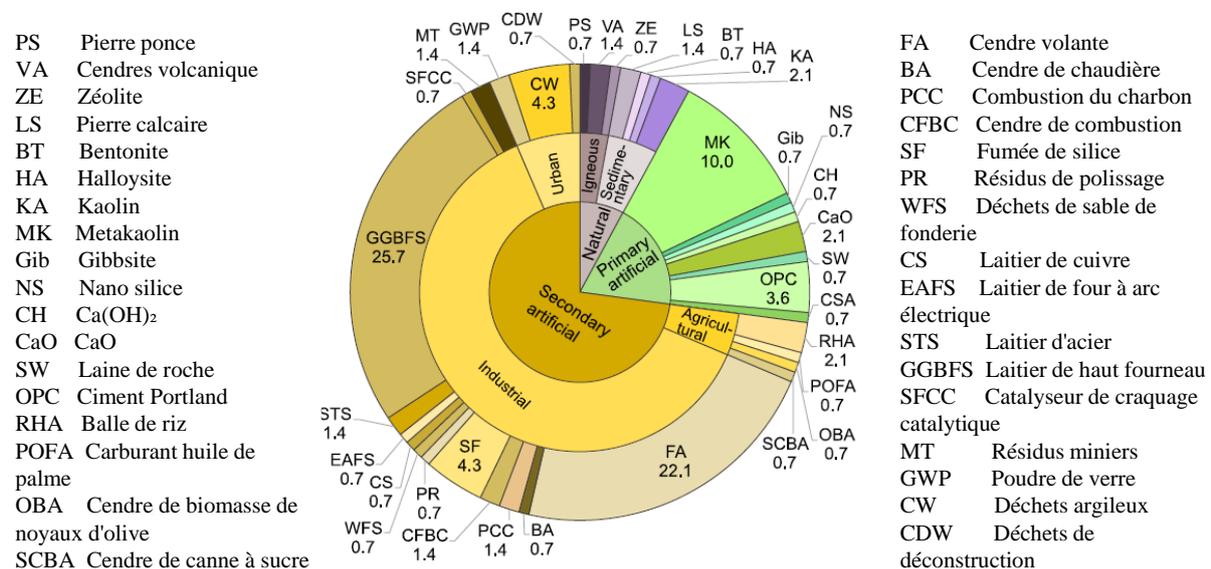


Figure 1-5 : Catégories de déchets solides utilisés en tant que précurseurs dans les géopolymères. Répartition en pourcentage traduit de Nikravan et al. [25]

Ces vingt dernières années, la majorité des études concernant les géopolymères ont été réalisées avec du kaolin calciné, métakaolin (MK) (10%), car sa grande pureté et sa capacité à se dissoudre en milieu alcalin permettent d'engager les mécanismes de la géopolymérisation plus facilement. Les cendres volantes (CV) ainsi que les laitiers de haut fourneau (GGBFS) (48%) ont également fait

l'objet de nombreuses études pour améliorer la compréhension du mécanisme de géopolymérisation tout en ajoutant une dimension de valorisation de coproduits industriels. Or certains articles récents évaluent que si l'industrie de la géopolymérisation se repose uniquement sur ces trois ressources, elle ne pourrait remplacer l'industrie du ciment à hauteur de 100% pendant une dizaine d'années seulement [26], [27]. Les dynamiques de recherche actuelles s'organisent donc autour de la valorisation de déchets alternatifs parmi lesquels, les sédiments de dragage pourraient présenter un fort potentiel. En effet, la littérature illustre le caractère aluminosilicaté des sédiments pouvant faire d'eux de possible précurseur à la géopolymérisation. Leur valorisation dans le procédé de géopolymérisation permettrait de favoriser le recyclage et l'innocuité des sédiments de dragage.

Autre que d'offrir une nouvelle piste de valorisation, la géopolymérisation permettrait aussi de diminuer les coûts environnementaux des matériaux du génie civil. En effet, les matériaux utilisés pour la géopolymérisation ne nécessitent pas de procédé de calcination contrairement à la fabrication du clinker pour le ciment de Portland. Dans une étude en 2007, Davidovits [28] (**Tableau 1-2**) compare l'énergie nécessaire pour fabriquer 1 tonne de ciment de Portland à celle nécessaire pour 1 tonne de liant géopolymère. En général, les coproduits, tels que les cendres volantes et le laitier de haut fourneau sont déjà activés chimiquement et n'ont pas besoin d'énergie de production. Par conséquent, seule la solution chimique d'activation est considérée dans l'énergie globale de production. En conséquence, l'énergie de production et les émissions de CO₂ pour les liants géopolymères sont bien en dessous de celles du ciment de Portland. Dans le cas le plus favorable, en ne prenant pas en compte la fabrication du laitier, Davidovits annonce une réduction de 80 % des émissions de CO₂ par rapport au ciment Portland et 70 % si l'on prend en compte la fabrication du laitier. Ce gain environnemental fait de la géopolymérisation un des concurrents actuels les plus sérieux vis-à-vis du ciment de Portland.

Tableau 1-2 : Besoins énergétiques et émissions de CO₂ pour 1 tonne de ciment Portland et 1 tonne de ciment GP traduit de Davidovits [28]

Besoin énergétique (MJ/tonne)	Calcination	Concassage	Silicate de sodium	Total	Réduction
Ciment de Portland	4270,00	430,00	0,00	4700,00	0
Ciment Géopolymère, pas de prise en compte de la production du laitier	1200,00	390,00	375,00	1965,00	59%
Ciment Géopolymère, prise en compte de la production du laitier	1950,00	390,00	375,00	2715,00	43%
Emissions CO₂ (tonne)					
Ciment de Portland	1,00	0,02	-	1,02	0
Ciment Géopolymère, pas de prise en compte de la production du laitier	0,14	0,02	0,05	0,21	80%
Ciment Géopolymère, prise en compte de la production du laitier	0,24	0,02	0,05	0,31	70%

Bien que la géopolymérisation fasse l'objet de recherches intensives depuis des décennies, sa commercialisation globale est encore très faible. Les dynamiques de recherches mondiales se sont plutôt concentrées sur la compréhension de ces nouveaux matériaux avant d'envisager leur mise en œuvre. Dès lors, de nombreuses limites persistent quant à la question de leur industrialisation à grande échelle.

Parmi ces limites, la forte dépendance des géopolymères avec la disponibilité des coproduits utilisés comme précurseurs questionne leur viabilité future à remplacer la production de ciment de Portland classique (OPC). Les recherches menées par Assi et al. [26], basées sur le marché mondial le plus contraint en termes de disponibilité, suggèrent que seulement 7 % de la production annuelle de béton OPC pourrait être remplacée par du béton géopolymère. Si la géopolymérisation se concentrait uniquement sur l'utilisation de ces ressources, la production mondiale actuelle de béton pourrait être remplacée pendant seulement 7,4 ans.

De plus, les coûts économiques des géopolymères, moteur actuel de la concurrence dans l'industrie des matériaux, sont souvent plus élevés que ceux de l'OPC. Les résultats de McLellan et al. [29] ont montré que le coût du béton géopolymère pouvait être de 7 à 39 % plus élevé que celui du béton OPC. Đaćić et al. [30] estiment un coût de production 7 % supérieur à celui du béton à base d'OPC. La **Figure 1-6** présente les coûts des bétons géopolymères estimés dans la littérature [30]. Les études comparant les prix des bétons OPC à ceux des bétons géopolymères dans leur pays observent effectivement des augmentations du prix d'environ 30%. Les différences de coûts sont expliquées par le recours à des matières premières souvent coûteuses comme le métakaolin et les coûts de transport liés à leur acquisition. Ainsi, la valorisation de déchets locaux permettrait de diminuer les coûts.

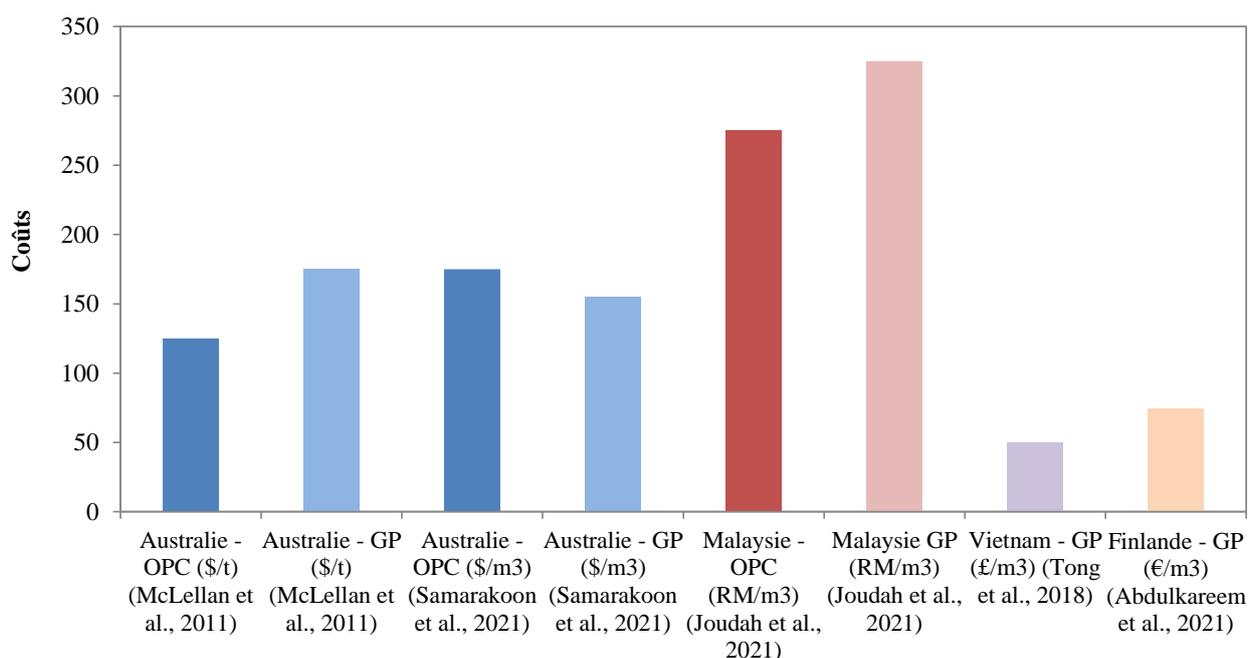


Figure 1-6 : Performance économique des géopolymères dans la littérature [30]

La géopolymérisation doit également justifier, pour chaque application, son gain environnemental. Le gain de 80% de CO₂ des procédés de géopolymérisation par rapport au ciment est de plus en plus remis en cause par les récentes analyses de cycle de vie (ACV). Turner et al. (**Figure 1-7**) ont réalisé une analyse de l'empreinte carbone pour comparer les émissions de CO₂ générées par l'ensemble des activités nécessaires à la fabrication d'un mètre cube de béton OPC et d'un béton géopolymère associant de la soude (NaOH) et son silicate associé (Na₂SiO₃). Les résultats conduisent à une réduction de l'empreinte carbone de seulement 9 % pour le béton géopolymère. D'autres études, comme celle réalisée par Robayo-Salazar et al. [31] a obtenu une réduction de CO₂ de 45 % en comparant les mêmes solutions, tandis que Bajpai et al. [32] ont obtenu une réduction de 35 à 37 %. Cette disparité des résultats se conjugue à la forte proportion d'études s'intéressant uniquement à l'impact sur le réchauffement climatique (kg.CO₂.eq) pour quantifier les émissions carbone des géopolymères [29], [31], [33]–[36]. Cependant, le véritable profil environnemental de ces matériaux s'étend bien au-delà et définira les réelles limites de cette technologie pour son développement dans une industrie de construction durable.

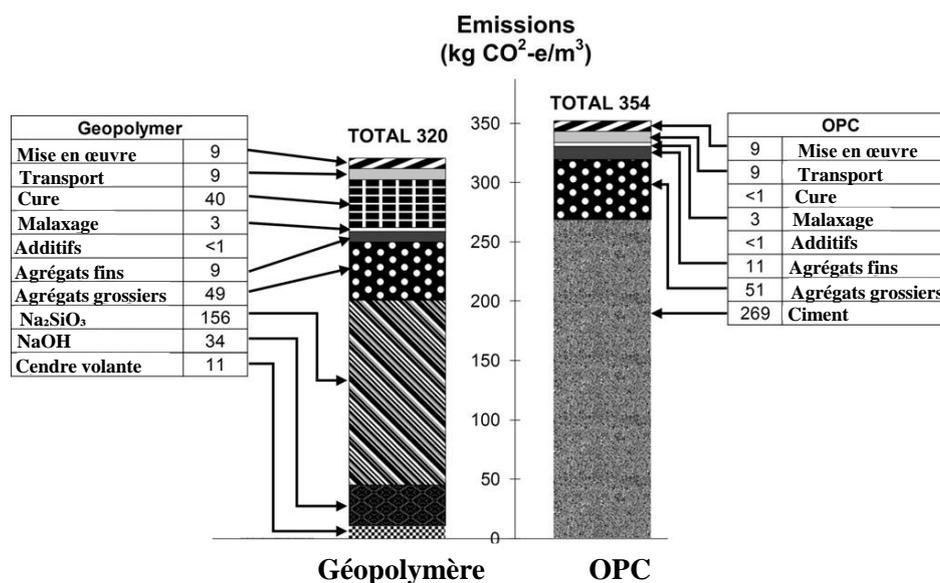


Figure 1-7 : Comparaison des émissions de CO₂ entre un béton géopolymérisé (Géopolymère) et un béton avec du ciment (OPC) traduit de Turner et al. [37]

Une solution courante proposée dans les études ACV pour résoudre les problématiques liées à la disponibilité des ressources, le coût de la géopolymérisation et l'amélioration des bilans ACV est la valorisation des déchets disponibles localement pour le développement de géopolymères. Dans le groupe des sources potentielles de matériaux, l'utilisation des sédiments de dragage apparaît comme une solution intéressante pour répondre aux problématiques de gestion des sédiments ainsi que pour créer une nouvelle ressource disponible pour la géopolymérisation.

4. Objectif de la thèse

En observant le contexte actuel de gestion des sédiments des différents Ports Français, la création d'une filière de valorisation des sédiments semble nécessaire. Il existe cependant différentes urgences pour les Ports. Par exemple pour les Ports de Bordeaux et de Bayonne, l'immersion en mer des sédiments satisfait les besoins actuels d'un point de vue économique et environnemental. Cependant, si la Loi Leroy restreint les seuils N1 et N2 d'immersion des sédiments, une partie des sédiments des deux ports, actuellement considérés comme inertes, pourraient devenir non immergeables. Pour assurer la pérennité de leurs opérations de dragage, ces deux Ports doivent réfléchir d'ores et déjà à la création d'une filière pérenne pour la gestion de leur sédiment. Tandis que pour les Ports d'Arcachon et de La Rochelle, l'urgence est actuelle. En effet, la mise à terre des sédiments d'Arcachon exige une évacuation tous les trois ans. Afin de respecter le régime ICPE, le Syndicat intercommunal des bassins d'Arcachon doit trouver des filières de valorisation de leurs sédiments. Il en existe actuellement une dans l'agriculture mais l'installation définitive d'une industrie valorisant les sédiments à proximité faciliterait leur gestion. De même, le Port de La Rochelle se doit de définir une voie de valorisation pour les sédiments extraits des chantiers d'aménagement.

C'est dans ce cadre que s'inscrit le projet ValoSed®. Le laboratoire I2M, en partenariat avec la région Nouvelle-Aquitaine et la Fédération Nationale des Travaux Publics (FNTP) tend à valoriser les sédiments dragués des ports de La Rochelle, de Bordeaux, des Bassins d'Arcachon et de Bayonne pour des applications des travaux publics à proximité des ports. C'est un projet inédit dans la région puisque c'est la première fois que des dynamiques régionales s'organisent pour le devenir de leurs sédiments. Cette valorisation est envisagée en utilisant les sédiments de dragage sans traitement chimique ni thermique en tant que précurseur de la géopolymérisation. L'objectif majeur est de valoriser la fraction fine des sédiments appelés « vase » dont les utilisations sans calcination préalable sont faibles. En plus de proposer une solution de valorisation inédite pour les vases de dragage, le projet répond en parallèle aux besoins des travaux publics de trouver de nouveaux matériaux écologiques pour réduire leur empreinte mais aussi, aux limites actuelles de la géopolymérisation afin d'améliorer les compréhensions autour de l'utilisation de déchets dans ces procédés et d'accélérer leur industrialisation à l'échelle régionale.

L'objectif central du projet est donc d'apporter une solution innovante et inédite dans la région Nouvelle-Aquitaine de valorisation des sédiments à travers la création d'une filière locale de liant géopolymère à base de sédiments de dragage non traités. Différents sujets seront étudiés comme les aspects mécaniques et durables de tels liants mais aussi la viabilité environnementale et économique de l'implémentation d'une telle industrie en Nouvelle-Aquitaine.

La géopolymérisation pourrait permettre, au domaine du génie-civil, de prendre un virage technologique vers le développement de liant bas carbone qui valoriserait des coproduits ou déchets aujourd'hui peu considérés. Si beaucoup d'études se sont concentrées sur l'utilisation de métakaolin ou de cendres volantes dans la géopolymérisation, les sédiments de dragage pourraient représenter une alternative future. L'utilisation de sédiments de dragage, dont la fraction fine et argileuse est problématique dans des matrices cimentaires dues à sa capacité à retenir les polluants et à absorber l'eau, peut devenir un réel atout dans la géopolymérisation.

À travers cette thèse, nous cherchons à questionner le caractère inerte des sédiments de dragage dans des matrices géopolymères. Dans le but de proposer une solution commune à la gestion des sédiments pour les Ports et à la problématique de l'impact des matériaux du génie civil, nous proposons de les utiliser sans traitement en combinaison de réactifs alcalins afin de développer des liants bas-carbones pour diverses applications du génie civil. La question qui se pose alors est la suivante :

Peut-on créer des liants géopolymères viables avec des sédiments de dragage non traités pour des applications dans les travaux publics ?

L'objectif premier de cette thèse est donc de répondre à une faille actuelle de la littérature, qui ne valorise pas les sédiments sans traitements ni sans coproduits dans les matrices géopolymères. Cette étude permettra de justifier du caractère inerte ou non des sédiments en combinaison avec des réactifs alcalins. Une compréhension mécanique et minéralogique sur de telles matrices sera apportée. De plus sera étudiée l'analyse de cycle de vie des liants développés afin de valider leur potentiel à devenir une ressource intéressante pour améliorer les gains carbone des géopolymères. Le fil conducteur de cette thèse sera donc l'étude du potentiel à développer, à grande échelle, selon des critères écologiques, économiques mais aussi techniques, des liants géopolymères à partir de sédiments non traités. Au regard des enjeux décrits ci-dessus, le manuscrit est construit autour de 7 chapitres.

La première partie, constituée par les **Chapitres 2, 3, 4** et **5**, traite de la formulation et de la caractérisation du liant géopolymère à partir des sédiments non traités.

Le **Chapitre 2** présente les méthodes d'échantillonnages et la caractérisation physico-chimique des sédiments récupérés dans chaque port partenaire du projet. L'objectif est d'analyser leur variabilité et de confirmer leur utilisation en tant que précurseur de la géopolymérisation au vu de leur propriété.

Le **Chapitre 3** présente la démarche de formulation adoptée afin de compenser l'absence de norme actuelle sur la formulation des géopolymères. Elle s'est basée sur des études expérimentales et statistiques dans le but d'observer l'évolution de la résistance mécanique des sédiments non traités au sein de matrice géopolymère selon plusieurs paramètres.

Suite à la définition des formulations, le **Chapitre 4** s'intéresse aux cinétiques au jeune âge et à l'état durci des liants formulés afin de comprendre les phénomènes en jeu lors de la géopolymérisation des sédiments.

Le **Chapitre 5** est dédié à l'étude de la durabilité des liants qui représente une première étape dans la validation de leur viabilité. Dans cet objectif, des essais de retrait ainsi que de résistance face à différentes expositions agressives (eau de mer, attaque sulfatique, efflorescence) ont été réalisés.

La deuxième partie, constituée par les **Chapitres 6 et 7**, vise à questionner la viabilité d'une mise en œuvre réelle des liants développés en première partie.

Le **Chapitre 6** détermine à partir d'une Analyse de Cycle de vie (ACV), le coût environnemental des liants selon plusieurs catégories d'impacts. L'aspect économique sera aussi questionné.

Enfin, le **Chapitre 7** apporte de premières perspectives quant à l'utilisation des sédiments pour deux applications des travaux publics : un coulis de comblement et un béton compacté routier. L'organigramme **Figure 1-8** résume la structure de la thèse.

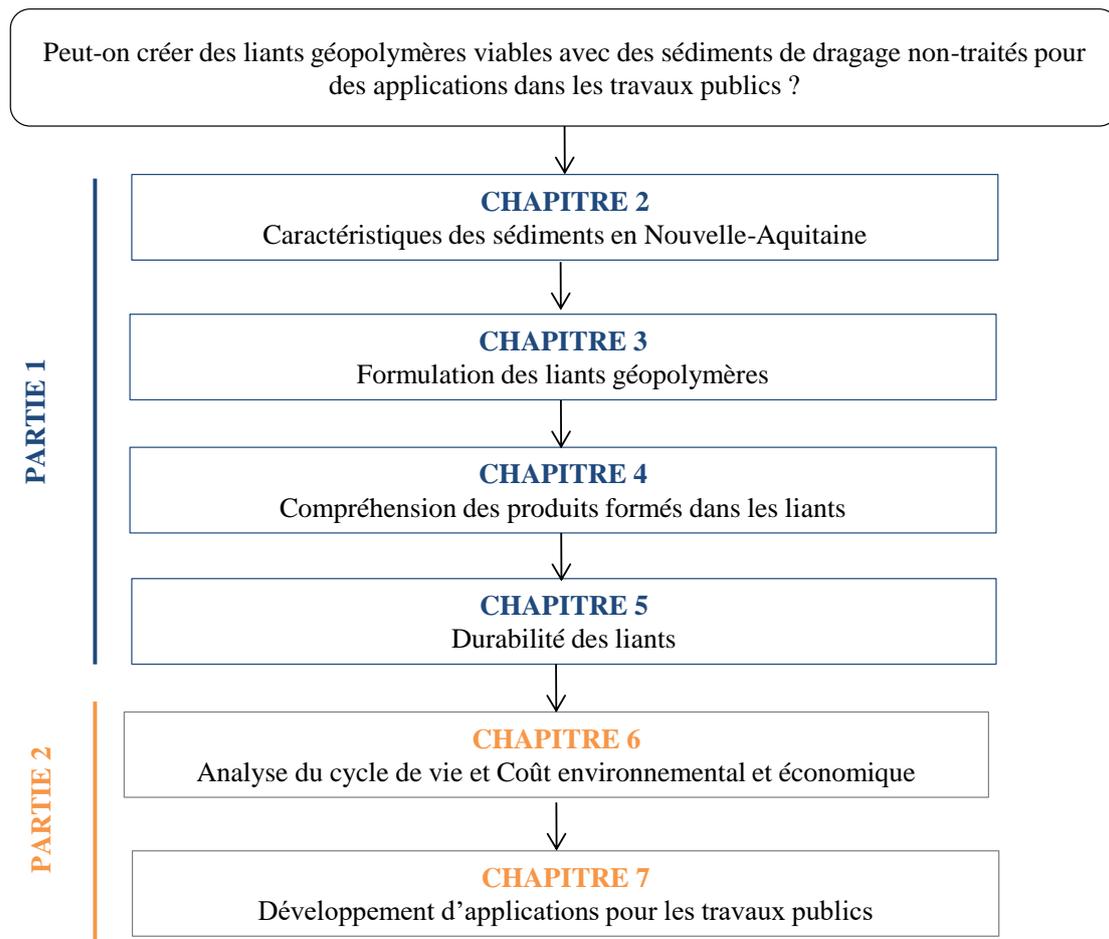


Figure 1-8 : Organisation du manuscrit de thèse

PARTIE 1

Développement des liants

2. Sédiments en Nouvelle-Aquitaine : dragage, caractérisation physico-chimique et variabilité

Que ce soit la Loi Leroy ou la nécessité de gérer des sédiments présentement déposés à terre, les ports de La Rochelle, de Bordeaux, des Bassin d'Arcachon et de Bayonne vont devoir trouver des solutions pérennes pour la gestion de leur sédiment. Le projet ValoSed[®] propose donc de valoriser les sédiments des ports pour la fabrication de liants géopolymères à proximité et pour des chantiers de travaux publics. Dans cet objectif, le **Chapitre 2**, présente les caractéristiques des sédiments de dragage échantillonnés dans quatre ports en Nouvelle-Aquitaine. La **Section 1** présente les méthodes d'échantillonnage appliquées dans chaque port et la méthode choisie pour diminuer les teneurs en eau des sédiments. Par la suite, la caractérisation physique et chimique des treize sédiments a été analysée **Section 2**. Au vu des propriétés des sédiments, la **Section 3** questionnera leur viabilité à être utilisé comme précurseur de la géopolymérisation au regard de leurs propriétés physico-chimiques.

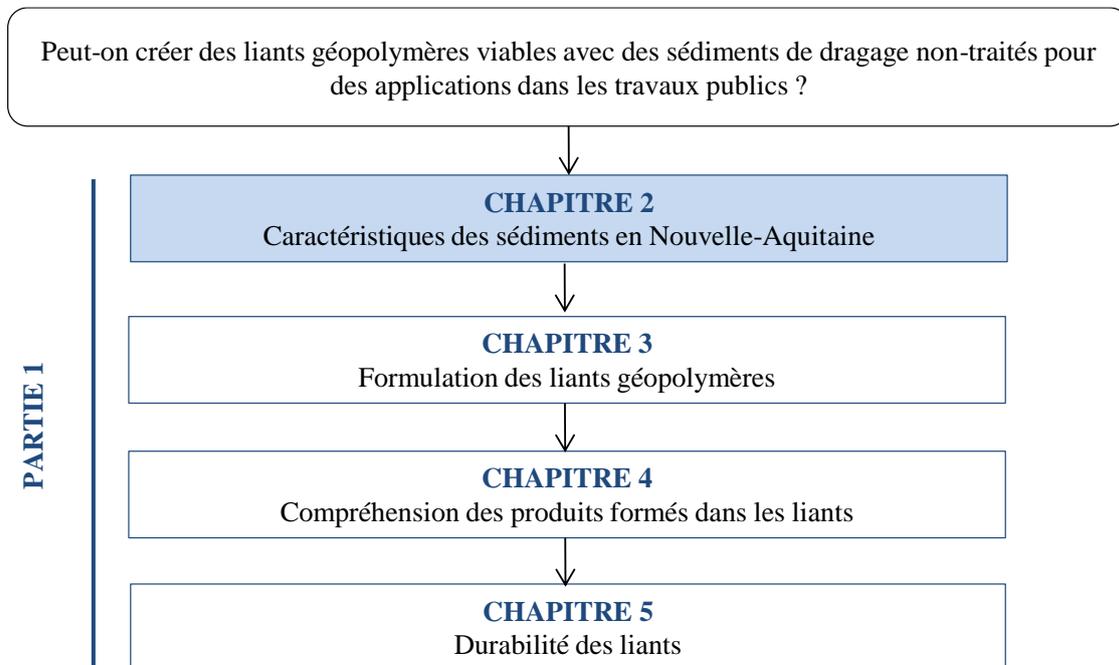


Figure 2-1 : Organisation du manuscrit de thèse

1. Méthodes d'échantillonnage des sédiments

L'objectif de la thèse est de travailler avec des sédiments de dragage n'ayant subi ni traitement thermique ni traitement chimique. Pour ce faire, les sédiments ont été récupérés lors des campagnes de dragage des Ports présentées **Figure 2-2**. Les sédiments ont été récupérés à La Rochelle, avec le Port Maritime de la Rochelle, à Bordeaux, avec le Grand Port Maritime de Bordeaux, dans différents ports situés autour du Bassin d'Arcachon, avec le Syndicat intercommunal des Bassins d'Arcachon (SIBA) et à Bayonne avec le Port de Bayonne.

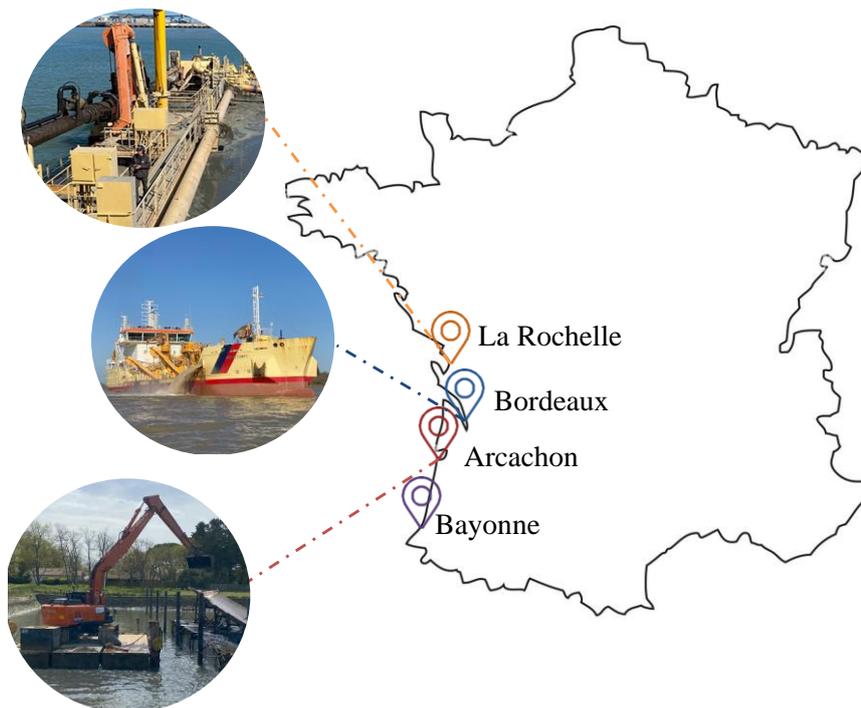


Figure 2-2 : Distribution géographique de la campagne de dragage globale

Selon les différents Ports, la démarche d'échantillonnage a différé en fonction des méthodes de dragage et des choix des Ports quant à la gestion de leurs sédiments. Le Grand Port Maritime de Bordeaux, de La Rochelle et de Bayonne favorise une gestion par immersion en mer. Tandis que les sédiments des Ports du Bassin d'Arcachon sont majoritairement gérés à terre pour des raisons politiques et sociales. Les campagnes de dragage ainsi que les méthodes d'échantillonnages pour chaque Port sont décrites ci-dessous.

- Port Maritime de La Rochelle (LR)

Les opérations de dragage à La Rochelle se font tout au long de l'année au niveau du Port de plaisance et du chenal associé. Annuellement, les volumes de dragage à la Rochelle sont d'environ 270 000 m³ et sont immergés en mer dans leur totalité. Cependant, pour faire face à l'augmentation attendue du trafic, le Port a prévu la création de trois nouveaux terminaux sur les sites du Chef de Baie, de l'Anse Saint-Marc et de La Repentie dans le cadre du projet « Port horizon 2025 ». Des dragages importants

sont actuellement réalisés pour adapter les profondeurs des chenaux d'accès et des bassins du site portuaire et assurer l'accès et la sécurité des futurs navires fréquentant le site portuaire. Il est estimé que l'approfondissement des accès nautiques nécessite un volume à draguer de 1 250 000 m³ de sédiments. Les travaux et opérations de dragage ainsi que leur localisation sont présentés en **Figure 2-3**. Le marqueur orange représente le lieu de récupération des sédiments pour l'étude.

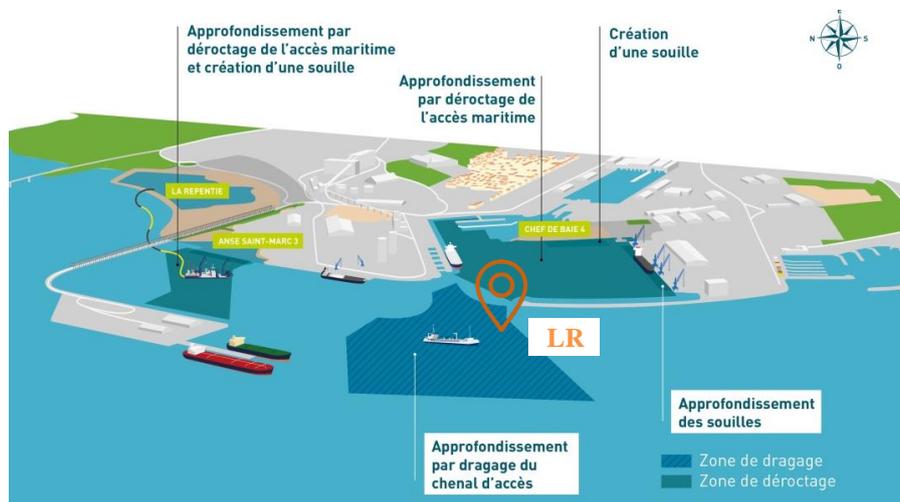


Figure 2-3 : Amélioration des accès maritimes conformément au projet « Port horizon 2025 »

L'échantillonnage des sédiments pour le projet ValoSed[®] s'est réalisé dans le cadre des opérations de suivis de la qualité environnementale des sédiments à draguer au niveau du chenal d'accès du site du chef de baie. Les sédiments (LR) ont été récupérés directement lors des opérations de dragage réalisées grâce à la drague aspiratrice en marche Cap D'Aunis. Le dragage dit « hydraulique » ou à « aspiration » consiste à un dragage par succion à l'aide d'une pompe centrifuge à haut débit. Un mélange d'eau et de sédiments est aspiré par des pompes centrifuges au travers d'un long tube (élinde) muni d'un embout (bec d'élinde). La mixture est refoulée, selon les dragues, dans un puits, dans un chaland ou dans des conduites allant vers une zone de dépôt [38]. Les sédiments LR ont été récupérés à l'aide d'un seau directement dans le puits de la drague pendant l'opération d'aspiration des sédiments (**Figure 2-4**). Une fois récupérés les sédiments ont été conservés dans des fûts de 60L.



Figure 2-4 : Drague Cap D'Aunis (à gauche) et apparence visuelle des sédiments (à droite)

- *Grand Port Maritime de Bordeaux (PAU, BGR, BA, AV₁, AV₂)*

Le Grand Port Maritime de Bordeaux effectue des dragages annuels le long de l'estuaire de la Garonne mesurant 130km de long. Il a été estimé que sur la période de 2000-2013, le dragage d'entretien représentait un volume annuel moyen de 8,7 millions de m³. Les volumes dragués se concentrent sur six stations : Saint-Julien-Pauillac, Goulée, By, Richard, Bellerive et Bassens. En concertation avec le Port, il a été choisi pour le projet de se concentrer davantage sur les passes de Saint-Julien - Pauillac (PAU), de By - By-Goulée-Richard (BGR), de Bellerive - Bassens (BA) et en passe Aval à l'Ouest (AV₁ et AV₂) de l'estuaire étant les zones où le dragage est le plus volumineux. Des prélèvements ont été effectués dans l'ensemble des sites présentés en bleu et en jaune dans la **Figure 2-5**. À Bordeaux les sédiments sont tous immergés en mer. Cette gestion est utilisée depuis longtemps par le port puisque les zones d'immersions des sédiments ont été définies en 1979 et sont actuellement au nombre de 18.

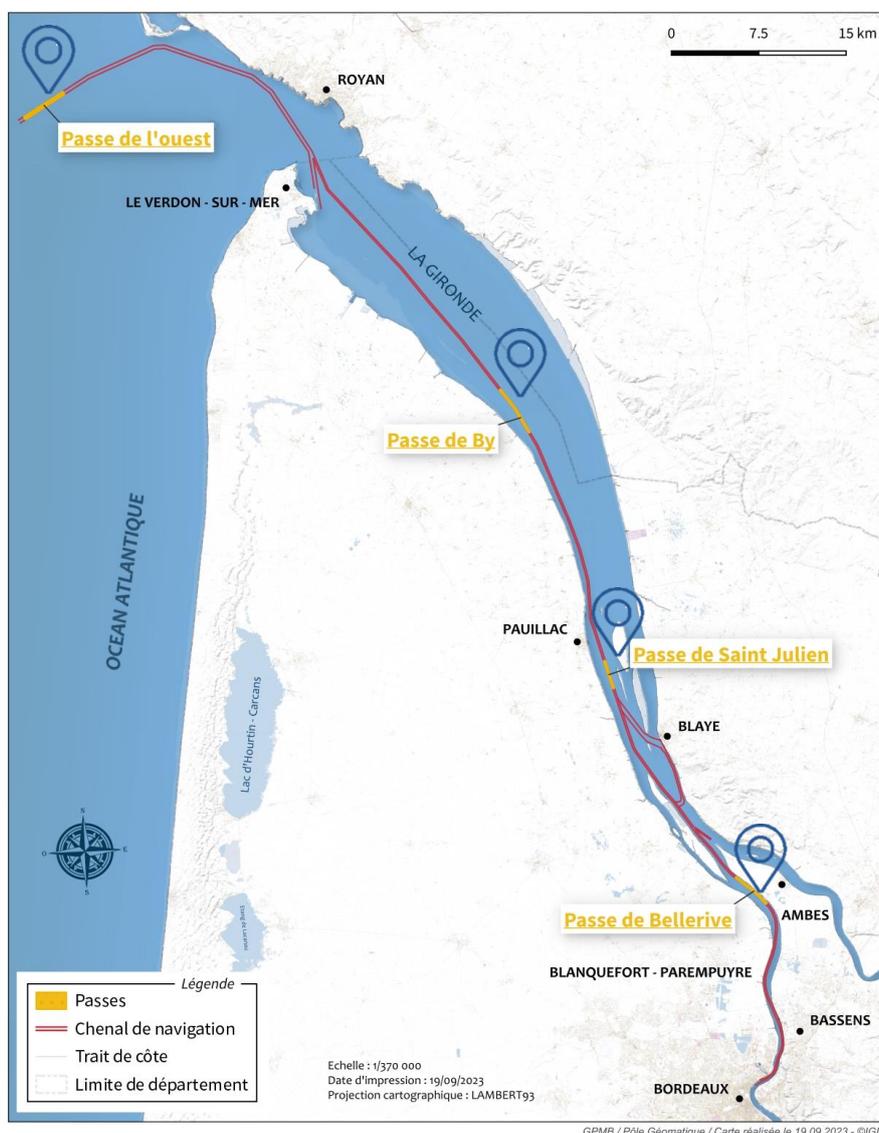


Figure 2-5 : Carte des échantillonnages sur l'estuaire de la Garonne, Bordeaux

Comme pour La Rochelle, les sédiments ont été récupérés directement lors des opérations de dragage. Le dragage est réalisé grâce à un tuyau d'aspiration placé le long de l'Anita Conti, la drague aspiratrice utilisée pour les opérations de dragage à Bordeaux. Le sédiment dragué remonte par la suite dans le puits de la drague d'une capacité de 3000 m³ avant déchargement par clapet dans les zones d'immersions. Les prélèvements ont été effectués à plusieurs endroits dans le puits de la drague à l'aide de seau afin de remplir des fûts hermétiques. La **Figure 2-6** détaille les étapes de prélèvements.



Figure 2-6 : Étapes d'échantillonnages pour les sédiments de Bordeaux

Étant donné l'ampleur de la zone à draguer et le volume important de matériau dragué annuellement (10 millions de m³), l'évolution des propriétés physico-chimiques des sédiments de Bordeaux en fonction des années a été analysée.

Depuis 1999 [9], [39], des études mettent en avant la présence d'une hétérogénéité du faciès sédimentaire dans l'estuaire de la Garonne. En effet, en amont de l'estuaire, dans le secteur Nord, le fond est constitué de dépôts grossiers, de graviers et de sables fluviaux. Depuis la zone des îles jusqu'en aval de l'estuaire, appelé secteur intermédiaire, le fond est majoritairement constitué de vases à l'exception de quelques bancs de sable développés près de la rive gauche. Dans le secteur sud, les sédiments sont majoritairement vaseux. Une étude comparative de l'évolution de la nature des sédiments de l'estuaire entre 1969 et 1999 mène à la conclusion qu'il n'y a pas de changement significatif dans la texture et la distribution des sédiments. Une étude menée par Ali Boustany [40] concernant les caractéristiques des sédiments de l'estuaire de 2011 à 2018 montre que ces observations sont toujours valables. Issues de son rapport, les moyennes des teneurs en métaux lourds et des pourcentages de vase des sédiments de l'estuaire (fraction inférieure à 63 µm) sont présentées **Figure 2-7** et **Figure 2-8**.

Sur la période de 2011 à 2018, les distributions moyennes sont homogènes et varient faiblement en fonction des années. Seul un dépassement en Cadmium est observé entre 2011 et 2012 sûrement liés à une augmentation de l'activité industrielle exceptionnelle. En général, les dépassements des seuils N1, comme défini par l'arrêté ministériel du 9 août 2006 [12] et l'arrêté du 23 décembre 2009 [13], sont exceptionnels et les quantités de contaminants ne dépassent pas les seuils définis. Cette tendance n'évolue pas durant la période d'étude et on observe une distribution homogène des paramètres.

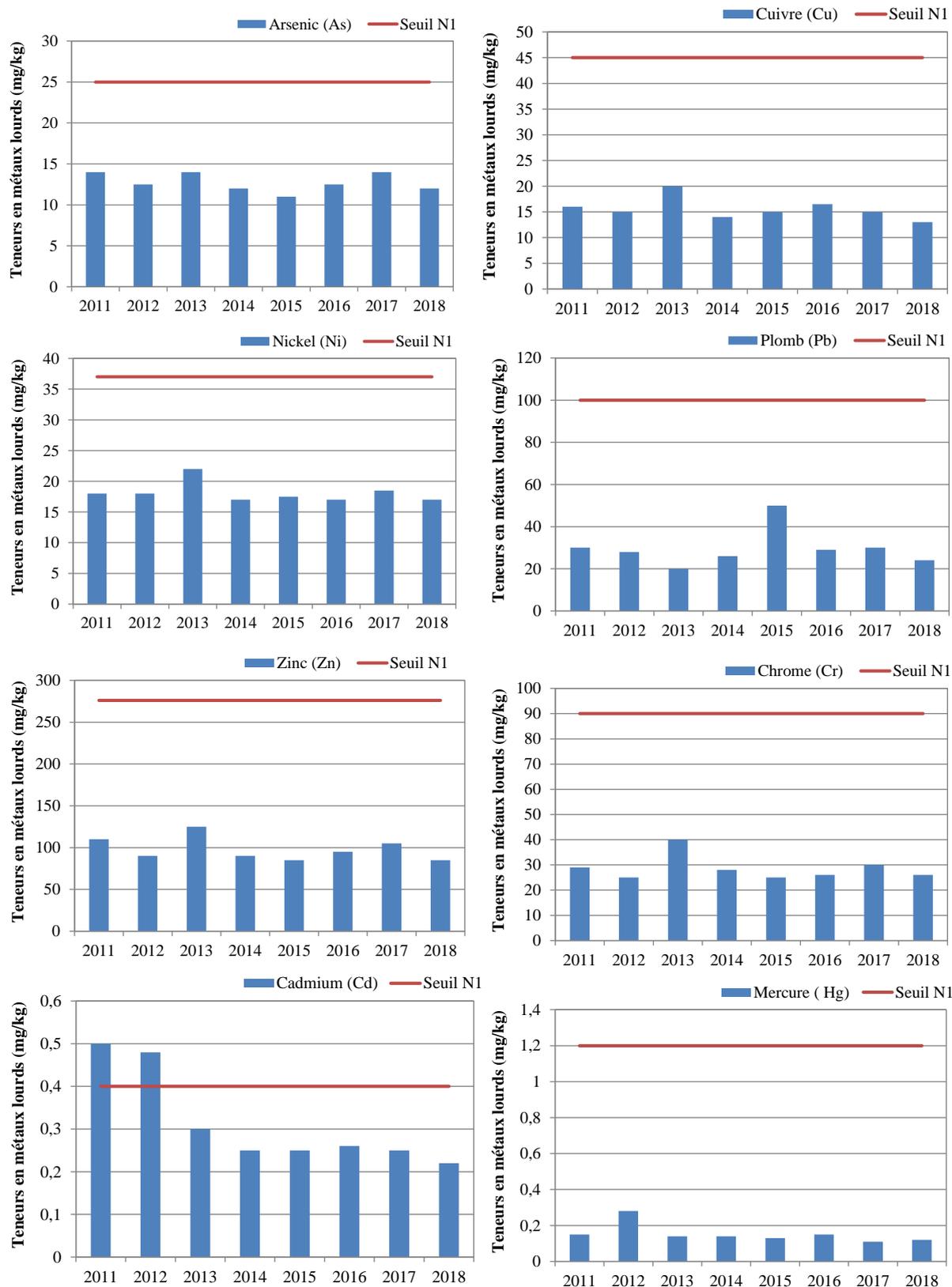


Figure 2-7 : Distribution moyenne des teneurs en métaux lourds des sédiments de Bordeaux de 2011 à 2018

Concernant la granulométrie, les rapports d'étude de 1969 à 2018 [9], [39] confirment une distribution granulométrique homogène des sédiments dans le temps. Les distributions de la fraction

inférieure à 63 μm (**Figure 2-8**) proposés dans l'étude d'Ali Boustany [40], confirment que l'estuaire de la Garonne est majoritairement composé de fraction vaseuse.

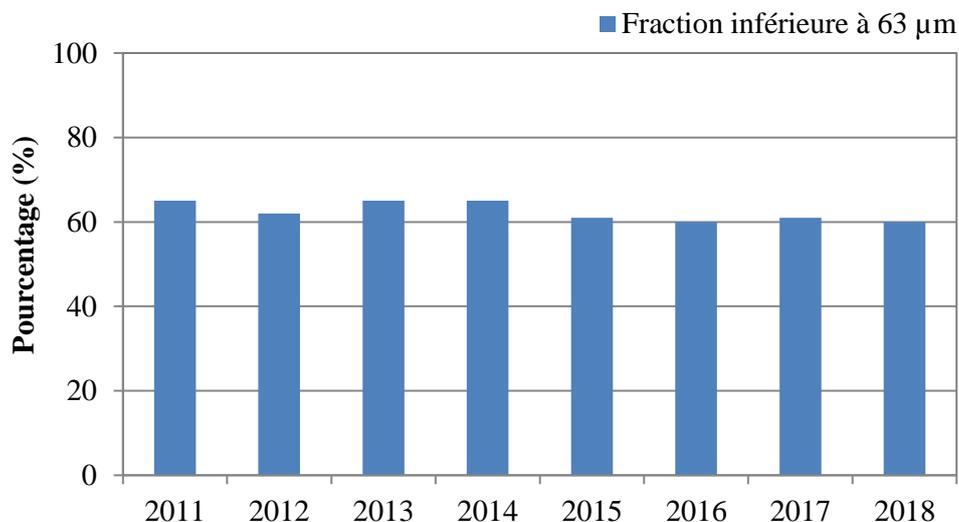


Figure 2-8 : Moyenne de la fraction inférieure à 63 μm des sédiments de Bordeaux de 2011 à 2018

- Ports des Bassin d'Arcachon (AUD, QUIN, TIT, LETEI)

Afin de maintenir les niveaux d'eau nécessaires aux usagers et sécuriser les voies navigables, le SIBA dirige de nombreuses opérations de dragage sur les différents Ports présents sur le Bassin d'Arcachon. Les matériaux extraits de ces opérations sont ramenés à terre, choix plébiscité par les élus et la société civile locale. Des bassins de décantation et/ou de stockage, classés ICPE, situés autour du Bassin et idéalement à proximité des ports, réceptionnent les sédiments qui doivent être évacués dans un délai de 3 ans maximum et avant toute nouvelle opération de dragage. Les différents Ports gérés par le SIBA sont indiqués en rouge sur la **Figure 2-9**.

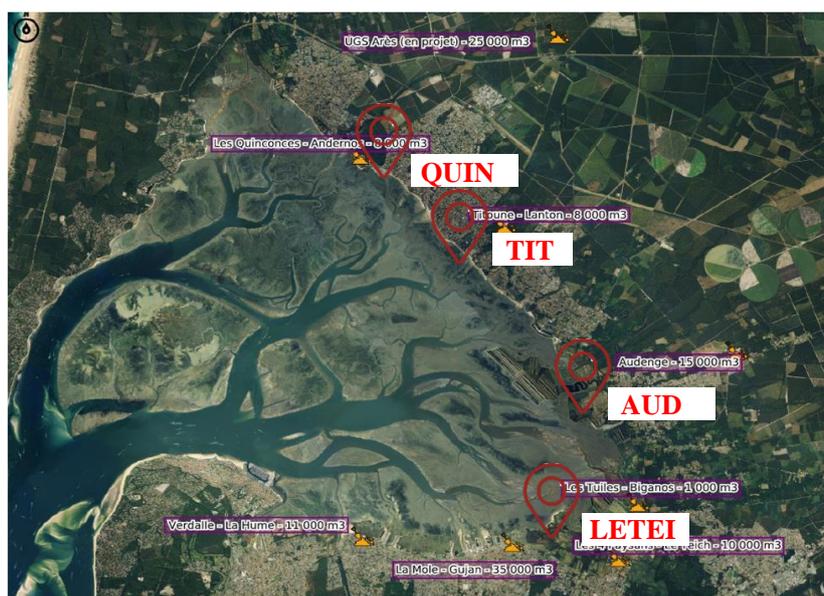


Figure 2-9 : Localisation des unités de gestion à terre du SIBA

Le SIBA organise les campagnes de dragage selon les besoins des Ports. En moyenne, 100 000 m³ de sédiments sont dragués annuellement sur le bassin d'Arcachon. Les sédiments utilisés dans cette étude ont été prélevés dans quatre unités de gestion différentes situées à Audenge (AUD), Quinconce (QUIN), Titoune (TIT) et LeTeich (LETEI). Ils proviennent des campagnes de dragage différentes et ont été dragués soit par dragage hydraulique, où les matériaux dragués sont stockés directement dans les bassins à l'aide d'un réseau connecté à la drague allant jusqu'au bassin, ou par dragage mécanique avec une pelle. Le dragage mécanique, consiste à creuser les fonds à l'aide de bennes ou de godets. On obtient un rendement inférieur au dragage hydraulique mais certains travaux inaccessibles aux dragues hydrauliques peuvent être réalisés mécaniquement. Une fois stockés et après 1 à 3 ans de stockage, les sédiments ont été récupérés manuellement à l'aide d'une tarière et d'une pelle sur plusieurs endroits pour chaque unité de gestion puis ont été stockés dans des fûts hermétiques de 60L. Les différents endroits de prélèvements ainsi que les méthodes sont présentés en **Figure 2-10**.



Figure 2-10 : Photos des zones de stockage des sédiments sur le Bassin d'Arcachon

- *Port Maritime de Bayonne (BY₁, BY₂, BY₃)*

Dû à la situation géographique du Port de Bayonne, un dragage régulier est nécessaire pour garantir son accès. Malgré l'endiguement réalisé dans les années 80, l'ensablement de son estuaire crée un conflit de masses d'eau connu sous le nom de « barre de l'Adour », qui rend délicat l'accès au port de

Bayonne. Le Port de Bayonne organise annuellement deux campagnes : une campagne de printemps de mi-mars à mi-avril représentant un volume de 400 000 m³ et une campagne d'automne de mi-octobre à mi-novembre représentant un volume de 132 000 m³. La plupart des sédiments dragués à Bayonne sont sableux et sont réutilisés pour l'entretien des plages. Le reste des sédiments est immergé en mer.

Pour l'étude, l'échantillonnage a été réalisé lors de la campagne de printemps sur le poste St Bernard par dragage mécanique et hydraulique à différents points de l'estuaire indiqués en violet sur la **Figure 2-11**. Cette zone a été choisie puisque c'est celle qui est majoritairement draguée par le Port et qui est donc la plus représentative. Les sédiments les plus proches du quai Saint Bernard sont majoritairement vaseux tandis que les sédiments au centre de la zone sont majoritairement sableux. Le but de l'étude étant de valoriser les sédiments fins, seuls les prélèvements 1.1 (BY₁), 2.1 (BY₂) et 3.1 (BY₃) ont été caractérisés. Les sédiments étant proches du quai, ils ont été récupérés par dragage mécanique avec une pelle puisque l'intervention sur la drague hydraulique était impossible. Comme les sédiments de La Rochelle et Bordeaux, une fois dragués, les sédiments ont été placés dans des fûts hermétiques de 60L.

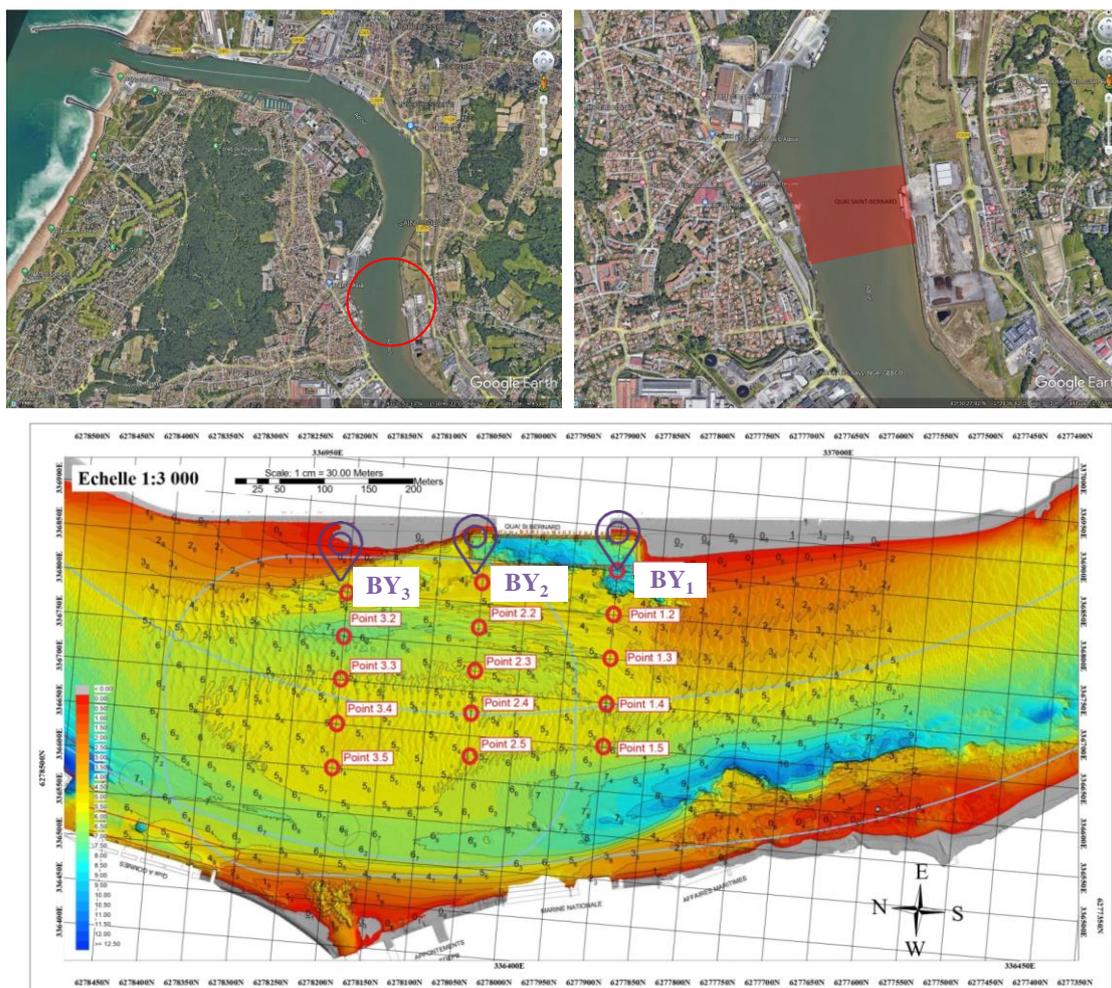


Figure 2-11 : Repérage des prélèvements effectués à Saint Bernard dans le Port de Bayonne

2. Caractérisation physico-chimique des sédiments

Pour les campagnes d'échantillonnages effectuées dans les Ports de La Rochelle, de Bordeaux et de Bayonne, la récupération des sédiments directement dans le puits de la drague induisait de récupérer aussi les eaux de surface. Les sédiments présentent des teneurs en eau très importantes. Or, un des principaux verrous de la valorisation des sédiments de dragage est leur teneur en eau très élevée (150% à 200%) les rendant difficilement transportables et utilisables sans traitement préalable. La teneur en eau définit l'état hydrique du matériau. Elle est désignée par w et est exprimée en % selon l'équation suivante :

$$w[\%] = \frac{\text{Masse d'eau}}{\text{Masse sèche}} \times 100$$

La **Figure 2-12** présente les teneurs en eau mesurées pour les sédiments de l'étude. Les mesures ont été réalisées selon la norme NF P 94-050 [37] avec un séchage à l'étuve à une température de 40 °C jusqu'à évaporation complète de l'eau (environ 1 semaine). Cette température permet d'éviter de modifier la structure des sédiments, en particulier celle de la matière organique et de causer une perte de l'eau liée [42].

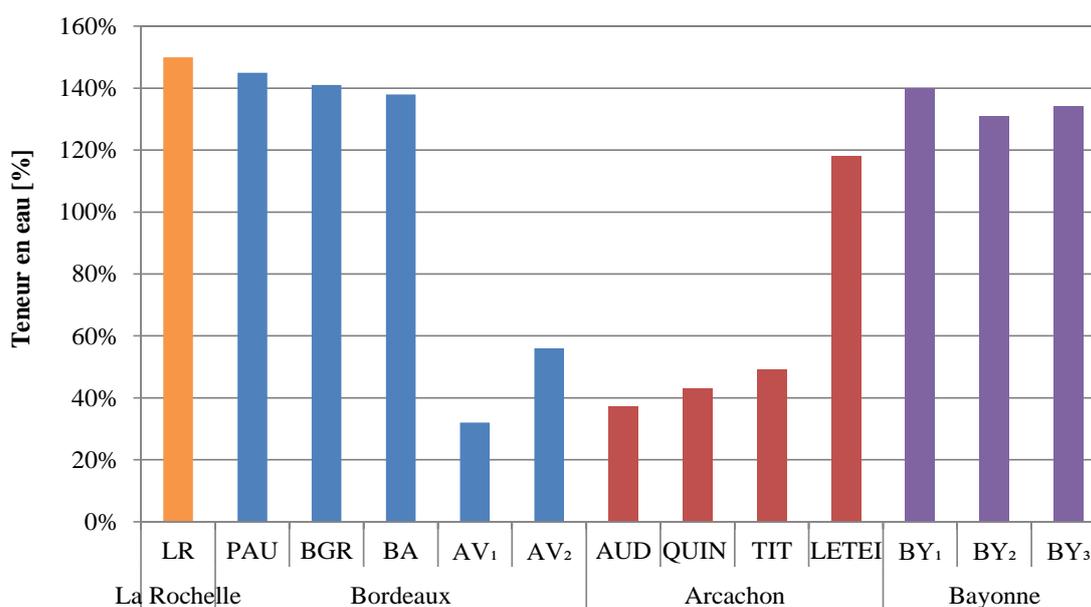


Figure 2-12 : Teneur en eau des sédiments de l'étude

Face à ces teneurs en eau élevées, une étape préalable de séchage est nécessaire avant de caractériser et de valoriser les sédiments dans des matrices géopolymères. Pour l'étude, le séchage naturel des sédiments a été priorisé. C'est une méthode de déshydratation qui permet de réduire la quantité d'eau des sédiments grâce à l'évaporation atmosphérique et au drainage provoqué par des matériaux drainants. Du fait que cette technique utilise l'énergie solaire pour évaporer l'eau et la force de gravité pour évacuer l'eau par drainage, elle est considérée comme la méthode de déshydratation la plus économique et acceptable du point de vue environnemental. Ainsi, une fois amenés au

laboratoire, les sédiments de chaque site ont été tamisés à 2 mm pour enlever les débris organiques puis ont été disposés dans des bacs afin de diminuer leur teneur en eau. Inspirée du dispositif de Damidot et al. [43], les sédiments sont disposés dans un bac avec une couche de géotextile posée sur des matériaux drainants pour préserver les particules très fines de la fuite. En moyenne, le temps de séchage nécessaire pour atteindre 30% de teneur en eau variait entre 1 à 3 mois selon les conditions climatiques. Le dispositif est présenté en **Figure 2-13**.

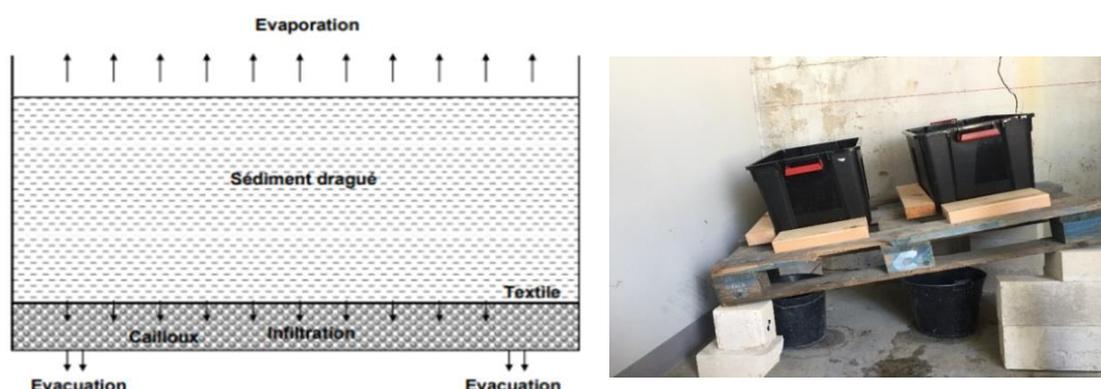


Figure 2-13 : Schéma du dispositif de séchage des sédiments (à gauche) et photo du système au laboratoire (à droite)

Une fois séchés, les sédiments ont été caractérisés. Les résultats de caractérisation des sédiments ont été obtenus selon plusieurs sources (**Tableau 2-1**). Dans le cadre d'un suivi environnemental de leurs sédiments, les campagnes d'échantillonnages réalisées avec les Ports ont été accompagnées d'une caractérisation physique et environnementale. Ces caractérisations ont été transmises puis complétées par la suite au laboratoire. Des caractérisations minéralogiques et chimiques ont été réalisées avec l'aide de la plateforme Placamat pour l'analyse chimique des éléments majeurs par microscopie électronique à balayage (MEB) et par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) et l'ICMCB pour la minéralogie par diffraction des rayons X (DRX).

Tableau 2-1 : Récapitulatif des essais et des sources pour la caractérisation des sédiments

Caractérisation	Essai	
Physique	Analyse Granulométrique	i
	Surface Spécifique	i
	Masse volumique	ii
	Limites d'Atterberg	ii
	Argilosité	ii
	Teneur en matière organique	i
Chimique Minéralogique	Analyse chimique des éléments majeurs (EDS)	ii + iii
	Minéralogie (DRX)	ii + iv
Environnemental	Teneur en métaux lourds	i

i = Port associé au sédiment ii = Laboratoire I2M iii = Placamat iv = ICMCB

2.1. Caractérisation physique des sédiments

2.1.1. Granulométrie

La méthode par granulométrie laser, définie par la norme NF ISO 13320-1 [39], a été utilisée afin d'identifier la taille des particules constituant les sédiments échantillonnés. La granulométrie au laser repose sur la diffraction d'un faisceau laser par des particules en suspension dans un liquide et permet d'explorer une large gamme de particules. Le granulomètre utilisé est un Malvern Mastersizer 2000 et permet l'étude d'une gamme allant de 0,02 à 2 000 μm . Les résultats obtenus sont issus du bureau d'étude, Eurofins, en charge de réaliser les analyses des sédiments pour les différents Ports. La **Tableau 2-2** présente la répartition granulométrique en pourcentage des phases constitutives des sédiments. La **Figure 2-14** présente les courbes obtenues pour chaque sédiment de l'étude.

Tableau 2-2 : Données granulométriques des sédiments

	LR	PAU	BGR	BA	AVA ₁	AVA ₂	AUD	QUIN	TIT	LETEI	BY ₁	BY ₂	BY ₃
Fraction argileuse < à 2 μm (%)	5,0	4,5	7,6	4,1	0,0	0,0	1,1	2,2	8,2	1,4	4,4	4,8	5,0
Fraction limoneuse de 2 à 63 μm (%)	54,0	71,0	77,9	70,5	1,8	0,0	63,1	86,7	83,1	65,8	62,1	69,4	69,5
Fraction sableuse > 63 μm (%)	41,0	24,5	14,5	25,4	98,2	100,0	35,8	11,1	8,7	32,8	33,5	25,8	25,6

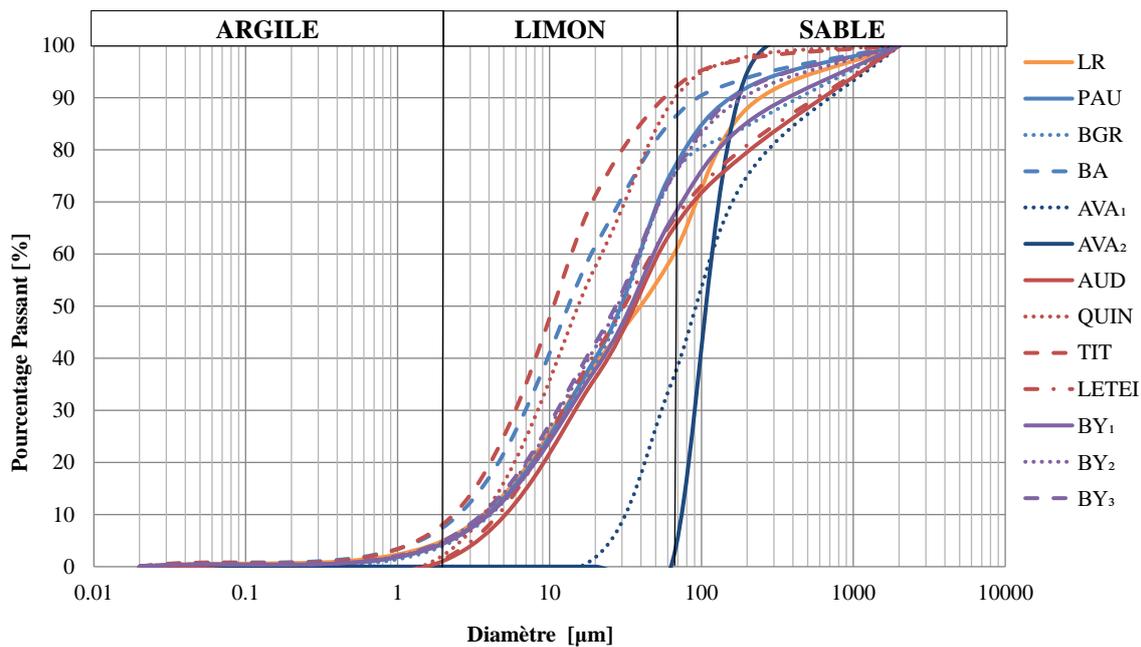


Figure 2-14 : Distribution granulométrique des sédiments de l'étude

Les sédiments de dragage étudiés présentent des compositions similaires avec une proportion de fractions limoneuses importantes, entre 54% et 87%, suivi d'une fraction sableuse, entre 9% et 41% et finalement d'une faible fraction argileuse autour de 1% à 8%. Les sédiments de Bayonne, malgré des lieux de dragage différents, ont une distribution granulométrique très proche. De même pour les sédiments de Bordeaux en aval de l'estuaire. L'estuaire de la Gironde est majoritairement composé de deux fractions granulométriques distinctes : des sédiments à forte tendance sableuse en amont de

l'estuaire (AVA₁ et AVA₂) et des sédiments limoneux vaseux en aval. Excepté pour les sédiments AVA₁ et AVA₂, le diamètre moyen d_{50} est inférieur à 40 μm . Le sédiment le plus fin de l'ensemble étudié est le sédiment TIT avec la fraction argileuse la plus élevée (8,2%). Le sédiment limoneux le plus grossier est le sédiment d'AUD.

2.1.2. Masse volumique et surface spécifique

La masse volumique a été mesurée par les Ports lors du dragage des sédiments selon la norme NF EN ISO 17892-3 [45]. Elle a été réalisée sur les sédiments bruts et est donc liée à la teneur en eau qui peut être variable d'un endroit à l'autre. Les surfaces spécifiques ont été mesurées selon la théorie de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [46] en utilisant l'adsorption de l'azote gazeux. Ces données ont été transmises par les Ports.

Les masses volumiques mesurées (**Figure 2-15**) révèlent la différence de propriétés physiques entre les sédiments.

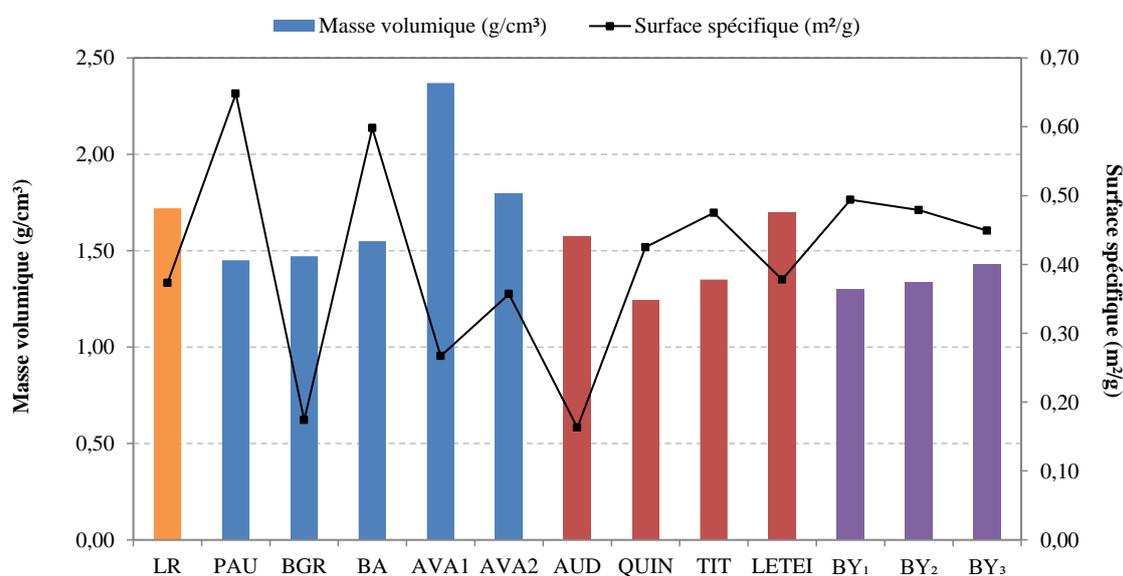


Figure 2-15 : Masse volumique et surface spécifique des sédiments de l'étude

Les valeurs de masses volumiques sont corrélées avec le pourcentage de sable contenu dans les sédiments mais aussi avec la teneur en eau et la teneur en matière organique. Les résultats de surfaces spécifiques sont faibles par rapport à ce que l'on peut trouver dans la littérature. En effet, les résultats présentés représentent la quantité de gaz adsorbé nécessaire pour couvrir complètement la surface des sédiments (surface spécifique géométrique) et non la surface réelle qui est souvent présentée dans les articles. En accord avec la littérature, l'augmentation des surfaces témoigne du pourcentage plus élevé en argile du sédiment [43].

2.1.3. Limites d'Atterberg

Pour les sédiments fins ($d_{50} < 40 \mu\text{m}$), la détermination des limites d'Atterberg a été réalisée au laboratoire pour connaître les teneurs en eau correspondantes à leur changement d'état. Lorsque la teneur en eau augmente, le sol passe graduellement d'un matériau fragile à un matériau plastique, puis à un liquide visqueux, ce qui influence le comportement mécanique du sol. Ainsi, les limites d'Atterberg correspondent à la limite de liquidité, la limite de plasticité et l'indice de plasticité. Les mesures ont été réalisées selon la norme NF EN ISO 17892-1 [47]. La limite de liquidité est déterminée à l'aide de la méthode de Casagrande qui consiste à déterminer la relation entre le nombre de chocs imposés à une coupelle et sa teneur en eau. La limite de plasticité est déterminée par la méthode du rouleau. Chaque essai a été répété trois fois. À partir de la connaissance des limites d'Atterberg des sédiments, des classifications peuvent être réalisées. Pour classifier les sols fins, on utilise le diagramme de Casagrande qui représente la limite de liquidité en abscisse et l'indice de plasticité en ordonnée. Le diagramme est présenté en **Figure 2-16**.

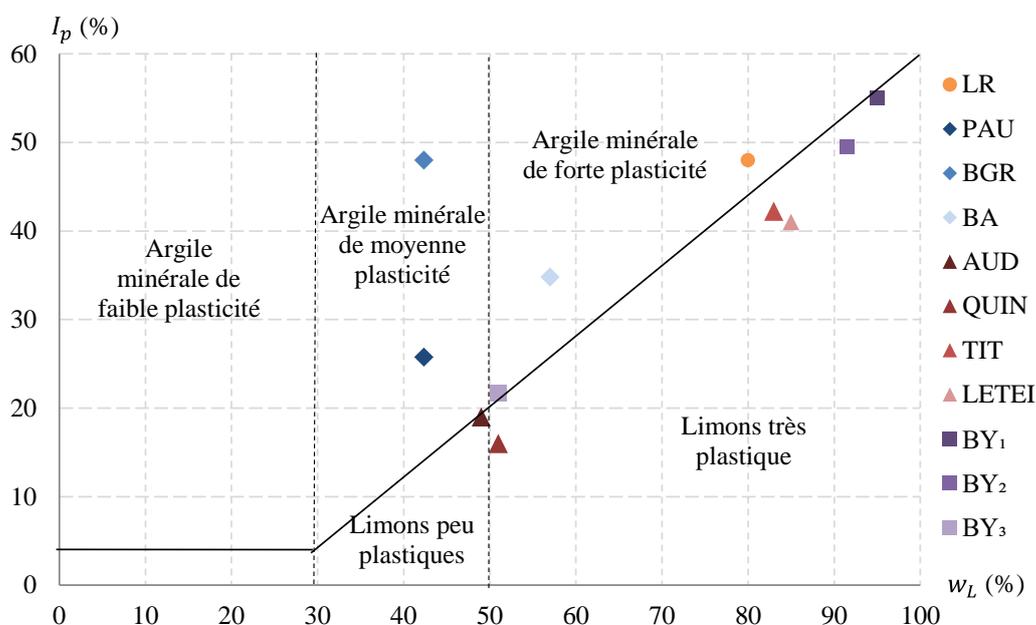


Figure 2-16 : Classification des sols fins : Diagramme de plasticité (selon L.C.P.C)

La classification de Casagrande définit les sédiments comme majoritairement limoneux et très plastiques. Le sédiment AUD diffère avec une classification limoneuse et peu plastique due à sa teneur importante en sable (36%). Les sédiments de Bordeaux (PAU et BGR) quant à eux se situent dans la catégorie Argile minérale de moyenne plasticité.

Cette classification met en avant les différentes classifications de sédiments qui varient en fonction de leur granulométrie, de leur teneur en matière organique et de leur interaction avec l'eau. La présence d'argiles, même à faible pourcentage (1-8%) dans les sédiments, a influencé les limites d'Atterberg.

2.1.4. Argilosité

L'argilosité d'un sol peut être déterminée par l'essai au bleu de méthylène (VBS) qui permet de caractériser l'argilosité par adsorption. La valeur au bleu représente la quantité de bleu de méthylène pouvant être adsorbée par la fraction argileuse ($< 2\mu\text{m}$) du sédiment en suspension dans l'eau. L'essai a été réalisé selon la norme NF P94-068 [48] au laboratoire sur les sédiments fins. Il consiste à introduire progressivement du bleu de méthylène dans une suspension de matériau maintenue en agitation à vitesse constante. On prélève toutes les minutes une goutte de la suspension que l'on dépose sur un papier filtre dès qu'une auréole bleutée de diamètre 8 mm à 12 mm apparaît autour de la tâche, on considère que l'absorption du bleu de méthylène sur les particules d'argiles est terminée. Le **Tableau 2-3** présente les valeurs au bleu de méthylène obtenu. Selon les valeurs au bleu obtenues, on peut classer les sédiments dans deux catégories : les sédiments limoneux (AUD, QUIN, TIT, BY₁, BY₂) dont les valeurs sont entre 0,2 et 2,5 et les sédiments limoneux argileux (LR, PAU, BGR, BA, LETEI et BY₃) dont les valeurs sont entre 2,5 et 5.

Tableau 2-3 : Valeur au bleu de méthylène des sédiments

	LR	PAU	BGR	BA	AUD	QUIN	TIT	LETEI	BY ₁	BY ₂	BY ₃
VBS (g/100g)	4,67	2,80	2,84	2,88	1,55	1,70	1,13	3,00	1,00	1,67	4,67

2.1.5. Teneurs en matière organique

La teneur en matière organique (MO) des sédiments a été mesurée par perte à feu à 550 °C en fonction de la variation de masse à partir de la norme NF EN 12879 [49]. Ces données ont été fournies par les Ports. Le **Tableau 2-4** présente la teneur en MO obtenue. Les teneurs en MO des échantillons varient mais restent faibles (environ 10 000 mg/kg à soit 40 000 mg/kg environ 1% - 4%). Ces résultats témoignent d'une faible contamination organique des échantillons. Cependant des différences notoires sont observées entre les échantillons et peuvent venir des méthodes de dragage (mécanique ou hydraulique), du milieu et de la conservation des sédiments. En effet, les sédiments d'Arcachon (QUIN, TIT, LETEI) contiennent des teneurs plus élevées dues à leurs expositions à l'air libre et ainsi à la végétation lors de leur gestion à terre dans les bassins de décantation. Tandis que les sédiments de PAU, AUD et LR ont été dragués hydrauliquement et caractérisés après dragage. Les sédiments de Bayonne, BY₁ et BY₂, ont été récupérés par dragage mécanique, ce qui explique leur teneur élevée, dû à l'absence de filtration réalisée par dragage hydraulique. Les sédiments de Bordeaux ont des teneurs en MO semblables autour des 1%.

Tableau 2-4 : Teneur en matière organique des sédiments

	LR	PAU	BGR	BA	AVA ₁	AVA ₂	AUD	QUIN	TIT	LETEI	BY ₁	BY ₂	BY ₃
Teneur en matière organique (mg/kg)	3790	10500	17500	11000	3050	18100	2466	34300	41000	41000	37100	39600	38400

Les teneurs en sulfates et en chlorures ont aussi été caractérisées et fournies pour certains sédiments. Néanmoins, ces données étant absentes pour les sédiments de Bayonne (BY₁, BY₂ et BY₃) et La Rochelle (LR), elles n'ont pas été prises en compte dans cette étude afin de ne pas entraver les résultats de variabilité avec des données manquantes.

2.2. Caractérisation chimique des sédiments

2.2.1. Analyse MEB et EDS

Afin de déterminer si nos sédiments peuvent être considérés comme des matériaux aluminosilicatés, il est nécessaire de déterminer les éléments majeurs (Si, Al, Na, K, Ca, Mg, Fe, P, Ti, Mn, Sr) les composant. Pour cela, une analyse MEB a été couplée à une microanalyse par EDS. Le sédiment est réduit en poudre et est introduit dans le MEB afin d'obtenir des images de sa structure grâce aux faisceaux d'électrons produits. Les sédiments ont été réduits en poudre sans tamisage afin de caractériser le sédiment dans son ensemble. Seuls les sédiments fins ont été caractérisés, les sédiments sableux ne représentant pas un potentiel pour la géopolymérisation. Le **Tableau 2-5** présente les valeurs des compositions élémentaires pour les sédiments de l'étude.

Tableau 2-5 : Composition chimique des sédiments

	LR	PAU	BA	AUD	QUIN	TIT	LETEI	BY ₁	BY ₂	BY ₃
Na	7,91	0,64	1,01	0,00	3,43	1,27	1,46	1,84	1,54	1,60
Mg	1,53	1,82	1,81	1,37	0,57	1,47	1,29	1,77	1,49	1,81
Al	7,43	14,19	15,53	15,91	21,27	16,81	8,46	15,94	12,97	12,30
Si	15,09	41,38	47,98	54,25	58,76	51,91	21,79	49,93	46,63	38,32
Cl	12,00	0,16	0,63	0,00	1,23	1,35	0,54	2,36	2,19	15,99
K	2,30	2,87	3,09	2,82	2,13	3,06	2,19	2,28	2,32	2,06
Ca	9,51	4,58	7,82	0,00	0,00	0,00	0,82	3,83	6,78	5,96
Ti	0,34	0,89	0,95	0,78	0,00	0,00	0,48	0,79	0,88	0,43
Fe	4,19	8,57	8,78	5,49	5,12	11,05	8,45	6,73	8,75	11,31
Si/Al	2,03	2,92	3,09	3,41	2,76	3,09	2,58	3,13	3,59	3,12

Conformément aux résultats de la littérature [5], [20], [50]–[53], les éléments chimiques principaux constituants les sédiments sont la Silice (Si), l'Aluminium (Al) et le Calcium (Ca). On obtient en moyenne un rapport Si/Al de 2,97 indiquant ainsi que tous les sédiments de l'étude sont aluminosilicatés et peuvent donc être potentiellement utilisés pour la synthèse de géopolymère. Les matériaux géopolymérisés couvrent une large gamme de systèmes, définis comme « la réaction d'un aluminosilicate solide, appelé précurseur, dans des conditions alcalines induites par des réactifs alcalins, pour produire un liant durci basé sur la combinaison de phases alcali-aluminosilicate hydratée » [54].

La **Figure 2-17** présente la répartition en pourcentage massique des éléments composant les sédiments. Les tendances sont similaires pour chaque sédiment. Cependant des pics plus faibles au niveau de Si pour LETEI et LR ce qui pourrait être un premier indicateur de leur faible réactivité lors

de la géopolymérisation. De plus, LR possède une teneur en Chlore (Cl) plus importante que pour les autres sédiments.

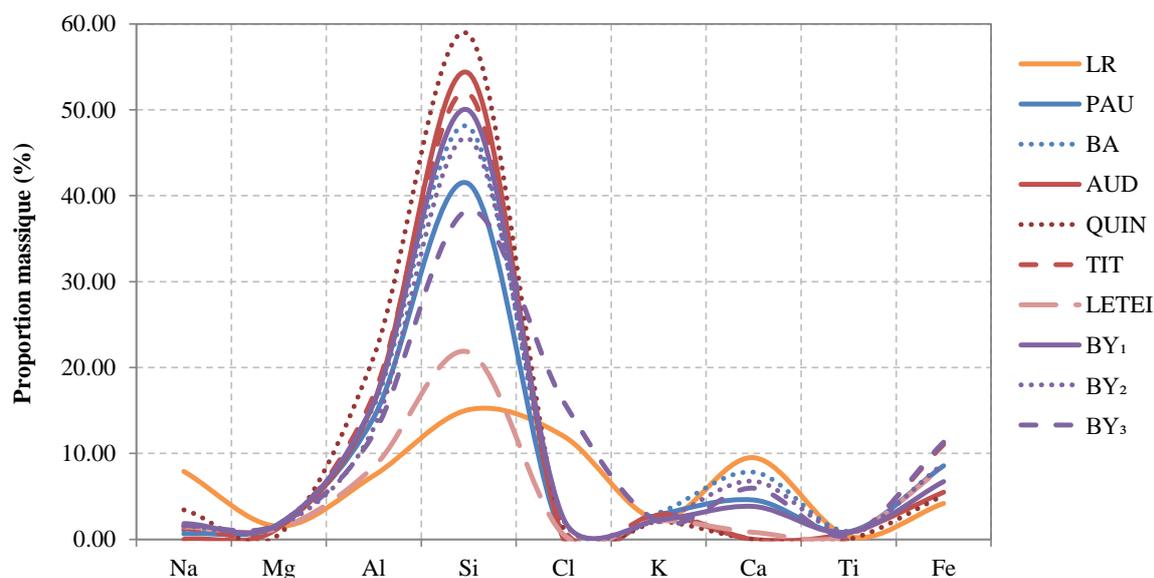


Figure 2-17 : Tendence des compositions des sédiments

2.2.2. Teneurs en métaux lourds

L'analyse des teneurs en métaux lourds des sédiments a été réalisée selon le protocole normalisé de lixiviation NF EN 12457-2 [55]. Seuls les sédiments fins ont été caractérisés pour cette étude due à leur capacité de rétention des métaux. La dangerosité des sédiments a été évaluée au regard des valeurs issues de l'arrêté du 9 août 2006. Les résultats d'analyses ont été réalisés sur deux échantillons. Au regard des analyses réalisées dans la suite de l'étude, il a été choisi de se concentrer uniquement sur la pollution des métaux lourds. Les résultats des analyses des teneurs en métaux lourds sont présentés dans le **Tableau 2-6**.

Tableau 2-6 : Teneurs en métaux lourds des sédiments

Éléments	Seuil N1	Seuil N2	LR	PAU	BA	AUD	QUIN	TIT	LETEI	BY ₁	BY ₂	BY ₃
As	25	50	0,1	13,0	16,1	0,1	0,1	0,3	0,1	21,9	20,6	20,0
Cu	45	90	0,2	16,7	16,2	0,8	< 0,05	< 0,05	0,2	30,4	28,7	27,6
Ni	37	74	< 0,100	19,8	24,3	1,2	< 0,100	1,2	< 0,100	26,3	25,4	24,9
Pb	100	200	< 0,100	31,1	35,2	< 0,100	< 0,100	< 0,100	< 0,100	35,2	34,8	32,3
Zn	276	552	< 0,100	109,0	114,0	14,0	< 0,2	42,0	< 0,2	141,0	134,0	127,0
Cr	90	180	< 0,100	27,3	33,9	< 0,10	< 0,01	0,0	< 0,01	28,2	27,5	27,5
Cd	0,4	0,8	< 0,002	0,5	0,3	0,1	< 0,004	0,1	< 0,004	0,5	0,5	0,5
Hg	1,2	2,4	< 0,001	0,1	< 0,10	< 0,005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	0,1	< 0,10	0,1

Les sédiments ont été soumis à des tests environnementaux conformément à l'arrêté ministériel du 9 août 2006 [12] et l'arrêté du 23 décembre 2009 [13], qui détermine les niveaux de référence en France. L'analyse des teneurs en métaux lourds des sédiments montre l'absence de contamination. Les sédiments ont alors un impact potentiel jugé neutre ou négligeable. Il existe cependant, un

dépassement du niveau N1 pour le Cadmium pour le sédiment Bordeaux (PAU) et de Bayonne (BY₁, BY₂, BY₃). Son impact est alors à réévaluer en fonction de son utilisation, néanmoins l'impact potentiel ne sera pas forcément négatif contrairement à un dépassement du niveau N2. La **Figure 2-18** présente la répartition des éléments traces dans les sédiments mis en relatif afin d'observer quels métaux lourds étaient les plus prépondérants dans les matrices. Le Cuivre, l'Arsenic et le Zinc sont les éléments traces les plus importants dans les sédiments.

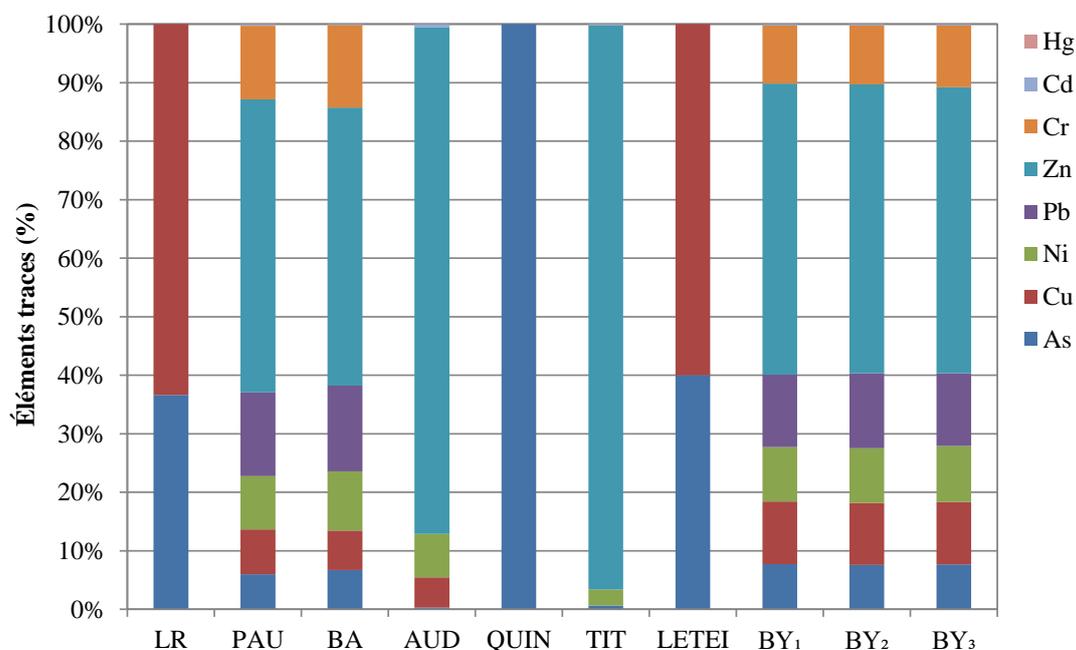


Figure 2-18 : Répartition relative des métaux lourds pour chaque sédiment

2.2.3. Analyse DRX

La DRX a été réalisée pour quantifier et comparer les structures cristallines des différents sédiments. L'identification des phases minéralogiques a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre Bragg-Brentano et à l'aide du logiciel Profex avec une précision $\chi^2 < 1,5$.

Le diffractogramme présenté en **Figure 2-19** permet de connaître en détail la minéralogie des sédiments. Les minéralogies sont proches entre chaque sédiment et sont composées majoritairement de minéraux de la famille des silicates comme le Quartz (SiO_2), l'Albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) et la Muscovite ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH},\text{F})_2$) avec quelques traces de Plagioclase pour les sédiments de QUIN, TIT et LETEI. La présence de carbonate est observée avec des pics pour la Calcite (CaCO_3) pour tous les sédiments exemptés ceux du Bassin d'Arcachon. Les argiles présentes dans les sédiments sont majoritairement de la Kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) ou de la Smectite sauf pour les sédiments de PAU. Les sédiments de TIT présentent aussi de l'Illite ($(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}$) contrairement aux autres sédiments. Enfin des traces de sulfates avec de la pyrite sont présentes dans les sédiments de QUIN et TIT.

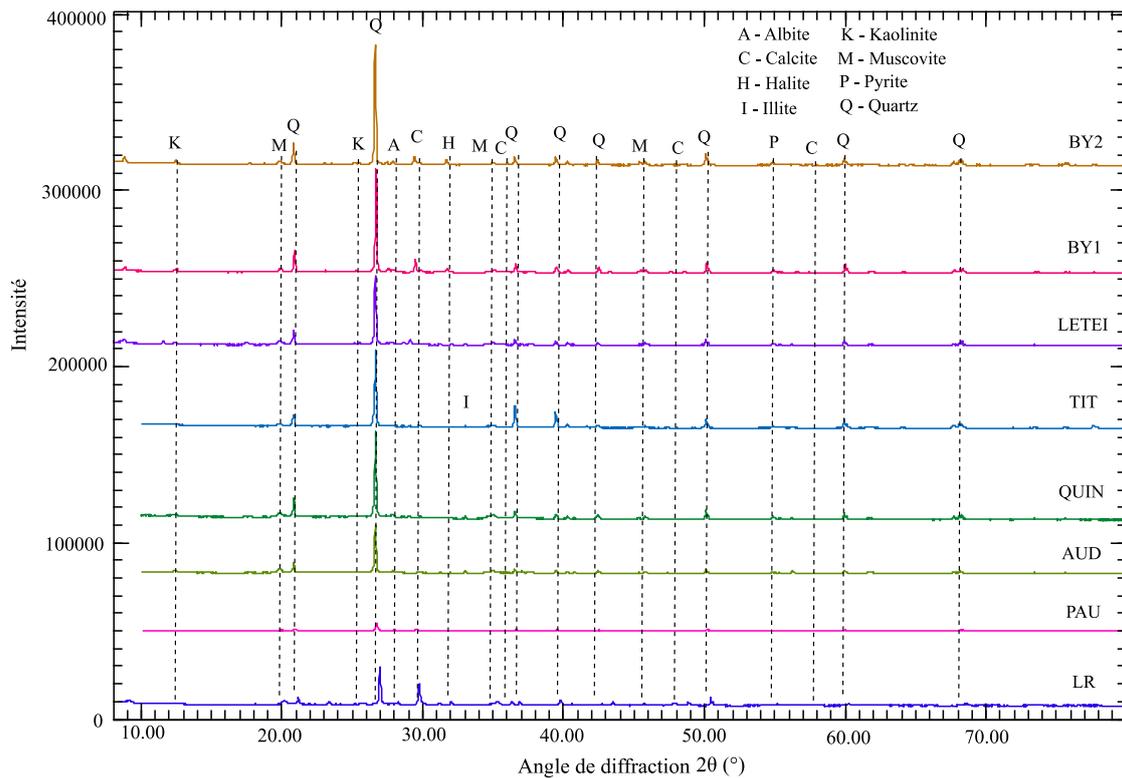


Figure 2-19 : Diffractogramme des sédiments

3. Justification de l'utilisation des sédiments comme précurseur

Il existe peu de critères physiques pour juger du potentiel d'un matériau à devenir un précurseur. Pour cause, la définition d'un précurseur dans la littérature est la présence, dans un matériau, d'une fraction amorphe ou semi-cristalline aluminosilicatée qui peut être dissoute dans des solutions alcalines [56]. De nombreuses études se concentrent donc sur les paramètres chimiques des coproduits ou des déchets pour définir leur potentiel à participer activement à la géopolymérisation.

L'influence de la granulométrie des précurseurs sur la résistance à la compression des géopolymères a été aussi prouvée dans plusieurs articles. Les résultats obtenus prouvent qu'à mesure que la taille des particules des précurseurs diminue, la vitesse de réaction de géopolymérisation et la résistance à la compression augmentent [56]–[61]. De plus, l'étude de Pommer et al. [62] montre que lorsque les particules supérieures à 0,5 mm sont enlevées des précurseurs, les performances mécaniques sont améliorées. L'étude conclut que les particules les plus grossières, notamment le sable, sont moins impliquées dans le processus de géopolymérisation.

Au vu de la littérature, la répartition granulométrique des sédiments est présentée Figure 2-20 afin d'établir une première conclusion sur le potentiel des sédiments à devenir des précurseurs. En fonction des résultats obtenus, les sédiments AUD et LETEI pourraient être considérés comme faiblement viable dû à leur fort pourcentage en sable. À l'inverse, les sédiments de TIT et PAU pourraient être considérés comme les plus réactifs grâce à leur fraction plus importante d'argile. La proportion en

limon est aussi importante, des études valorisant des matériaux limoneux comme Lampris et al. [63] et Solouki et al. [64] ont montré des gains de résistance malgré l'absence d'argile. Le sédiment QUIN, de par sa proportion importante en limon, pourrait donc aussi être un précurseur viable à la géopolymérisation. En revanche les sédiments majoritairement sableux AV₁ et AV₂ ne pourront pas servir de source de précurseur pour la géopolymérisation.

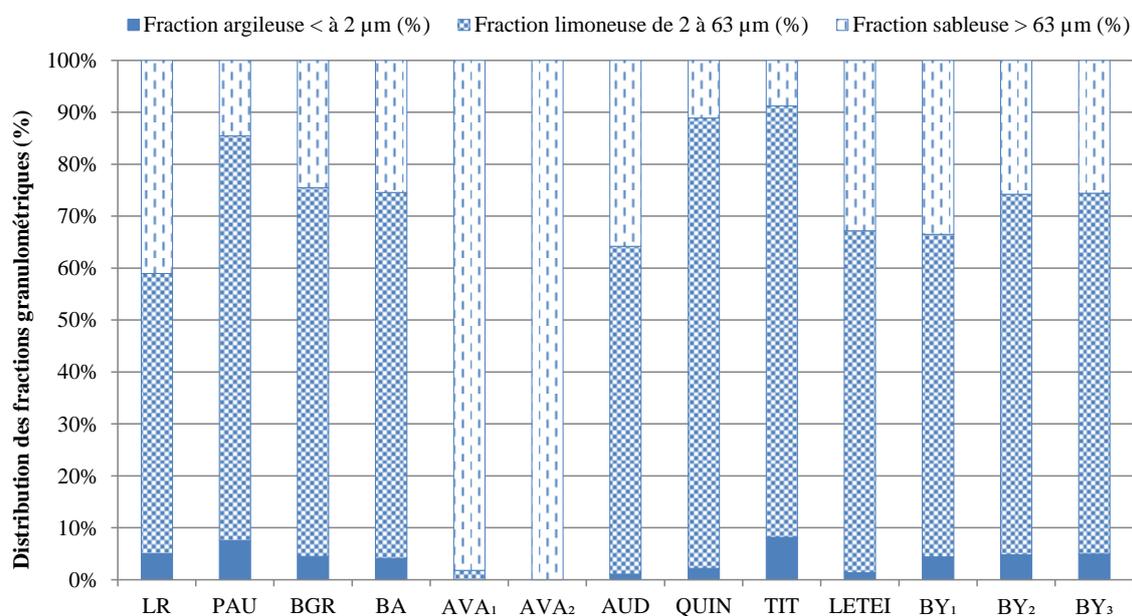
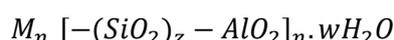


Figure 2-20 : Répartition des phases granulométriques en pourcentage dans les sédiments

Davidovits [65] définit les « géopolymères » comme des réseaux de molécules minérales solidarisées par des liaisons chimiques. Ces réseaux sont des polymères minéraux et sont le résultat de formation de structures aluminosilicatés comme décrits ci-dessous :



Avec M = le cation alcalin (sodium, potassium ou calcium), le symbole - qui correspond à une liaison, z qui représente le rapport molaire Si/Al, n le degré de polycondensation et w la quantité de molécules d'eau. Le réseau ainsi constitué est composé de tétraèdres de SiO₄ et de tétraèdres d'AlO₄ alternativement liés par des atomes d'oxygène. Une terminologie scientifique basée sur différentes unités chimiques, permet de classer les géopolymères selon leur rapport Si/Al. On distingue ainsi trois classes de géopolymères inorganiques en fonction de leur rapport Si/Al [65]:

- Poly(sialate) de structure [-Si-O-Al-O-] avec Si/Al = 1,
- Poly(sialate-siloxo) de structure [-Si-O-Al-O-Si-O-] avec Si/Al = 2,
- Poly(sialate-disiloxo) de structure [-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-] avec Si/Al = 3

Comme le montre la structure définie par Davidovits (Figure 2-21), la quantité d'Al et de Si disponible dans les géopolymères gouverne grandement les réactions de géopolymérisation. Leur rôle crucial dans la synthèse des géopolymères a été largement reconnu dans la littérature.

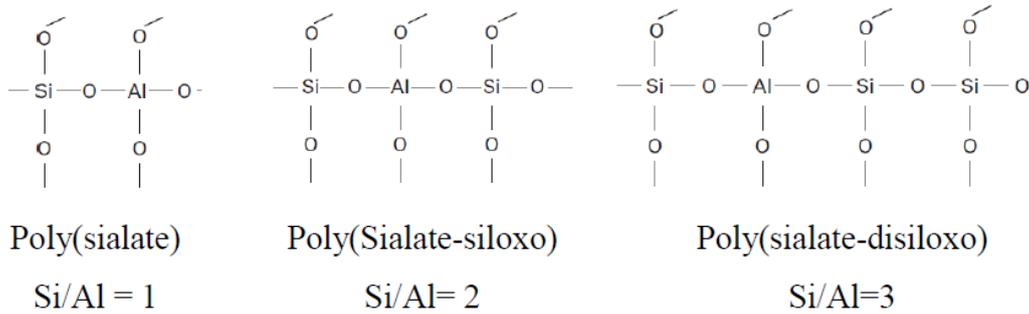


Figure 2-21 : Structure chimique des poly(sialates) [66]

La **Figure 2-22** permet de représenter les compositions élémentaires des sédiments selon un diagramme ternaire représentant les teneurs en Al, Si et Ca. Les sédiments possèdent des compositions aluminosilicatées avec des teneurs faibles en Ca excepté pour LR. Cela est en accord avec les résultats de DRX trouvés, où l'intensité du pic de Calcite (CaCO_3) était élevée pour LR. Le diagramme met en avant la composition majoritairement aluminosilicatée des sédiments de l'étude répondant ainsi au premier prérequis d'un précurseur.

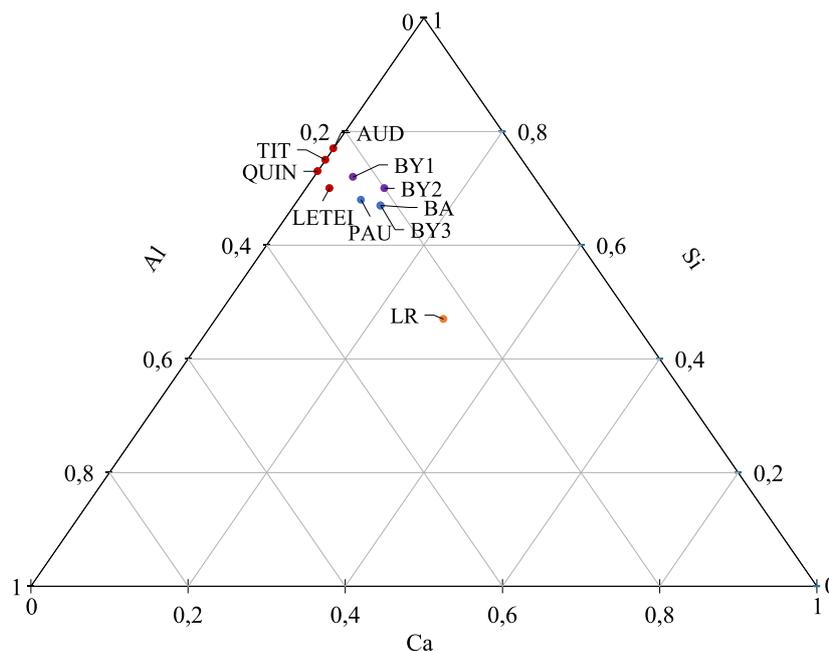


Figure 2-22 : Diagramme ternaire des compositions élémentaires des sédiments

Pour les sols, un autre facteur intéressant à prendre en compte est la minéralogie qui permet une autre évaluation du potentiel des matières premières à être utilisées comme précurseurs. Issue des travaux de Marsh et al. [61], l'existence d'une hiérarchie dans les minéraux d'argiles lors de la géopolymérisation a été établie étant donné que la montmorillonite et la kaolinite dominaient toutes deux l'illite en termes de réactivité et de détermination de la formation de phase géopolymère. Marsh et al. [61] ont produit avec succès un sol stabilisé par géopolymérisation sans calcination en utilisant des séries binaires de mélanges d'argiles. Ils ont montré que la réactivité d'un sol dépend de sa teneur en argile et particulièrement en kaolinite ou en illite. D'autres minéraux peuvent être identifiés dans les

sols comme les carbonates. Parmi les carbonates, le rôle de la bénéfique de la calcite sur des mortiers géopolymères a été observé dans l'étude de Yip et al. [67]. L'ajout de calcite (CaCO_3) dans un mélange géopolymère basé sur le MK a permis d'augmenter les réactions de géopolymérisation due à l'effet du calcium Ca^{2+} sur la structure du gel géopolymère. Le rôle bénéfique ou détrimentaire du calcium dans les réactions de géopolymérisation n'est toujours pas clair dans la littérature. En effet, l'aspect bénéfique de la calcite dans l'étude de Yip et al. [67] est nuancé puisqu'au-delà d'un ajout à 20% de masse elle s'est avérée préjudiciable aux réactions dues à un faible degré de formation de gel géopolymère.

La **Figure 2-23** permet de comparer les pourcentages de phases minéralogiques des différents sédiments. Elle présente les pourcentages massiques de chaque famille de minéraux identifiés avec DRX. Malgré que les argiles soient des silicates, elles ont été différenciées puisque la littérature a illustré leur caractère prépondérant lors de la géopolymérisation. La phase silicate, composée majoritairement par le Quartz (SiO_2) et la Muscovite ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH},\text{F})_2$), est la plus présente dans les sédiments. Or le Quartz (SiO_2), qui est amené par le sable, qui n'intervient pas dans les réactions de géopolymérisation. La présence de carbonates est observée pour LR, PAU, BY_1 et BY_2 . Au vu de la bibliographie, on pourrait supposer que les sédiments Pau, BY_1 et BY_2 pourraient bénéficier positivement de la faible présence de carbonates tandis que le fort pourcentage massique en carbonates pour LR pourrait être détrimentaire à sa géopolymérisation. La présence de sulfates pour TIT et QUIN, lié à la présence de pyrite (FeS_2) pourrait des risques de dégradation liée à l'oxydation partielle du fer. Selon les comparaisons et dû à leur forte teneur en argile, on suppose que les sédiments de PAU, TIT et QUIN sont les plus viables pour la géopolymérisation.

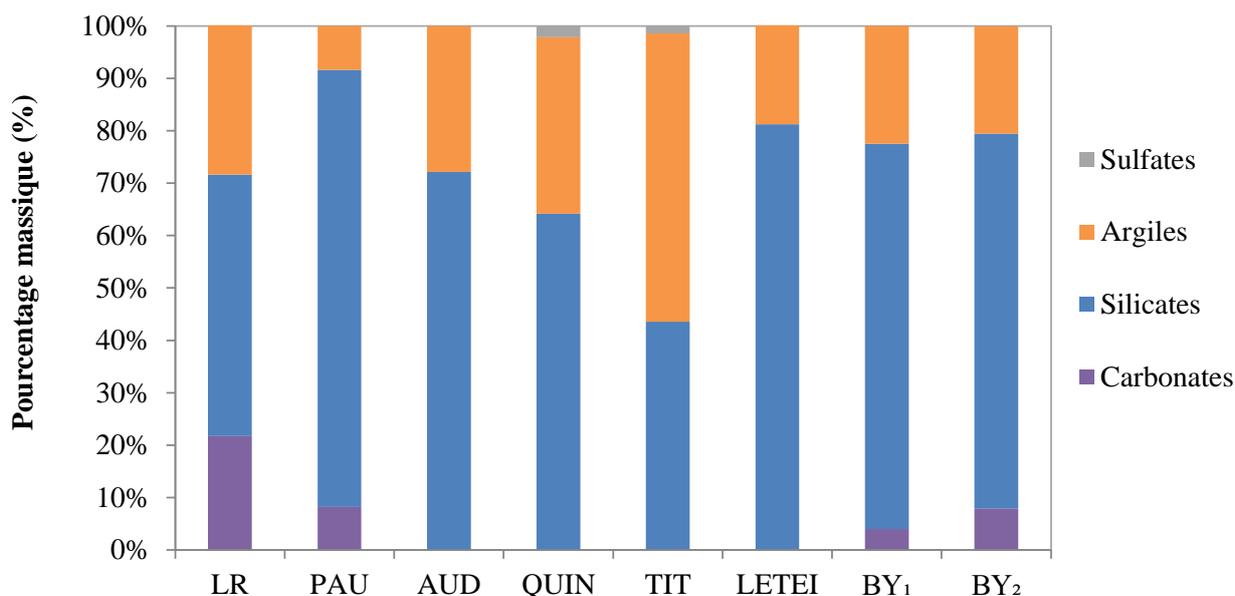


Figure 2-23 : Proportion d'argile dans les sédiments

Résumé du chapitre

Les résultats du **Chapitre 2** ont permis de répondre aux deux questions suivantes :

- **Quelle est la variabilité physico-chimique des sédiments en Nouvelle-Aquitaine ?**

Globalement, les sédiments récupérés aux Ports de La Rochelle, Bordeaux, Bayonne et sur les Bassins d'Arcachon présentent des similitudes. Si l'on exclut les sédiments AVA₁ et AVA₂ qui sont les sédiments sableux récupérés dans la passe Aval de l'estuaire de la Garonne, les sédiments présentent tous une granulométrie fine caractérisée par une fraction limoneuse importante. Ils se différencient ensuite par leur proportion en sable ou en argile qui demeure faible (1 % à 8 %). Les sédiments sont tous considérés comme faiblement contaminés par la matière organique et présente des teneurs en métaux lourds conformes aux arrêtés ministériels français excepté pour des dépassements légers en Cadmium pour les sédiments de Bordeaux et de Bayonne. Les propriétés chimiques des sédiments sont aussi sensiblement les mêmes. Les sédiments sont aluminosilicatés, ils possèdent des teneurs élevées en Silice (Si) et en Aluminium (Al). Les analyses par DRX montrent des minéralogies proches constituées majoritairement de Quartz (SiO₂), d'Albite (NaAlSi₃O₈) et de Muscovite (KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH,F)₂). Les argiles constituant les sédiments sont la Kaolinite ou l'Illite.

Les sédiments de Bordeaux (PAU, BGR et BA) ont des propriétés physico-chimiques très proches et pourraient être mélangés pour constituer un seul stock. La même conclusion peut être appliquée pour les sédiments de Bayonne. En revanche, selon le lieu de dragage, les sédiments du Bassin d'Arcachon (AUD, QUIN, TIT et LETEI) présentent des propriétés différentes dues à la proportion de sable.

- **Est-ce que les sédiments de Nouvelle-Aquitaine peuvent être utilisés comme précurseur de la géopolymérisation ?**

Selon les critères définis dans la littérature et en élargissant la définition actuelle d'un précurseur, qui est, « tout matériau présentant une fraction amorphe ou semi-cristalline aluminosilicatée qui peut être dissous dans des solutions alcalines est un précurseur potentiel », des hypothèses de hiérarchie ont été établies sur la base des propriétés physico-chimiques des sédiments Aquitains. Ainsi, on suppose que les sédiments de PAU, TIT et QUIN sont les plus viables pour la géopolymérisation due à leur granulométrie fine et leur teneur en argile. Au contraire, les sédiments AUD et LETEI ont été considérés comme faiblement viables au vu de leur forte proportion en sable. Les teneurs en Ca²⁺ plus forte pour LR que pour les autres sédiments pourrait aussi induire une réactivité plus faible.

Conclusion

Dans ce chapitre, les méthodes d'échantillonnage et les propriétés physico-chimiques des sédiments récupérés dans les différents ports partenaires du projet ont été présentées. Après une diminution de leur teneur en eau par une méthode de séchage naturelle, les sédiments récupérés à La Rochelle, à Bordeaux, sur le Bassin d'Arcachon et à Bayonne ont été caractérisés physico chimiquement selon plusieurs méthodes.

L'étude menée a permis de mettre en avant des propriétés similaires entre les sédiments des différents Ports. Néanmoins, certaines disparités ont pu être observées vis-à-vis de leur granulométrie (présence de sable ou d'argiles), leur teneur en métaux lourds et leur minéralogie. Les sédiments ont été comparés au vu des critères définis par la littérature pour définir si un matériau solide peut devenir, ou non, un précurseur de la géopolymérisation. À l'issue de cette comparaison, le sédiment PAU de Bordeaux et les sédiments TIT et QUIN provenant du Bassin d'Arcachon ont été jugés comme les plus viables à devenir des précurseurs.

Au vu de ces résultats, un stock global regroupant tous les sédiments caractérisés dans ce chapitre n'est pas envisageable. Il convient, pour la suite de l'étude, de prendre en compte cette variabilité afin de valider les hypothèses émises plus tôt et de comprendre l'influence de paramètres physico-chimiques des sédiments sur les propriétés des liants. Lors du développement des méthodes de formulation dans le chapitre suivant, il conviendra donc de prendre en compte cette variabilité afin de trouver une méthodologie adéquate de formulation pour des liants géopolymères à partir de sédiments de dragage non-traités.

3. Formulation des liants géopolymères avec les sédiments

L'objectif du **Chapitre 3** est de valider l'hypothèse émise précédemment à savoir : les sédiments de Nouvelle-Aquitaine, et particulièrement de Bordeaux et d'Arcachon, peuvent être utilisés comme précurseur de la géopolymérisation au vu de leurs propriétés physico-chimiques. Le Chapitre commence par la **Section 1** qui est une étude bibliographique sur les paramètres d'influences lors de la formulation des géopolymères. L'identification des paramètres d'influences et des principes de formulation usuellement utilisés dans la littérature permettra de définir une méthodologie à adopter pour définir les liants à défaut de l'existence d'une norme. La **Section 2** présente les matériaux ainsi que les méthodes de formulation et de caractérisation. Par la suite, l'influence de plusieurs paramètres de formulation (molarité de NaOH, recours à des coproduits...) sur la résistance mécanique sera présentée **Section 3**.

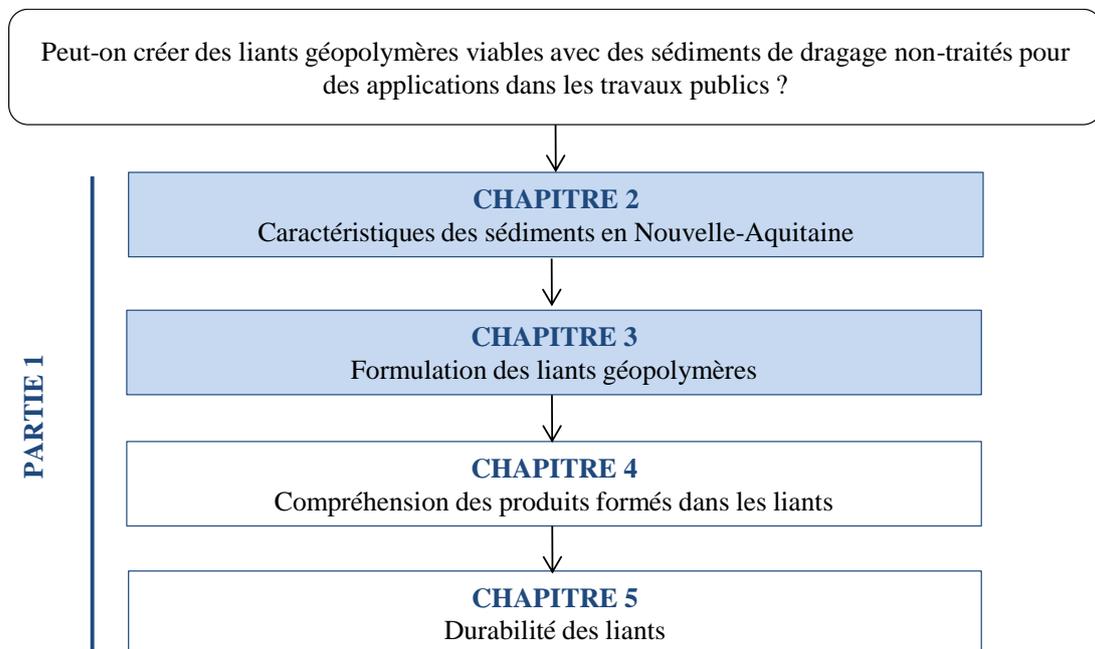


Figure 3-1 : Organisation du manuscrit de thèse

1. Étude bibliographique : Formulation de géopolymère avec des sédiments

Les cinétiques de formation des géopolymères découlent des réactions entre les précurseurs et les réactifs alcalins. Glukhovsky [68] a proposé, en 1959, un modèle de réaction repris par Davidovits [69] et Xu & Van Deventer [70], pour expliquer la formation des géopolymères. Elle est composée de trois étapes illustrées sur la **Figure 3-2** adaptée du modèle proposé par Provis et al. [71]. Lors de la première étape, la source aluminosilicaté va être dissoute sous l'effet de la forte alcalinité de la solution alcaline (étape 1) puis, les espèces plus petites, les oligomères, vont réagir par polycondensation et vont conduire à la formation du réseau de polymère de type gel (étape 2). Enfin, les réactions de géopolymérisation se poursuivent jusqu'à la consolidation du matériau (étape 3).

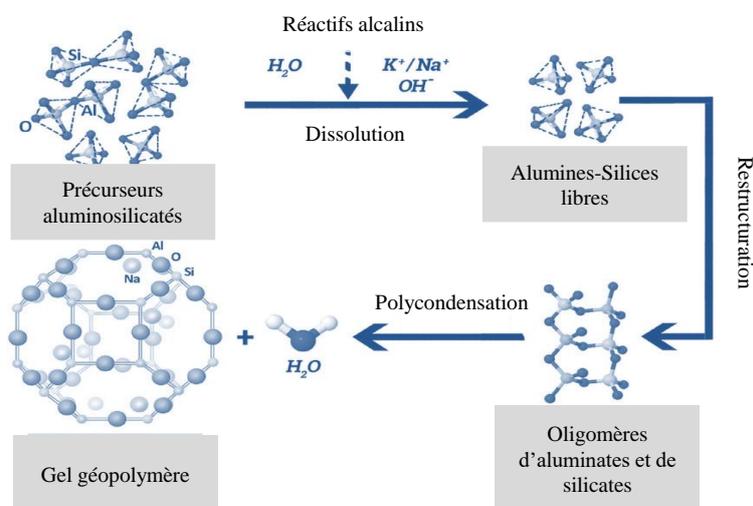


Figure 3-2 : Modèle conceptuel de géopolymérisation traduit de Mabroum et al. [72]

Quarante ans après la découverte des « géopolymères » par Davidovits [69], une grande variété de polymères inorganiques apparaissent et définissent de nouveaux domaines d'étude pour la chimie et la science des matériaux [73]. L'expression empirique du géopolymère, comme définie par Davidovits, est basée sur le rapport Si/Al de matériaux aluminosilicatés pour définir les structures géopolymères en sialate. Le réseau sialate est formé de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 de coordination IV et est lié par des atomes d'oxygène alternés. Or, certains chercheurs [74]–[77] ont rapporté que le composant calcium Ca^{2+} avait une influence distincte sur les produits de gel géopolymère. Si les chercheurs semblent s'accorder sur le procédé de géopolymérisation, de nombreux débats persistent sur l'appellation de « géopolymères » et de « matériaux alcali-activé » principalement liés au rôle du calcium.

Dès lors, la définition donnée par Davidovits [69] est de plus en plus critiquée due à son manque d'évolutivité pour inclure des réactions plus complexes. Provis [71] décrits, par exemple, qu'il n'a pas encore été possible de décrire des réactions de géopolymérisation impliquant du calcium en utilisant cette méthodologie, car les étapes fondamentales de la réaction sont définies en termes de formation des liaisons $\text{Si} - \text{O} - (\text{Si}, \text{Al})$ et la plus grande complexité cristalochimique des produits de réaction

contenant du Ca^{2+} ne sont pas si facilement décrit par un cadre de modélisation essentiellement basé sur la polymérisation. Il convient donc de définir la différence entre géopolymère et alcali activation malgré l'absence de consortium sur leur définition. Les différentes définitions découlent cependant de deux familles de pensées définies ci-dessous :

Pour Provis et Van Deventer [70], [71], l'alcali activation est une définition globale pour décrire tout liant obtenu par la réaction de réactifs alcalins avec un précurseur aluminosilicaté solide. Par la suite et selon les compositions des précurseurs, il existe plusieurs sous-catégories. Si la source aluminosilicaté possède des teneurs en calcium supérieures à 10% il va se former un hydrate de calcium (C-A-S-H) appelé gel d'aluminosilicates de calcium hydraté. On parlera alors d'un matériau alcali-activé. Au contraire, si la teneur en calcium est inférieure à 10%, les produits de réaction auront un faible pourcentage en calcium et il se formera des gels d'aluminosilicates de sodium hydratés N-A-S-H. La formation de gel N-A-S-H est résultante de la géopolymérisation. La géopolymérisation est donc une sous-catégorie des matériaux alcali-activés représentant les réactions obtenues avec l'utilisation de matériau à faible teneur en calcium. Ces acronymes sont issus de l'industrie cimentaire et désignent des oxydes avec C = CaO, A = Al_2O_3 , S = SiO_2 , H = H_2O et N = Na_2O . Provis et al. [71] proposent dans leur étude une représentation schématique (**Figure 3-3**) de la formation de phase dans les liants formulés avec des réactifs alcalins. Le graphique montre aussi que pour certains systèmes ces deux gels peuvent coexister. Des études antérieures [78], [79] utilisant des gels synthétiques ont exploré les effets des constituants de chaque gel sur l'autre et observe que l'ajout de Ca^{2+} modifie les gels N-A-S-H conduisant à un remplacement partiel du Na^+ avec du Ca^{2+} pour former des gels de N-(C)-A-S-H. Cependant, la façon dont le Ca^{2+} affecte la formation du système polymère n'est toujours pas claire.

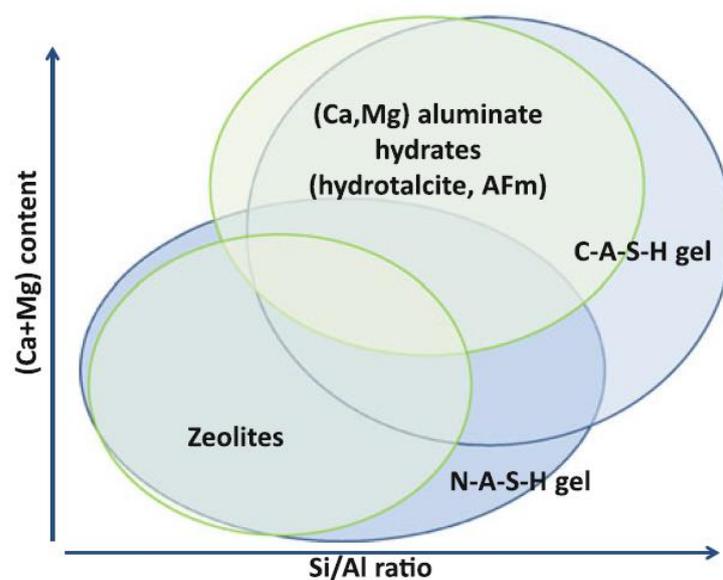


Figure 3-3 : Représentation schématique des phases se formant dans des systèmes géopolymères selon la composition des précurseurs issus de Provis et al. [71]

Pour Davidovits [69], dans les matériaux alcali activés, on active avec un alcali le matériau et un processus d'hydratation s'y déroule. Dans les géopolymères, il n'y a rien à activer puisqu'il n'y a pas d'hydraulicité. Il considère les réactifs comme des durcisseurs pour des matériaux amorphes déjà réactifs. Ils considèrent que les matériaux alcali-activés ne sont pas des polymères, ils ne peuvent donc pas être appelés géopolymères. L'alcali-activation forme des hydrates tandis que les géopolymères forment des polymères. Plus précisément, la géopolymérisation ne mène pas à des réactions hydrauliques car l'eau ne participe pas à sa structuration contrairement au ciment ou au laitier de haut fourneau dont l'eau est nécessaire pour enclencher les réactions. Il réfute donc l'appellation des géopolymères comme un sous-ensemble des matériaux alcali-activés. Ils appartiennent à deux systèmes chimiques très différents et distincts.

Il a été choisi, dans ce rapport, de suivre la définition de la géopolymérisation comme décrite par Davidovits [69]. Ce choix est motivé par plusieurs raisons notamment liées à l'utilisation de matériaux naturels, le suffixe -géo de géopolymérisation renvoie à l'utilisation de matériaux naturels comme les roches et les argiles ce qui est le cas dans nos systèmes à base de sédiments et à l'utilisation de sel alcalin à très faible causticité. Toutefois, la définition de Davidovits [69] étant limitée pour décrire les phases formées lors de l'utilisation de précurseur contenant du Ca^{2+} , il a été choisi d'utiliser les terminologies proposées par Provis et al. [71]. Similaires à la terminologie C-S-H, les gels formés se referont aux gels N-A-S-H, C-A-S-H ou N-(C)-A-S-H. Malgré que ces terminologies soient propres au domaine de l'alcali-activation, le terme géopolymère sera toujours utilisé pour désigner le matériau de manière générique et les terminologies définies (C-A-S-H, N-A-S-H...) feront référence au produit/réaction des interactions entre les précurseurs et les alcalis.

Les mécanismes connus, il convient désormais de définir les méthodes de formulation des géopolymères. Leur formulation requiert un précurseur, qui est un matériau aluminosilicaté solide, avec une solution liquide de réactifs alcalins. Lors de l'étape de dissolution plusieurs oxydes provenant des matériaux sources vont être libérés. La **Figure 3-4** résume les oxydes participant aux réactions de géopolymérisation.

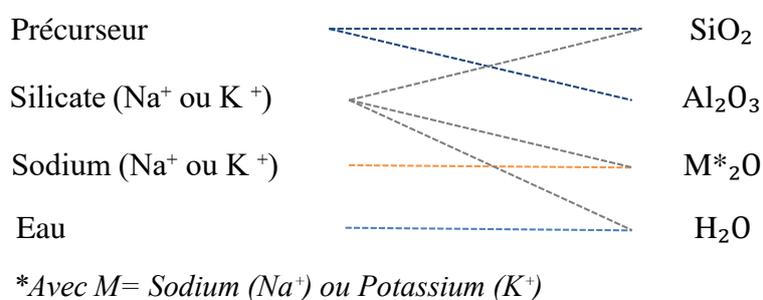


Figure 3-4 : Origines des oxydes présents lors de la géopolymérisation inspirée de Pouhet [80]

Selon la minéralogie des précurseurs, c'est-à-dire leur quantité de silice et d'alumine disponible, et le choix des réactifs alcalins (Na^+ ou K^+), des quantités différentes d'oxydes vont interagir et influencer les propriétés des matériaux. En se basant sur les oxydes présents lors de la géopolymérisation, la littérature propose quatre ratios molaires pour décrire le comportement des géopolymères :

- Le ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: influence fortement les réactions de dissolution, de restructuration et de polycondensation des géopolymères [81]. Un faible rapport Si/Al (<2) mène à la formation de structure géopolymérique majoritairement poly(sialate) tandis qu'un rapport élevé (>2) entraîne la formation de structures plus complexe de poly(sialate-siloxo) et poly(sialate-disiloxo). Ce rapport est donc connu pour être important en ce qui concerne les performances de résistance des géopolymères,
- Le ratio $M_2O/\text{Al}_2\text{O}_3$: est essentiel puisqu'il permet de balancer les charges négatives d' Al^{3+} dans les réseaux géopolymères formés dû à l'ajout d'ions positifs Na^+ ou K^+ issus des réactifs [82]. La structure semi-schématique est illustrée par **Figure 3-5** où les Na^+ présents dans les cavités équilibrent la charge négative présente dans la structure [83]. Ce ratio est souvent fixé autour de 1 pour permettre une balance entre une bonne réactivité et un excès d'alcalins libres qui pourrait mener à l'apparition d'efflorescences [84],

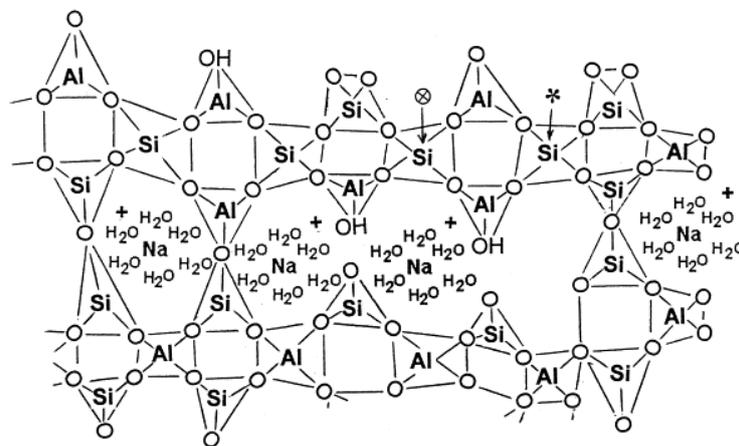


Figure 3-5 : Structure semi-schématique du polymère Na-Poly(Sialate) [83]

- Le ratio $\text{H}_2\text{O}/M_2\text{O}$: est lié à la quantité d'eau totale dans le géopolymère et doit être pris le plus bas possible, autour de 10, pour limiter l'ajout d'eau superflu,
- Le ratio $\text{SiO}_2/M_2\text{O}$: est définie par l'utilisateur en fonction de la concentration choisie pour la solution activatrice. L'augmentation de la silice permet une meilleure solubilité des ions lors de la dissolution et permet de mener à des résistances plus élevées cependant à trop haute concentration, les temps de prises sont rapides et peuvent limiter l'application sur chantier. Il convient alors de

trouver une balance d'autant plus qu'un rapport élevé SiO_2/M_2O peut être dangereux à utiliser sur chantier dû à sa corrosivité,

L'étude de ces rapports dans la littérature a permis de définir des seuils conseillés de ratios en mélange afin de trouver une balance entre une réactivité suffisante à la formation de géopolymère et à une utilisation sur chantier viable. Préconisés par Davidovits [28] et validés par plusieurs études [57], [85]–[88], les ratios suivants sont à viser :

$$3,50 \leq SiO_2/Al_2O_3 \leq 4,50$$

$$0,80 \leq M_2O/Al_2O_3 \leq 1,25$$

$$10,00 \leq H_2O/M_2O \leq 15,00$$

$$1,25 \leq SiO_2/M_2O \leq 1,95$$

La définition de ces rapports permet de déterminer l'objectif lors de la formulation des géopolymères. Il convient alors de viser ces valeurs en variant les proportions des constituants à l'aide de la connaissance des compositions des précurseurs, du choix de réactif alcalin et de la variation des ratios volumiques. Une étude bibliographique sur les différents paramètres d'influences, entrant en jeu dans la présente étude, est détaillée ci-après afin d'orienter les choix lors de la formulation des liants géopolymères. Les traitements, mécanique ou thermique, que peuvent subir les précurseurs ne seront pas présentés dans ce manuscrit étant donné l'objectif de la thèse qui est d'utiliser des précurseurs sans traitement préalable.

- Influence des sédiments

Peu d'études valorisent les sédiments de dragage non-traités comme précurseurs. Pour cause, la présence de différentes phases constitutives dans les sédiments et leur faible réactivité rendent leur utilisation complexe. Dès lors, les sédiments utilisés dans les géopolymères sont souvent calcinés afin d'éliminer la matière organique et les sels présents dans leur structure et d'améliorer leur réactivité.

Certaines études ont néanmoins étudié le rôle des phases constitutives des sédiments dans les procédés de géopolymérisation. C'est le cas de l'étude de Karam et al. [89] portant sur la géopolymérisation d'un mélange composé à 77 % de GGBFS avec 23 % de sédiments broyés en utilisant une combinaison de NaOH et de Na_2SiO_3 comme réactifs alcalins. L'ajout de sédiment non traité menait à une diminution de la résistance à la compression de près de 27 %. Cette diminution a été attribuée à l'augmentation de la porosité due à la forte demande en eau du sédiment et à l'influence de ses phases constitutives sur les prises qui limitent la formation de gel C-A-S-H. Dans l'objectif d'identifier les phases responsables de ces phénomènes, les sédiments ont été traités de trois manières différentes. La décarbonatation ainsi que la calcination ont permis de conclure que l'ensemble de

phases Calcite, Halite, Sulfates, Pyrite, Argile et la MO ne sont pas responsables du retard de la réaction alcaline. Or le lavage des sédiments a accéléré les réactions grâce à l'élimination des chlorures et des acides humiques et fulviques. Compte tenu des résultats, l'étude conclut que l'ensemble des phases éliminées pourrait être à la base du retard observé cependant les phases considérées individuellement ont chacune un rôle accélérateur. Les phases constitutives des sédiments peuvent donc causer un retard de prise lors des géopolymères. De plus, le complexe argilo-humique (noyaux argileux entourés par des composés organiques) présent dans les sédiments peut retenir les cations libérés par les précurseurs limitant ainsi le développement des gels C-A-S-H ou N-A-S-H.

Autre que l'existence de différentes phases (chlorures, MO...) dans les sédiments, l'utilisation des sédiments non-traités est entravée par leur faible réactivité. De fait, les faibles résistances à la compression obtenues à mesure que leur pourcentage dans les matrices géopolymérisées augmente, représentent une barrière à leur utilisation. Les premières études valorisant des sédiments dans les géopolymères apparaissent avec Peirce et al. [90] et Ferone et al. [91] à travers l'utilisation de sédiments de réservoir calcinés à 750°C en combinaison de solutions hautement alcalines. Les résistances mécaniques à la compression obtenues à 28 jours allant de 2 MPa pour l'étude de Ferone et al. [91] et 7 MPa pour Peirce et al. [90] ont permis aux auteurs de conclure sur la faisabilité d'utiliser des sédiments calcinés dans l'élaboration des matériaux de construction. Il faudra cependant attendre l'étude de Slimanou et al. [92] pour la réalisation de mortier géopolymère à base de sédiments dragués marins calcinés. Néanmoins, dans cette étude, les sédiments sont utilisés en très faible quantité (5% à 20%) et en complément de métakaolin afin d'atteindre des valeurs de résistance à la compression de 19 à 22 MPa. En effet, dans la plupart des études postérieures à Ferone et al. [91] et Peirce et al. [90], l'utilisation des sédiments de dragage pour la géopolymérisation se réalise par substitution de précurseur classique comme le MK ou le GGBFS, en considérant le sédiment comme inerte. L'étude de Karam et al. [89] conclut que les sédiments ne peuvent être considérés ni comme des éléments inertes ni comme des précurseurs lors de la géopolymérisation car ils affectent les propriétés globales du système. Une conclusion partagée par Lirer et al. [93] dont l'étude sur la géopolymérisation de CV en combinaison de 50% de sédiments mena à des diminutions importantes de la résistance à la compression. Ils concluent que les sédiments ne jouent pas un rôle actif dans le processus de géopolymérisation et agissent comme un élément inerte.

Un résumé des résultats de la littérature concernant l'utilisation de sédiments de dragages dans des matrices géopolymères est présenté en **Figure 3-6**. Ce résumé permet de mettre en avant la faible proportion d'étude valorisant de sédiments dans des matrices géopolymères depuis 2015 et qui s'amenuisent d'autant plus lorsque les sédiments sont non calcinés. Que les sédiments soient traités ou non, les observations sont les mêmes, à mesure que l'on diminue le pourcentage en co-produit (MK, GGBFS, CV...) en substituant les sédiments, les valeurs de résistances à la compression à 28 jours

diminuent et peuvent atteindre presque 0 MPa dans des matrices avec 100% de sédiments non traités (0,2 MPa pour l'étude de Moghrabi et al. [94]).

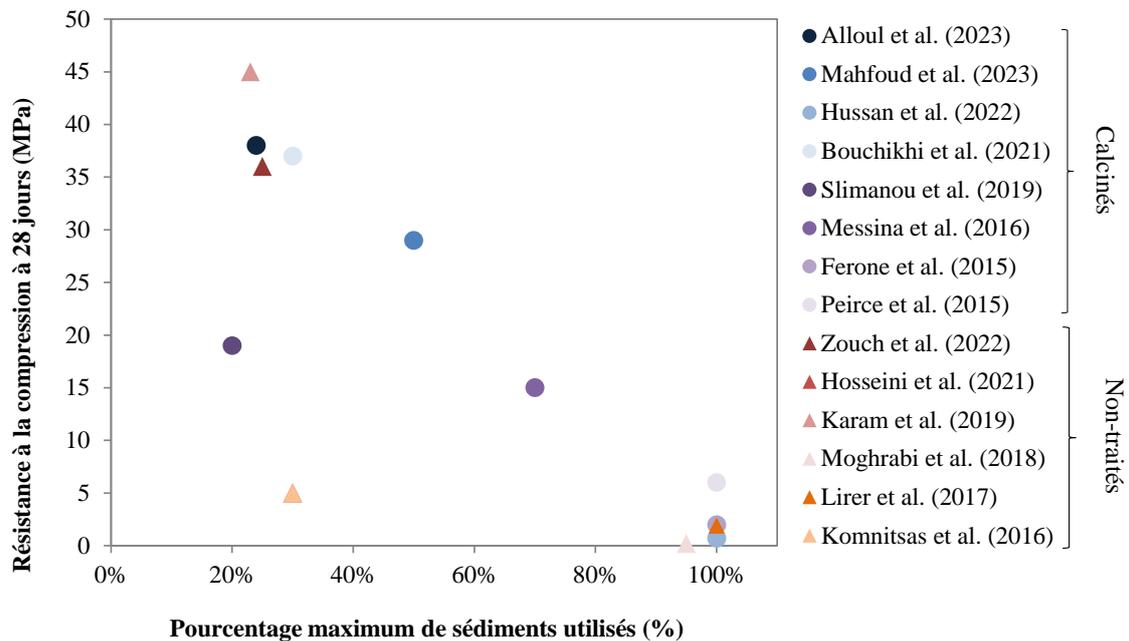


Figure 3-6 : Résistance à la compression en fonction de la quantité maximale de sédiments utilisés dans la littérature

Ainsi, les propriétés minéralogiques variables des sédiments, leurs différentes phases constitutives et leur faible réactivité ajoutent des difficultés supplémentaires lors de la formulation des géopolymères.

- Influence des réactifs alcalins (choix entre Na et K et molarité)

Pour les réactifs alcalins, l'élément (Na^+ ou K^+), la quantité et la concentration des cations alcalins sont essentiels pour la formation de produits [95]. En géopolymérisation, la concentration ou la molarité des solutions est la quantité d'anions hydroxyde (NaOH ou KOH) ajouté rapportée au volume total du mélange qui contient cette espèce. Une concentration suffisamment élevée est nécessaire pour dissoudre des quantités suffisantes de précurseurs. En général, le taux de dissolution des minéraux argileux augmente avec des concentrations plus élevées. Cependant à une molarité trop élevée les solutions peuvent devenir corrosives et difficilement utilisables sur chantier [65], [84].

Parmi les réactifs alcalins les plus utilisées dans la littérature, on trouve les réactifs dit « synthétiques » comme l'hydroxyde de sodium et de potassium [96]. Les hydroxydes sont utilisés en combinaison de leur silicate associé. Ainsi, l'hydroxyde de sodium (NaOH) avec le silicate de sodium (Na_2SiO_3) et l'hydroxyde de potassium (KOH) avec le silicate de potassium (K_2SiO_3) sont couramment utilisés comme réactifs pour les argiles [97]. Les silicates alcalins sont généralement sous la forme de solutions aqueuses, plus ou moins visqueuses, composées de SiO_2 , M_2O et d'eau. Ils sont caractérisés par le module $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ et leur teneur en eau [84]. Bien qu'ils effectuent les mêmes

fonctions, quelques différences existent entre l'utilisation de système à base de sodium (Na^+) et de potassium (K^+). L'étendue de la dissolution est généralement plus élevée lors de l'utilisation de réactifs avec du sodium, mais la géopolymérisation avec une solution de potassium mène à une géopolymérisation plus rapide et peut mener à des résistances à la compression plus élevée. Des résultats difficilement généralisables puisque Deventer et al. [98] ont souligné que l'utilisation de solutions de sodium menait à un plus grand degré de polycondensation, de résistance à la compression et d'une meilleure résistance aux acides que ceux préparés avec des solutions de potassium. Il est donc difficile de déterminer quels réactifs alcalins réagiront mieux en fonction du précurseur choisi.

Compte tenu du coût élevé et de l'impact environnemental des réactifs alcalins synthétiques dont les procédés nécessitent le recours à l'électrolyse et la calcination, plusieurs études utilisent des alternatives dérivées de déchets. Plusieurs cendres de biomasse ont été utilisées comme réactifs en raison de leur forte teneur en alcalins comme les cendres de balles de riz et les cendres de tige de maïs provenant de la combustion des balles de riz et de l'épi de maïs, respectivement. En dehors de ceux-ci, les déchets de réactifs chimiques alcalins comme la boue rouge et les boues d'épuration ont également été étudiés par des chercheurs.

- Influence des ratios massiques

Une fois les précurseurs et les réactifs alcalins choisis, le choix adéquat des ratios massiques va permettre de viser les optimums molaires. Lors de la géopolymérisation, trois rapports massiques peuvent être variés :

- *Le rapport Réactifs Alcalins/Précurseurs (R/P)* : est un des premiers paramètres à prendre en compte lors du mélange. Il guide la quantité d'alcalins à mettre en fonction de la quantité de précurseurs. Pour Davidovits [65], un bon liant géopolymère peut être obtenu avec 55% à 70% de précurseur et 25% à 35% de réactifs alcalins. L'étude de Komnitsas et al. [99] valident cette hypothèse en utilisant 35 % de réactifs alcalins pour la géopolymérisation de sédiments marins. De même Nath et al. [100] définissent un optimum entre 30 % et 45 % pour géopolymériser un mélange de cendres volantes. Que ce soit pour géopolymériser des laitiers de hauts fourneaux comme dans l'étude de Hasnaoui et al. [101] ou des cendres volantes dans l'étude d'Hardjito et Rangan [102], les pourcentages volumiques de réactifs alcalins varient entre 30% et 45% en moyenne.
- *Le rapport Silicate/Hydroxyde ($\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$)* : permet de faire varier le ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de la solution de réactifs alcalins en plus de la variation de la concentration molaire de la solution de NaOH. Dans leur étude, Pavithra et al. [103] ont étudié l'effet du rapport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ sur la synthèse de mortier géopolymère à base de cendres volantes. À partir de l'étude, il a été observé que la résistance à la compression augmentait avec l'augmentation du rapport à 1,50 puis une

diminution de la résistance a été observée pour une augmentation supplémentaire du rapport. L'analyse SEM et EDS ont montrés qu'à ratio plus élevé la quantité de particules non réactives de cendres volantes augmentait puisque la quantité de NaOH était insuffisante pour attaquer les particules. Ce rapport est aussi vérifié par l'étude d'Hassan et al. [104] qui observent une meilleure ouvrabilité pour une valeur à 1,50. En effet le silicate de sodium étant une solution visqueuse, un ajout en trop grande quantité signifie une perte d'ouvrabilité. On trouve néanmoins des ratios allant jusqu'à 2,50 dans la littérature comme dans l'étude de Hardjito et al. [102] pour géopolymériser des cendres volantes. On observe ainsi, dans les recherches, des ratios de $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ allant de 1,50 à 2,50.

- Le rapport Eau/Solide (E/S) : permet de fournir un milieu réactionnel suffisant pour le développement du gel. Une étude de Khale et al. [105] montre que la résistance à la compression diminue à mesure que le rapport augmente. Cette tendance est analogue au rapport Eau/Ciment dans la résistance à la compression des bétons cimentaires bien que les procédés chimiques impliqués dans la formation de liants des deux sont entièrement différents [102]. En effet l'eau fournit principalement un milieu facilitant les réactions de géopolymérisation. À des rapports E/S élevés, les particules de silice restent ou précipitent après la réaction et une partie de l'eau reste non évaporable. L'eau (liée chimiquement) à l'intérieur de la structure demeure en tant que précipités ou préexistants silice [106]. La **Figure 3-7** illustre les mécanismes en jeu lors de la géopolymérisation en mettant en évidence le rôle de l'eau. L'optimisation d'un rapport Eau/solide qui permet de fournir un milieu réactionnel suffisant sans entraver les propriétés mécaniques est donc nécessaire. La littérature propose des ratios compris entre 0,25 et 0,40 [59], [97].

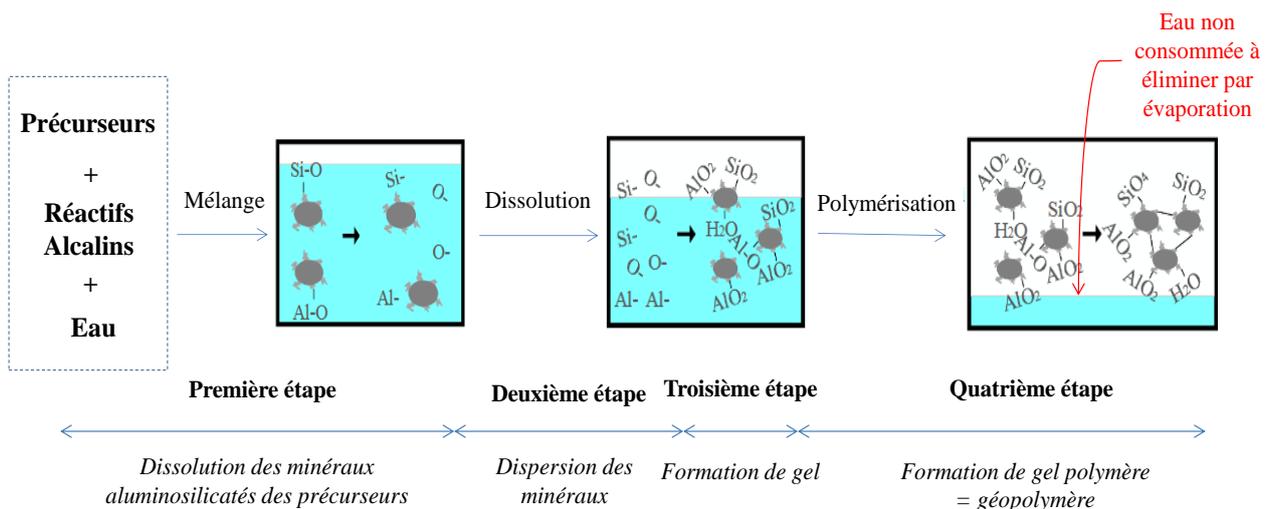


Figure 3-7 : Mécanismes de formation du géopolymère et lien avec l'eau

- Influence des conditions de cure

Davidovits, lors de la description de la fabrication de géopolymères, mentionne le fait que contrairement aux matériaux alcali-activés, les matériaux géopolymérisés ne nécessitent pas de cure thermique pour leur durcissement. En effet, leur prise de résistance peut s'effectuer à température ambiante sans dépendre de chaleur. Cependant de nombreuses études considèrent qu'une dissolution complète des espèces Si et Al nécessite au préalable un traitement thermique. Ainsi, suite au démoulage, les spécimens géopolymérisés sont mis au four à des températures allant de 40°C à 120°C pendant 24h à 68h. Castillo et al. [97] illustrent, dans la **Figure 3-8**, l'effet des températures de cure appliquée en fonction de résistance mécanique pour certaines études.

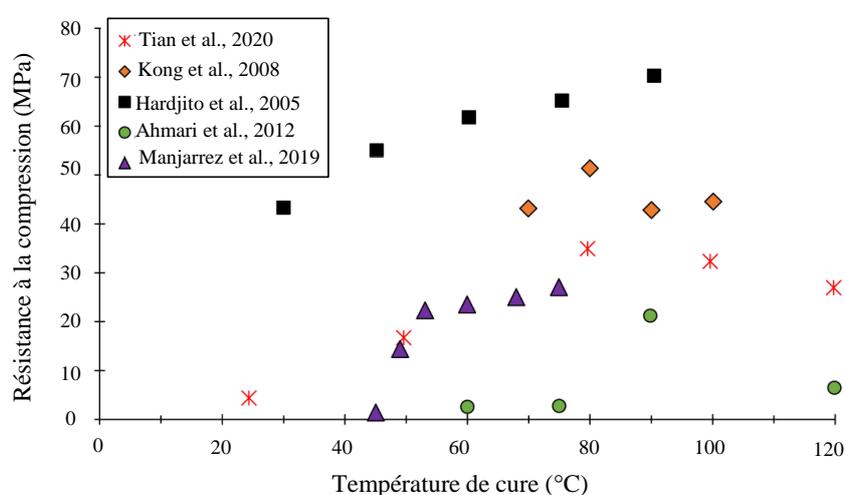


Figure 3-8 : Graphique compilant la résistance à la compression par rapport aux températures de cure traduit de Castillo et al. [97]

On observe qu'à mesure que la chaleur augmente, le processus de réaction augmente et permet de meilleure résistance à la compression jusqu'à des températures trop élevées qui peuvent entraîner une détérioration de la résistance et des propriétés de durabilité [107], [108]. En effet, au-delà d'un certain point, les cures thermiques ont été associées au développement de fissures dans les composites géopolymères [107]. La perte brutale d'eau entraîne une réduction de la porosité ouverte qui a un impact négatif sur sa durabilité.

Si, en général, on peut observer que le recours à des cures thermiques permet d'augmenter les résistances à la compression des géopolymères il convient de préciser que le gain de résistance avec le temps de durcissement dépend également d'autres facteurs, tels que la composition du géopolymère et la concentration du réactif alcalin. Il est possible d'obtenir des géopolymères activés alcalins avec un vieillissement à température ambiante. C'est le cas de l'étude de Idrissi et al. [109], Bassani et al. [110] et Karam et al. [89] où les résistances à la compression satisfaisaient entièrement les prérequis demandés. Le recours à des conditions de vieillissement à température élevée permet une utilisation unique des géopolymères dans l'industrie des préfabriqués. Il convient alors d'envisager l'absence de cure pour ouvrir les possibles de l'utilisation des géopolymères dans les travaux publics.

2. Matériaux, Formulations et Méthodes

2.1. Matériaux

En complément des sédiments, le recours à d'autres matériaux et précurseurs connus de la littérature a fait l'objet de la présente étude. Le ciment OPC est un CEM I 52.5 N CE PM avec une densité de 3,1 g/cm³ fournis par Calcia. Il a été choisi de prendre un ciment type PM (noté « PM » pour la qualification « prise mer ») de par sa haute performance adaptée à la production de bétons en milieu marin et grâce à sa meilleure affinité avec les sédiments et à leurs taux en chlorures (~ 1 par mg/kg) dus à un pourcentage plus élevé de carbonate de calcium (CaCO₃). Le GGBFS a été fourni par Ecocem. Le laitier granulé est obtenu par trempage à l'eau du laitier à la sortie des hauts-fourneaux de Fos sur Mer, au moyen de granulateur. Le GGBFS est obtenu par séchage et broyage du laitier granulé. Il possède une densité de 2,9 g/cm³. Le MK a été fourni par la société Argeco et a été obtenu par calcination flash d'argile kaolinitique. L'argile kaolinitique a été broyée puis calcinée à 750°C. Il possède une densité de 2,6 g/cm³. Les courbes granulométriques ainsi que leurs compositions élémentaires sont présentées en **Figure 3-9**.

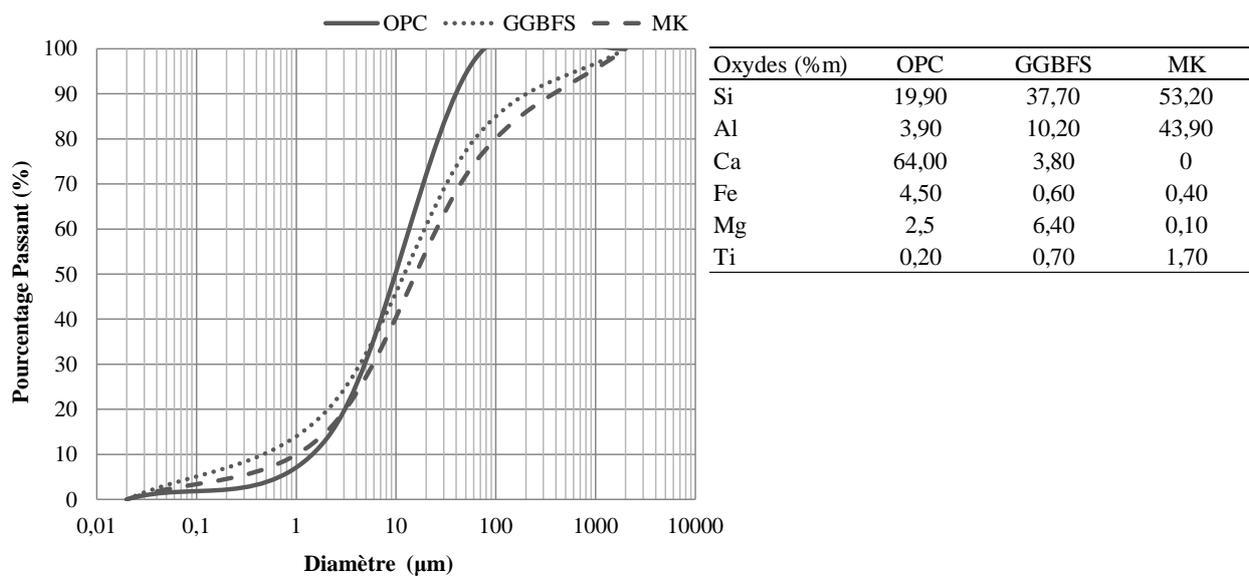


Figure 3-9 : Distribution granulométrique et composition en oxydes des matériaux et coproduits de l'étude

Les réactifs alcalins utilisés pour la géopolymérisation dans notre étude sont les réactifs usuellement utilisés dans la littérature. Ce choix nous permet de réduire le périmètre d'étude déjà assez large de la géopolymérisation. Les réactifs alcalins utilisés sont une combinaison d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) de densité 2,13 g/cm³ et de silicate de sodium (Na₂SiO₃) de densité 1,55 g/cm³. Le NaOH a été utilisé sous forme de pastille à 97% de pureté et provient de Sigma Aldrich. Le Na₂SiO₃ utilisé est fourni par Xatico Benelux France et provient de la gamme Géosil B47T avec un rapport molaire SiO₂/Na₂O de 1,7. Le Na₂SiO₃ est composé de 44% d'eau et 56% de solide.

2.2. Formulations

La géopolymérisation est un procédé complexe qui présente encore des zones d'ombres notamment dues aux nombreux facteurs entrant en jeu lors de sa formulation. Contrairement à la formulation d'un béton avec du ciment basée sur des rapports massiques et notamment sur le rapport Eau/Ciment, il est difficile d'utiliser une approche générale ou des relations théoriques pour formuler des géopolymères. Ceci est dû à plusieurs facteurs : la variabilité des précurseurs et de leur composition chimique, les différentes natures de réactif alcalin et leurs concentrations associées, les différents ratios massiques et les traitements pouvant être appliqués. Suite à une étude bibliographique, le présent rapport propose une méthodologie de formulation basée sur la variation de différents facteurs afin d'obtenir une résistance optimale.

Si l'on reprend la **Figure 3-4** présentée au début de chapitre, l'apport en oxydes des liants de notre étude peut être résumé dans le schéma repris ci-dessous :

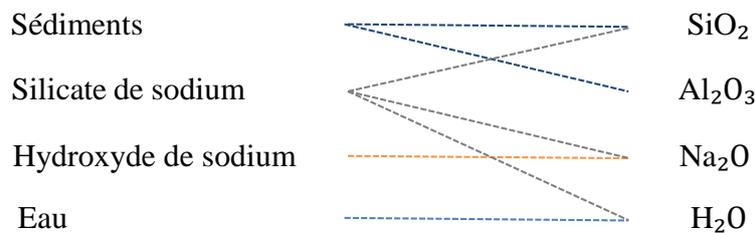


Figure 3-10 : Schéma des oxydes entrant en jeu lors de la réaction de géopolymérisation pour notre étude

La **Figure 3-10** permet de mettre en évidence que les sédiments et le silicate de sodium auront un apport un oxyde constant dans le mélange. En effet on ne peut pas changer la minéralogie des sédiments ni le ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ des silicates puisque la solution est industrialisée avec un ratio fixe. Afin de modifier les ratios molaires en mélange et ainsi d'observer leur effet sur les résistances mécaniques, on peut donc jouer sur trois critères :

- Le rapport R/P qui peut varier de 0,30 à 0,45,
- Le rapport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ allant de 1,50 à 2,50,
- La molarité de la solution d'hydroxyde de sodium afin de modifier la quantité de Na_2O et de viser des ratios $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ dans la solution activatrice entre 1,20 et 1,90.

Ainsi, la première étape de formulation des liants est l'étude statistique de l'influence des rapports R/P et $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ sur les résistances des liants. L'influence des rapports R/P et $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ sera traitée par une étude d'analyse statistique par plan de mélange et d'optimisation simultanée. Une fois ces rapports fixés, l'influence de la variabilité des sédiments sur les résistances sera analysée à l'aide de deux méthodes combinées : l'analyse en composantes principales (ACP) et la régression

linéaire multiple. Cette étape permettra de fixer une formulation pour la deuxième étape dont l'objectif sera d'observer les comportements au jeune âge des mortiers formulés selon la molarité de la solution NaOH, l'utilisation de co-produit et le type de cure utilisé pour leur vieillissement. L'issue de ces étapes est de définir des formulations viables pour le reste de l'étude. Pour les deux étapes, toutes les formulations ont été calculées suivant la méthodologie décrite ci-dessous.

① Quantité de liant

Le volume de liant est maintenu fixe à 1 m³ pour toute l'étude. Par la suite, les quantités de réactifs alcalins (NaOH et Na₂SiO₃) et de précurseurs (sédiments et coproduits) ont été obtenues en variant le rapport Réactifs Alcalins/Précurseur (R/P) de 0,30 à 0,45. Ainsi pour un rapport R/P à 0,30 on obtient la formulation suivante :

$$\begin{aligned} \text{Quantité de liant} &= m_{\text{réactifs}} + m_{\text{précurseurs}} = 1 \\ \text{or } \frac{m_{\text{réactifs}}}{m_{\text{précurseurs}}} &= 0,30 \\ \Leftrightarrow \frac{1 - m_{\text{réactifs}}}{m_{\text{précurseurs}}} &= \frac{1 - (m_{\text{NaOH}} + m_{\text{Na}_2\text{SiO}_3})}{m_{\text{sédiments}} + m_{\text{coproduits}}} = 0,30 \end{aligned}$$

② Quantité de réactifs alcalins

D'après la littérature, le Na₂SiO₃/NaOH sera varié entre 1,5 et 2,5. La production de Na₂SiO₃ émet plus de CO₂ que celle du NaOH, on cherche donc à limiter son utilisation et si possible de favoriser un ratio faible de 1,5. En se basant sur ce choix, les masses individuelles de NaOH et de Na₂SiO₃ peuvent être déterminé par la relation décrite ci-dessous :

$$\begin{aligned} \text{Quantité de réactifs} &= \frac{m_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}}{m_{\text{NaOH}}} = 1,5 \\ \text{or } m_{\text{réactifs}} &= m_{\text{NaOH}} + m_{\text{Na}_2\text{SiO}_3} \\ \Leftrightarrow m_{\text{NaOH}} &= \frac{m_{\text{réactifs}}}{2,5} \\ \Leftrightarrow m_{\text{Na}_2\text{SiO}_3} &= 1,5 \cdot m_{\text{NaOH}} \end{aligned}$$

③ Molarité de solution de NaOH

La molarité de la solution NaOH permet de modifier le rapport SiO₂/Na₂O de la solution alcaline. En effet, le rapport initial de la solution de Na₂SiO₃ (1,7) peut être diminué à l'aide de l'ajout d'une solution liquide de NaOH à différentes concentrations. Cela permet d'atteindre les ratios optimums connus dans la littérature. La solution d'hydroxyde de sodium est obtenue par dissolution de pastilles

de NaOH solide dans un litre d'eau déminéralisée. En fonction de la quantité massique de pastilles ajoutée, on peut préparer des solutions à différentes concentrations ce qui permet de modifier les rapports SiO₂/Na₂O. Pour notre étude, trois ratios SiO₂/Na₂O ont été choisis sur la base d'une étude littéraire : 1,2, 1,4 et 1,6. La molarité de la solution est déterminée comme suit :

$$m_{NaOH} = \frac{n \cdot M}{\%pureté} \cdot 100$$

Avec m_{NaOH} = la masse de NaOH à dissoudre dans 1L de solution en g que l'on retrouve dans la formule suivante : $\%Na_2O = m_{NaOH} / (m_{NaOH} + m_{H_2O})$, n = la molarité de la solution et M = la masse molaire de l'hydroxyde de sodium qui est de 40 g/mol. Ainsi si on veut 1L d'une solution avec une concentration de 10M, on introduit 412,37g de pastilles de NaOH. Par conséquent, les solutions de NaOH 10M contiennent 29,57% en masse de Na₂O. Trois solutions de NaOH seront donc utilisées, 0,5M, 2M et 4M ce qui représente 1,96%, 7,41% et 10,71% de Na₂O respectivement. Ces molarités sont basses par rapport à ce qu'on peut trouver dans la littérature mais correspondent à des ratios logiques en solution.

④ Détermination de la quantité d'eau

L'eau totale présente dans le liant doit être déterminée pour calculer le rapport E/S du géopolymère. Elle représente la somme de la masse d'eau présente dans la solution de NaOH et de Na₂SiO₃ et de l'eau ajoutée en supplément pour atteindre une ouvrabilité désirée. Elle prend aussi en compte la teneur initiale des sédiments. La teneur en eau est déterminée comme suit :

$$\text{Quantité d'eau} = m_{NaOH} \cdot (1 - \%Na_2O) + m_{Na_2SiO_3} \cdot 0,56 + w\% \cdot m_{sédiments} + m_{eau}$$

⑤ Formulations

La première partie de l'étude, partie statistique, permet de définir une formulation optimale GSB, pour « Gepolymer sediment-based binder », à base de sédiments de dragage non traités et de réactifs alcalins. L'obtention de cette formulation est décrite **Section 3**. Par la suite, toutes les formulations étudiées s'articulent autour de cette formulation de référence.

Suite à la définition d'une formulation GSB « optimale », de nouvelles formulations ont été définies afin d'observer (i) l'influence de la molarité NaOH. La nomenclature de ces formulations correspond à la molarité de la solution NaOH. Par exemple, GSB_0,5 est la formulation avec une solution de NaOH à 0,5M et (ii) l'ajout de coproduits (OPC, GGBFS et MK) dans les matrices. Les liants GSB_OPC, GSB_GGBFS et GSB_MK correspondent respectivement à des liants auxquels 10% d'OPC, de GGBFS et de MK ont été ajoutés en substitution des sédiments. Les liants GSB_MK50 et GSB_GGBFS50 correspondent à des liants où la phase précurseur est constituée à 50% de sédiments non traités et à 50% de GGBFS ou de MK et où le pourcentage en réactifs alcalins a été augmenté. Le

liant OPC sert de référence et correspond à un mélange de sédiments non traités avec 10% d'OPC sans ajout de réactifs alcalins. L'objectif est de comparer le recours à un traitement hydraulique à base de ciment à un traitement à base de réactifs alcalins pour les sédiments de dragage.

Pour chaque formulation, les volumes ont été fixés à 1 m³ et les sédiments ont été utilisés à une teneur en eau à 30% afin d'éviter l'apport d'eau extérieure et d'avoir une maniabilité adéquate pour la fabrication des éprouvettes. Les pastilles de NaOH ont été dissoutes directement dans la solution de Na₂SiO₃ et non dans de l'eau afin de diminuer le rapport E/S. Les formulations sont présentées en **Tableau 3-1**. La **Figure 3-11** résume, en proportion massique, les formulations de la thèse.

Tableau 3-1 : Formulations utilisées dans la thèse

Référence	Masse (g)								E/S
	Sédiments		OPC	GGBFS	MK	NaOH	Na ₂ SiO ₃	Eau supplémentaire	
	Solide	Eau							
GSB_0,5	800,0	240,0	-	-	-	96,0	144,0	-	0,5
GSB_2	800,0	240,0	-	-	-	96,0	144,0	8,0	0,5
GSB_4	800,0	240,0	-	-	-	96,0	144,0	12,0	0,5
OPC	871,0	261,0	87,0	-	-	-	-	90,0	0,4
GSB_OPC	816,0	245,0	82,0	-	-	14,0	153,0	35,0	0,4
GSB_GGBFS	816,0	245,0	-	82,0	-	14,0	153,0	35,0	0,4
GSB_MK	816,0	245,0	-	-	82,0	14,0	153,0	35,0	0,4
GSB_GGBFS50	502,0	151,0	-	502,0	-	28,0	310,0	95,0	0,4
GSB_MK50	477,0	143,0	-	-	477,0	28,0	310,0	100,0	0,4

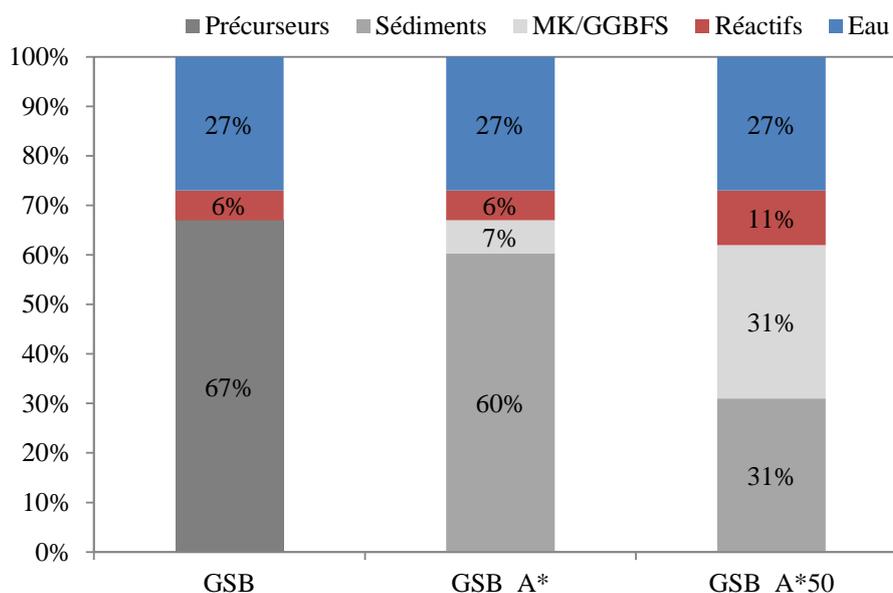


Figure 3-11 : Compositions massiques des liants (A = MK ou GGBFS)*

Les rapports molaires des mélanges géopolymérisés, calculés en fonction de la minéralogie des sédiments et des réactifs avant réaction, sont présentés dans le **Tableau 3-2**. Il convient de noter que les rapports Si/Al calculés se réfèrent aux quantités molaires de Si et Al présents dans les systèmes étudiés. Les quantités réelles disponibles pour la géopolymérisation peuvent être différentes selon le degré de dissolution de chaque minéral présent dans le sédiment. Les valeurs minimales et maximales indiquées dans le tableau correspondent aux intervalles décrits dans la littérature. On remarque que si le $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ a été défini pour correspondre aux intervalles, les autres ratios, dépendant de la minéralogie des sédiments, ne satisfont pas les valeurs préconisées. Néanmoins, elles restent légèrement supérieures ou inférieures à ces valeurs et sont dans le même ordre de grandeur.

Tableau 3-2 : Ratio molaire des liants étudiés

Ratios molaires	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$
Valeurs min	3,50	0,80	10,00	1,25
Valeurs max	4,50	1,25	15,00	1,95
GSB_0,5	5,54	0,44	21,99	1,60
GSB_2	5,55	0,50	19,14	1,40
GSB_4	5,54	0,57	16,64	1,20
GSB_OPC	5,65	0,45	12,96	1,20
GSB_GGBFS	5,62	0,90	12,96	1,20
GSB_MK	5,36	0,40	12,96	1,20
GSB_GGBFS50	6,69	3,73	12,55	1,20
GSB_MK50	5,24	0,53	12,54	1,20

Les mortiers ont été réalisés selon la norme NF EN 196-1 [111] dans un malaxeur de 5L. Les mélanges ont été coulés dans des moules standards de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ puis montés avec une table vibrante. Les éprouvettes ont été démoulées après 48 heures et stockées dans une salle de stockage à 20°C et une humidité relative de plus de 60%. Les étapes de fabrication sont décrites **Figure 3-12**.



Figure 3-12 : Étape de fabrication des éprouvettes – Du séchage des sédiments jusqu'à la cure

2.3. Méthode

2.3.1. Temps de prise

Les temps de prise des formulations ont été déterminés avec l'appareil manuel Vicat selon la norme NF EN 196-3 [112]. Les liants ont été introduits dans le dispositif juste après le malaxage et les temps de prise ont été mesurés dès l'ajout des réactifs alcalins dans le mélange afin de correspondre le plus possible à la norme dont les mesures des prises démarrent dès l'introduction du ciment.

2.3.2. Vitesse des ondes

Des spécimens de dimensions $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ ont été préparés et trois spécimens de chaque mélange ont été testés quotidiennement. Le système à ultrasons PUNDIT (Portable Ultrasonic Nondestructive Digital Indicating Tester) a été utilisé pour mesurer la vitesse des ondes ultrasonores. Les temps de dispersion ont été mesurés à l'aide d'un transducteur émetteur qui émet une impulsion électrique dans une onde de pression longitudinale d'une fréquence de 200 kHz et est reçu par un transducteur récepteur, tous deux placés sur les côtés opposés des échantillons. La distance réelle entre l'émetteur et le récepteur a été obtenue en mesurant l'épaisseur des échantillons entre deux faces opposées. Les vitesses ont été calculées en divisant la distance réelle par le temps de réception des ondes ultrasonores par le récepteur.

2.3.3. Résistance à la compression et à la flexion

Une approche basée sur l'évaluation des résistances à la compression et à la flexion a été choisie dans notre étude afin d'observer les premiers mécanismes mis en jeu lors de la formulation de géopolymère à partir de sédiments non traités. La résistance d'un matériau est le premier paramètre pris en compte dans la caractérisation des matériaux du génie civil. Ainsi les mesures de résistance à la compression et flexion ont été réalisées conformément à la norme NF EN 1015-11 [113] à l'aide d'une presse électromécanique d'une capacité de 100 kN (**Figure 3-13**) à une vitesse de chargement constante de 0,6 mm/min. Trois éprouvettes prismatiques de dimensions $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ sont testées à différentes échéances : 7, 28 et 90 jours.

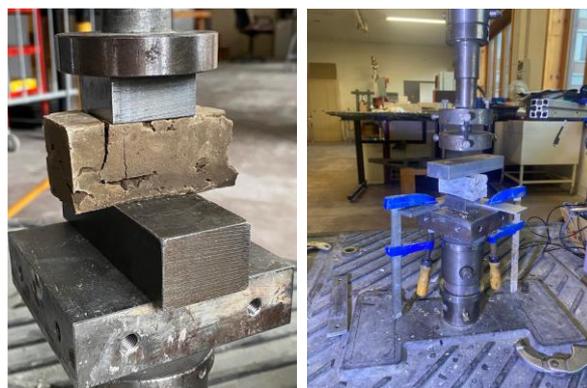


Figure 3-13 : Photos de la presse et des essais de compression réalisés sur les éprouvettes de GSB

3. Étude statistique : Définition de la formulation de référence (GSB)

3.1. Influence des rapports massiques (R/P et Na₂SiO₃/NaOH)

Dans l'objectif d'observer l'effet combiné de la variation des rapports R/P et Na₂SiO₃/NaOH une méthode d'analyse statistique par plan de mélange a été choisie. Dans les plans d'expériences, la somme des composants en volume, doit être égale à 1. Afin de définir le liant GSB, le domaine d'étude défini est un espace à quatre dimensions : sédiments, NaOH, Na₂SiO₃ et eau. D'après la contrainte fondamentale des mélanges on obtient la relation suivante :

$$\sum_{i=1}^q X_i = 1 \Leftrightarrow X_{\text{sédiments}} + X_{\text{NaOH}} + X_{\text{Na}_2\text{SiO}_3} + X_{\text{Eau}} = 1$$

Avec X_i = la proportion volumique du constituant i et q = le nombre de constituants dans le mélange X . Une fois la contrainte fondamentale établie, des conditions de mélanges sont nécessaires. Pour cela on utilise la conception des sommets extrêmes développée par MacLean et Anderson [114] où les plans de mélange sont bornés en sous régions expérimentales dans lesquels le contenu des constituants est limité entre des valeurs dans une plage de 0 à 1. Dans le présent manuscrit, les limites inférieures et supérieures des constituants ont été établies sur la base d'essais préliminaires consistant à trouver la teneur en eau optimale des sédiments et de définir le rapport E/S. Suite à ces essais, la teneur en eau des sédiments a été choisie à 30% ce qui correspond à un rapport E/S de 0,48. Au-delà de 30%, les sédiments s'aggloméraient et une étape de concassage était nécessaire rendant leur malaxage plus complexe. De plus, cette teneur était suffisante pour permettre la confection des éprouvettes. La molarité de la solution NaOH a été fixée à 4M dans cette étude.

Les facteurs d'influences choisies, basés sur la littérature, sont les suivants : (a) R/P allant de 0,30 à 0,45 et (b) Na₂SiO₃/NaOH allant de 1,5 à 2,5, ce qui donne les limites suivantes :

$$0 \leq 0.582 \leq X_{\text{sédiments}} \leq 0.614 \leq 1$$

$$0 \leq 0.074 \leq X_{\text{NaOH}} \leq 0.075 \leq 1$$

$$0 \leq 0.112 \leq X_{\text{Na}_2\text{SiO}_3} \leq 0.187 \leq 1$$

$$0 \leq 0.157 \leq X_{\text{Eau}} \leq 0.197 \leq 1$$

Une fois les limites définies, la matrice de mélange a été générée par le logiciel Design-Expert (**Tableau 3-3**). La conception de la matrice comprend 19 mélanges dont dix points de modèle, quatre points d'ajustement, permettent de témoigner de l'écart entre le modèle réel et le phénomène étudié (la résistance à la compression ici), et quatre points de répétition pour assurer la nature aléatoire du plan de mélange. Les mélanges ont été générés en utilisant un modèle cubique afin de prendre en compte

les interactions de troisième ordre entre les constituants. Par la suite et en se basant sur l'algorithme développé par Design Expert, plusieurs itérations sont réalisées (~20) afin de proposer une matrice représentative de mélange.

Tableau 3-3 : Matrice de mélange et paramètres d'influence

Formulation	Proportions constituants [%m]				Ratios Molaires			Ratios Massiques	
	X_{SED}	X_{NaOH}	$X_{Na_2SiO_3}$	X_{H_2O}	SiO_2/Al_2O_3	H_2O/Na_2O	Na_2O/Al_2O_3	R/P	$Na_2SiO_3/NaOH$
1	0,593	0,074	0,173	0,161	5,86	17,62	0,78	0,42	2,33
2	0,582	0,075	0,186	0,157	5,96	17,29	0,84	0,45	2,48
3	0,613	0,075	0,115	0,197	5,49	20,23	0,56	0,31	1,54
4	0,597	0,075	0,151	0,177	5,72	18,45	0,70	0,38	2,01
5	0,601	0,074	0,128	0,197	5,58	19,46	0,61	0,34	1,72
6	0,597	0,075	0,151	0,177	5,72	18,45	0,70	0,38	2,01
7	0,582	0,075	0,146	0,197	5,71	18,66	0,70	0,38	1,95
8	0,617	0,074	0,112	0,197	5,46	20,36	0,54	0,30	1,51
9	0,617	0,075	0,132	0,176	5,58	19,31	0,61	0,34	1,76
10	0,596	0,074	0,152	0,178	5,73	18,33	0,70	0,38	2,06
11	0,583	0,075	0,156	0,185	5,78	18,25	0,73	0,40	2,09
12	0,617	0,074	0,135	0,173	5,60	19,08	0,62	0,34	1,82
13	0,604	0,074	0,138	0,184	5,63	18,95	0,64	0,35	1,86
14	0,582	0,074	0,187	0,157	5,97	17,20	0,84	0,45	2,53
15	0,582	0,074	0,147	0,197	5,72	18,54	0,70	0,38	1,99
16	0,582	0,075	0,168	0,176	5,85	17,82	0,77	0,42	2,25
17	0,601	0,074	0,128	0,197	5,58	19,46	0,61	0,34	1,72
18	0,582	0,075	0,168	0,176	5,85	17,82	0,77	0,42	2,25
19	0,607	0,074	0,162	0,157	5,78	17,96	0,73	0,39	2,19
Minimum	0,582	0,074	0,112	0,157	5,46	17,20	0,54	0,30	1,51
Maximum	0,617	0,075	0,187	0,197	5,97	20,36	0,84	0,45	2,53

Le tableau présente les ratios molaires SiO_2/Al_2O_3 , H_2O/Na_2O et Na_2O/Al_2O_3 calculé en fonction des proportions volumiques et des compositions chimiques des constituants. Une relation linéaire s'établit entre rapport molaire et massique. À mesure que les rapports R/P et $Na_2SiO_3/NaOH$ augmentent, les rapports molaires augmentent.

Une fois les mélanges définis, trois éprouvettes ont été confectionnées pour chaque mélange et testées à la compression après 28 jours de cure ($T=20^\circ C$ et $hr = 60\%$). La partie expérimentale permet de lier les paramètres d'entrées, soit les proportions en constituants à une variable d'intérêt qui est la résistance à la compression.

La **Figure 3-14** présente les résultats obtenus expérimentalement de résistance à la compression pour les dix-neuf mélanges définis par Design Expert. Les intervalles correspondent aux écarts-types mesurés. Les valeurs de résistance à la compression varient entre 1,27 MPa et 3,68 MPa. L'analyse par

plan de mélange a permis de mettre en avant un optimum de formulation pour le mélange n°3. Le mélange n°3 correspond à un rapport R/P de 0,31 et Na_2SiO_3 de 1,54.

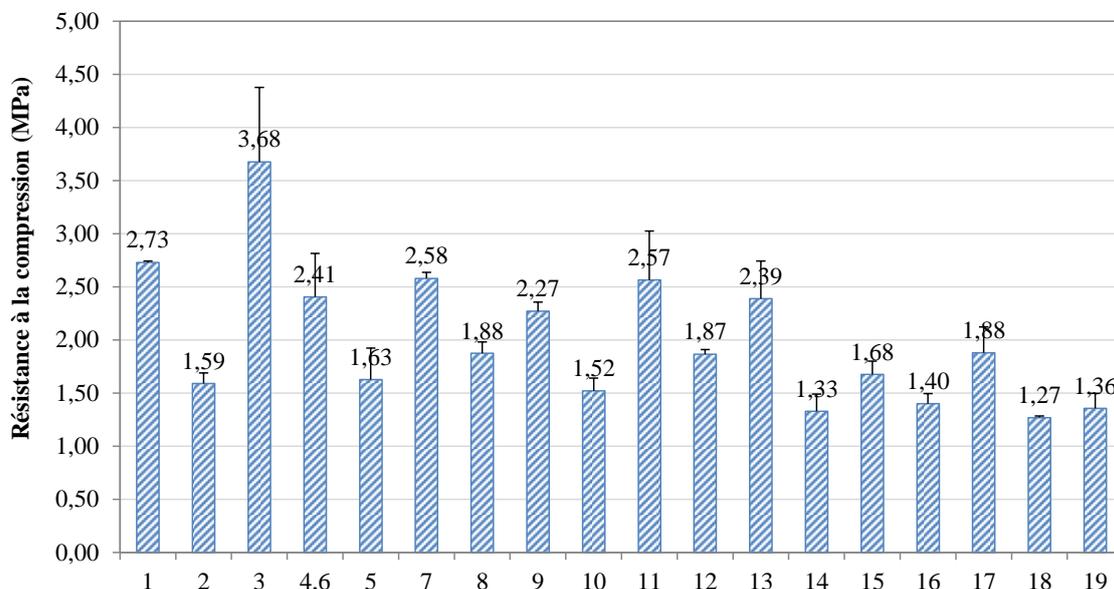


Figure 3-14 : Résistance à la compression des 19 mélanges

Les graphiques de la Figure 3-15 présentent les résultats de corrélation entre les résistances mécaniques obtenues et les rapports R/P et $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$. Le coefficient de détermination linéaire de Pearson (R^2) pour les deux corrélations est faible et (0,17 pour R/P et 0,19 pour $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$). La relation linéaire n'est donc pas suffisante pour décrire les corrélations et le recours à des relations polynomiales est nécessaire. À partir d'un degré trois, l'augmentation du polynôme permet de mieux décrire les valeurs. Les phénomènes en jeu lors de l'augmentation des rapports R/P et $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ sont donc complexes et difficilement analysables par linéarité.

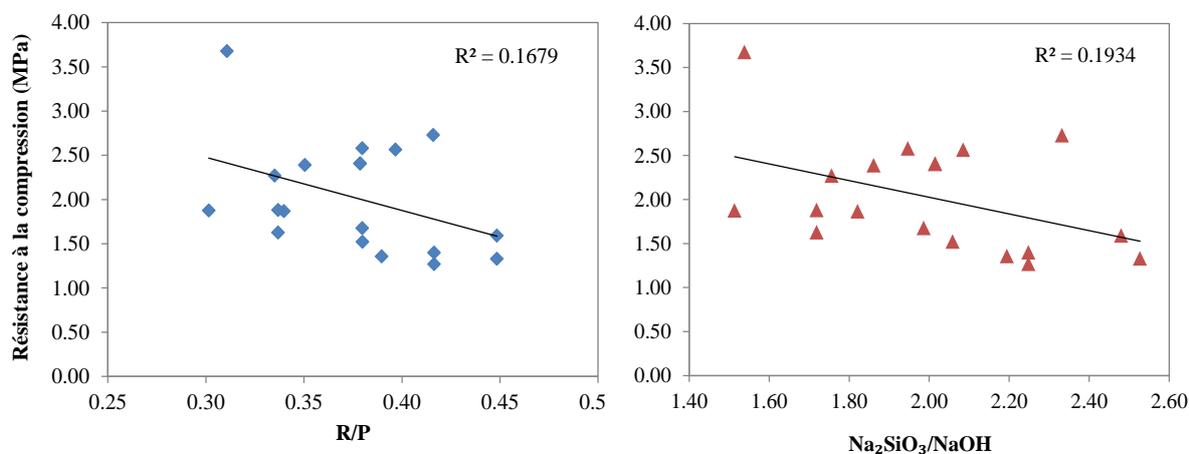


Figure 3-15 : Résistance à la compression en fonction de R/P (à gauche) et $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ (à droite)

L'utilisation de l'analyse par plan de mélange a permis de définir un optimum avec la formulation numéro 3 mais n'a pas permis d'évaluer l'influence de chaque composé afin d'obtenir des règles

d'élaboration. En raison de la contrainte des mélanges et afin de prendre en compte les effets d'ordres supérieurs comme les interactions ternaires, le modèle cubique réduit de Scheffé [115] a été utilisé pour décrire la situation expérimentale. Ce choix a permis de linéariser les polynômes avec des relations de degré trois. L'équation (1) a permis de calculer un polynôme afin de représenter la résistance mécanique selon les facteurs d'influence du plan de mélange.

$$y = \sum_{i=1}^k a_i x_i + \sum_{j>1}^k a_{ij} x_i x_j + \sum_{k>j>i}^k a_{ijk} x_i x_j x_k + \epsilon \quad (1)$$

Dans cette équation, y correspond à la variable d'intérêt soit la résistance mécanique dans cette étude, x_i représentent la fraction volumique du composant i , a_i , a_{ij} et a_{ijk} sont les coefficients polynomiaux dont le nombre de constituants de l'expérience est k . Le modèle a été validé au vu de la valeur du R^2 (0,97), coefficient de détermination, du R^2 ajusté (0,88) et de la valeur- p de 0,016 ($<0,05$) qui signifie que le modèle est bien ajusté. L'équation de prédiction de la résistance, valable dans les plages de valeurs définies plus haut, est présentée ci-dessous :

$$\begin{aligned} R_c = & 53792,3X_{SED} + 3488130,0X_{NaOH} + 22965,8X_{Na_2SiO_3} + 242420,0X_{H_2O} \\ & -4483220,0X_{SED}X_{NaOH} - 74279,0X_{SED}X_{Na_2SiO_3} - 455106,0X_{SED}X_{H_2O} \\ & -3988860,0X_{NaOH}X_{Na_2SiO_3} - 6973770,0X_{NaOH}X_{H_2O} - 144559X_{Na_2SiO_3}X_{H_2O} \\ & +821640,0X_{SED}X_{NaOH}X_{Na_2SiO_3} + 6001280,0X_{SED}X_{NaOH}X_{H_2O} \\ & +70368,7X_{SED}X_{Na_2SiO_3}X_{H_2O} + 1397020,0X_{NaOH}X_{Na_2SiO_3}X_{H_2O} \end{aligned}$$

L'équation peut être utilisée pour faire des prédictions sur la résistance mécanique pour des niveaux donnés de chaque facteur. Ici, les niveaux doivent être spécifiés dans les unités d'origine pour chaque facteur. Cette équation ne peut pas être utilisée pour déterminer l'impact relatif de chaque facteur car les coefficients sont mis à l'échelle pour s'adapter aux unités de chaque facteur et l'ordonnée à l'origine n'est pas au centre de l'espace de conception. De plus, au-delà des sommets extrêmes définis, l'équation ne permet pas d'obtenir des valeurs de résistance valable.

La **Figure 3-16** montre la différence entre les valeurs obtenues avec le modèle cubique et celle obtenue expérimentalement. La **Figure 3-17** représente la surface de réponse (a) et le contour (b) qui illustrent la relation entre la résistance mécanique (y) et la variation de la fraction massique des constituants en gardant X_{NaOH} aux valeurs du barycentre. L'observation de la surface de réponse (a) permet de déterminer et de valider l'optimum du mélange qui correspond à une valeur de 3,7 MPa. Le contour se lit comme un diagramme ternaire avec, en triplet, les valeurs de X_{SED} , X_{H_2O} et $X_{Na_2SiO_3}$.

On peut aussi observer le rôle prépondérant des sédiments puisqu'à mesure que X_{SED} diminue, soit que la quantité de précurseurs diminue, la résistance mécanique diminue.

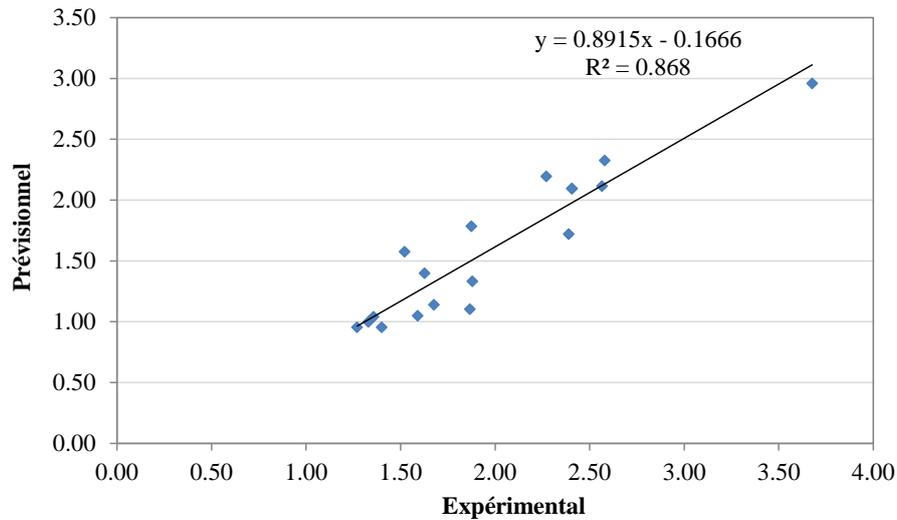


Figure 3-16 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et prédites par le modèle

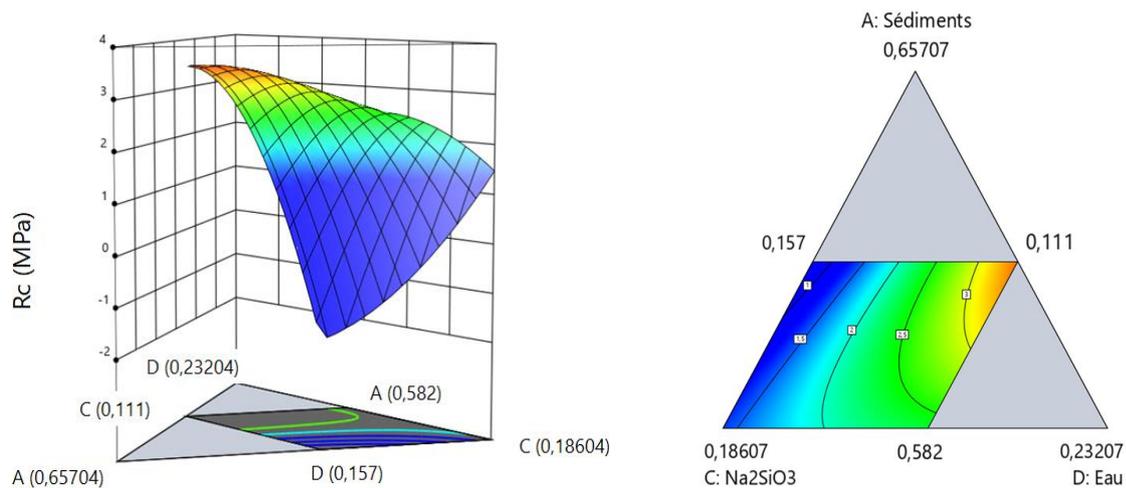


Figure 3-17 : Surface de réponse (a) et contour (b) de la résistance mécanique pour le plan de mélange (les zones ombrées sont les zones interdites)

L'analyse par plan de mélange est une méthode appropriée pour concevoir des liants géopolymères à partir de sédiments. L'utilisation d'un modèle cubique réduit a permis de trouver une combinaison de facteurs correspondant à un profil de réponse optimale. La résistance mécanique la plus élevée a été obtenue avec un rapport massique Na₂SiO₃/NaOH de 1,5 et un rapport massique Activateur/Précurseur de 0,31. Cependant, l'étude menée montre que pour nos mélanges et pour ces écarts de valeurs, les rapports R/P et Na₂SiO₃ ont une faible influence sur la résistance à la compression comparée à la molarité. Néanmoins, couplée avec l'étude expérimentale, cette analyse a permis de définir les ratios massiques optimums à utiliser pour la formulation des GSB.

3.2. Influence des propriétés des sédiments

La formulation de GSB optimale a été définie comme un mélange de 79% de sédiments non traités à une teneur en eau de 30% et 31% de réactif alcalin en masse. Le mélange de réactifs alcalins est une combinaison d'une solution à 4 mol.L⁻¹ de NaOH et de Na₂SiO₃ avec un rapport pondéral optimal de la solution SiO₂/Na₂O de 1,2. Le rapport Na₂SiO₃/NaOH a été défini à 1,54. On décide de fixer la formulation suivante obtenue avec les sédiments de Pauillac :

$$1 \text{ m}^3 = 0,62. m_{\text{sédiments secs}} + 0,19. m_{\text{eau sédiments}} + 0,08. m_{\text{NaOH}} + 0,12. m_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}$$

La suite de l'étude vise désormais à observer l'influence des propriétés physico-chimiques des sédiments sur la résistance mécanique. Afin d'observer l'influence des paramètres physico-chimiques des sédiments sur la résistance mécanique, huit sédiments parmi ceux caractérisés ont été sélectionnés. Trois éprouvettes 4 x 4 x 16 cm³ ont ensuite été coulées pour chaque sédiment en conservant les proportions optimales définies. La **Figure 3-18** présente les résultats de résistances obtenues à 28 jours en fonction du sédiment utilisé.

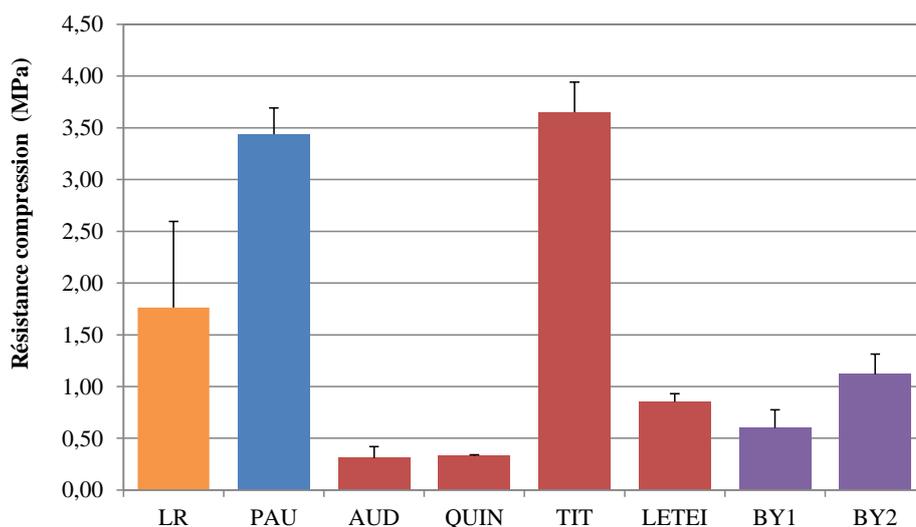


Figure 3-18 : Évolution de la résistance à la compression en fonction des sédiments utilisés

Les résultats des huit individus testés vont de 3,64 MPa pour TIT à 0,31 MPa pour AUD. La formulation réalisée avec les sédiments de Pauillac présente une résistance à la compression satisfaisante (3,5 MPa) grâce aux étapes précédentes d'optimisation des paramètres. Comme TIT possède des propriétés similaires, sa résistance est proche. Néanmoins, pour QUIN, qui était considéré aussi comme plus viable, la résistance mécanique obtenue est faible (0,33 MPa). Il est donc nécessaire d'identifier les paramètres qui expliquent cette variabilité dans le but d'améliorer les compréhensions et de favoriser l'utilisation des sédiments à grande échelle. La méthode choisie pour identifier la relation entre les variables d'entrées, c'est-à-dire les paramètres de caractérisation des sédiments, et la résistance mécanique (Rc), est la méthode de régression linéaire multiple. Elle permet de mettre en

lien une variable dépendante, Rc , avec des variables indépendantes telles que définies dans l'équation ci-dessous :

$$Rc = \sum_{i=0}^n a_0 + a_1 \cdot X_1 + a_2 \cdot X_2 \dots + a_n \cdot X_n + \varepsilon_i$$

Avec n = le nombre de paramètres considéré, a_i le coefficient d'influence attribué à chaque variable explicative X_i et ε_i l'erreur du problème. Avant d'effectuer une analyse de régression, les paramètres linéairement corrélés doivent être éliminés à partir des données d'entrée à l'aide d'un outil d'exploration de données appelé analyse en composantes principales (ACP). Elle permet de visualiser la ressemblance ou non des sédiments selon les nombreux paramètres qui les décrivent. Chaque paramètre est représenté par un facteur d'espace (axe) et la représentation géométrique associe un vecteur à chaque paramètre. Le produit scalaire de deux vecteurs est le coefficient de corrélation linéaire entre eux. Dans ces plans de projection de l'ACP, deux variables suivent une relation linéaire lorsque leurs positions sont proches du cercle unité et très proches les unes des autres (corrélation positive) ou proches de l'unité cercle et diamétralement opposés (corrélation négative).

Les variables d'entrée choisies sont les propriétés physico-chimiques des sédiments définies **Chapitre 2**. L'analyse prend donc en compte tous les paramètres physiques (granulométrie, surface spécifique, limites d'Atterberg, VBS, MO) mais une partie des paramètres chimiques. Les compositions élémentaires ont été limitées à Si, Al et Ca puisque ce sont les ions majoritairement réactifs lors de la géopolymérisation. Les teneurs en métaux lourds se résument au Cadmium (Cd) dont les teneurs étaient supérieures au seuil N1 définie par les arrêtés. Toutes les familles de minéraux identifiés par DRX ont été prises en compte. La **Figure 3-19** présente la projection des huit sédiments sur les axes les plus représentatifs.

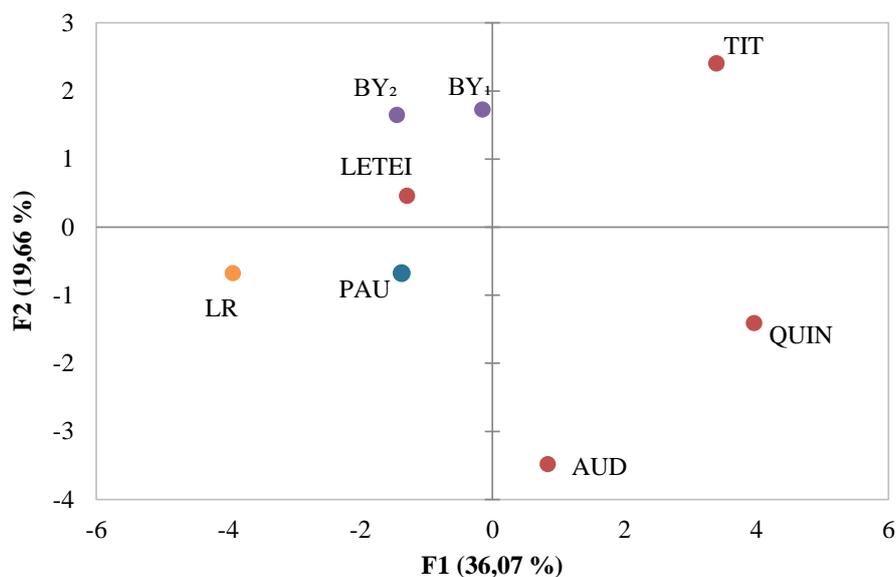


Figure 3-19 : Projection des huit sédiments sur les deux premières composantes principales

Cette visualisation permet de visualiser les sédiments similaires en termes de propriétés physico-chimiques. La visualisation bidimensionnelle des sédiments, représentant 59 % de l'inertie totale du jeu de données, permet d'observer une analogie entre les sédiments de LETEI, BY₁ et BY₂ qui se confirme au vu de leur résistance à la compression similaire obtenue. Il existe cependant une opposition entre TIT et PAU malgré des résistances proches.

La **Figure 3-20** présente les différentes analyses ACP établies afin de modéliser les liens entre les 16 paramètres étudiés. Trois axes ont été utilisés pour projeter les paramètres.

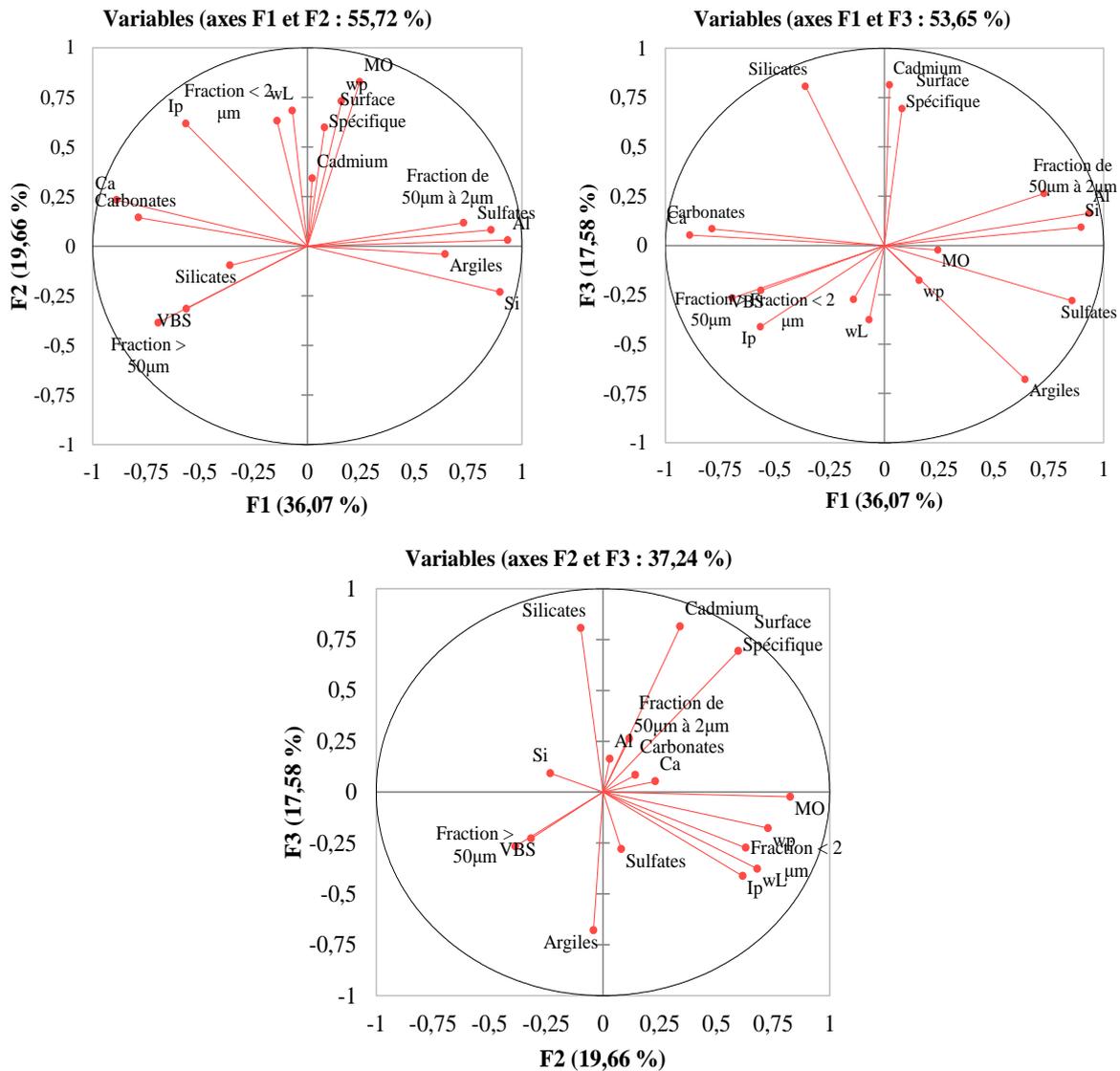


Figure 3-20 : Projections ACP (a) Plan factoriel 1-2 (b) Plan factoriel 1-3 (c) Plan factoriel 2-3

La projection ACP F1-F2, illustre une corrélation forte entre plusieurs paramètres notamment entre : la limite de plasticité avec la matière organique et la limite de liquidité, la teneur en calcium et en carbonates et entre la teneur en argiles et en sulfate. Les teneurs en chlorures n'ont pas été prises en compte dans l'analyse puisque ces données étaient manquantes pour certains Ports. Plusieurs études sur les sédiments ont suggéré une forte corrélation entre la matière organique contenue dans les

sédiments et les limites d'Atterberg. Zentar et al. [116] ont observé qu'une diminution de la teneur en matière organique de sédiments entraînait une diminution significative de leur limite plastique. La corrélation de la limite de plasticité avec celle de liquidité a aussi été observée par plusieurs études, notamment celle de Moghrabi et al. [94] et de Maherzi et al. [117] dont les choix ont été de supprimer ces paramètres en faveur de l'indice de plasticité I_p pour représenter la sensibilité des sédiments à l'eau. Pour ce qui est de la teneur en calcium, il est logique que ce paramètre soit corrélé à la teneur en carbonate des sédiments puisque le carbonate présent dans le sédiment est la calcite dont la composition chimique est CaCO_3 . Dernièrement, on peut expliquer la corrélation entre l'argile et le sulfate par le pouvoir inhibiteur de l'argile à réduire le taux de sulfate dans les sédiments. De nombreuses études ont montré que la minéralogie des sédiments et particulièrement les teneurs en argile, a un impact sur le taux de réduction des sulfates dans les sédiments marins [118]. Ces corrélations sont observables sur les projections réalisées sur différents axes malgré des pourcentages de représentation moins importants.

Le **Tableau 3-4** présente les paramètres corrélés selon la projection factorielle 1-2. Ces résultats sont corrélés avec les observations faites en observant les projections. Seules les corrélations les plus fortes ($>0,90$) ont été sélectionnées. Les paramètres les plus fortement corrélés sont celle entre les fractions sableuses ($>50 \mu\text{m}$) et les fractions limoneuse ($50 \mu\text{m}$ à $2 \mu\text{m}$) analysées par granulométrie, les limites w_p et w_L , les teneurs en Si et Al, la teneur en Ca et en carbonates et finalement la teneur en silicates et en argiles. Parmi ces corrélations, certaines comme celle entre la teneur en limon et en sable et celle entre les teneurs en Si et Al, ne sont pas prises en compte puisqu'elles sont connues comme étant indépendantes.

Tableau 3-4 : Paramètres corrélés

Paramètres corrélés	Coefficients de corrélations
Fraction $> 50\mu\text{m}$: Fraction de $50\mu\text{m}$ à $2\mu\text{m}$	-0,952
w_p : w_L	0,929
Si : Al	0,905
Ca : Carbonates	0,955
Silicates : Argiles	-0,910

Pour les paramètres corrélés, des graphiques de relations linéaires ont été dressés afin de mieux définir les relations de linéarité et définir quel paramètre garder pour l'analyse par régression multiple. La **Figure 3-21** présente les cinq relations établies. Sur la base des résultats de corrélation, certains paramètres ne seront pas utilisés lors de l'étude par régression due à des corrélations trop fortes. Parmi elles, on choisit d'éliminer w_p et w_L et de représenter les limites d'Atterberg uniquement avec I_p qui présente des corrélations plus faibles avec les autres paramètres. On choisit aussi d'éliminer la teneur en Ca pour favoriser la teneur en carbonate et plus particulièrement en Calcite (CaCO_3). L'élimination des paramètres linéairement corrélés est une étape préalable essentielle avant l'analyse par régression.

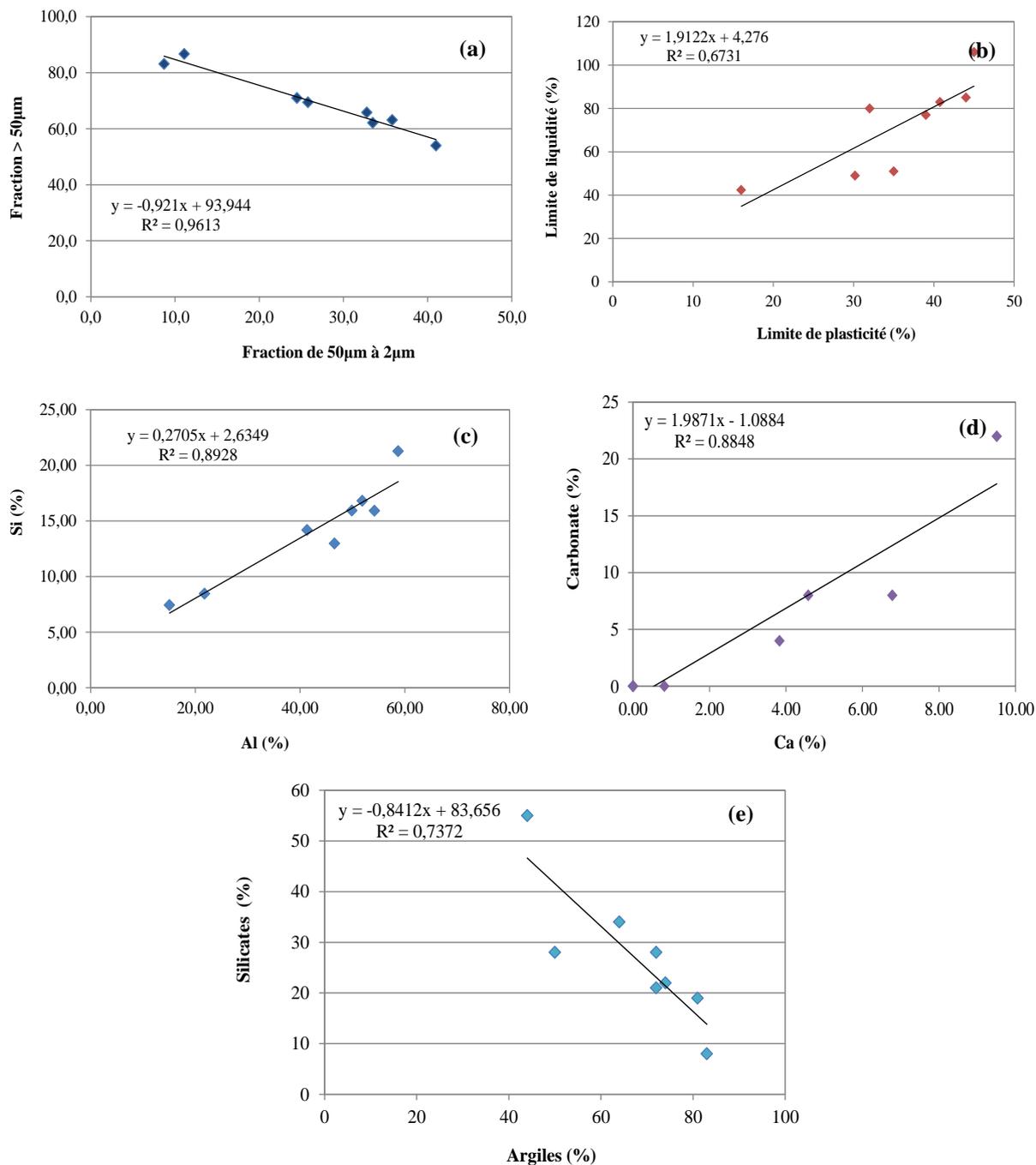


Figure 3-21 : Corrélations entre (a) Fraction > 50µm : Fraction de 50µm à 2µm (b) wL : wp (c) Si : Al (d) Carbonate : Ca (e) Silicates : Argiles

Le **Tableau 3-5** présente quatre modèles générés par régression linéaire multiple (RLM) afin de décrire la résistance à la compression en fonction des paramètres sélectionnés. Le coefficient de détermination R^2 ainsi que l'erreur quadratique moyenne (RMSE) des régressions linéaires effectuées sont aussi présentés. Les coefficients et leur écart type (σ) sont présentés avec, en gras, les coefficients les plus élevés témoignant de leurs fortes influences sur la résistance à la compression. La **Figure 3-22** présente les valeurs des coefficients normalisés avec un intervalle de confiance de 95%. Elle permet de mettre en avant les propriétés physico-chimiques ayant un impact positif et négatif sur la résistance.

Tableau 3-5 : Résultats des modèles de régressions

Régressions	Modèle 1	Modèle 2	Modèle 3	Modèle 4				
R ²	0,800	0,459	0,801	0,790				
Pr > F	0,734	0,672	0,426	0,210				
RMCE	1,589	1,507	1,120	0,939				
Paramètres du modèle	Coefficients	σ	Coefficients	σ	Coefficients	σ	Coefficients	σ
Constante	-5,57	13,38	153,35	111,88	-2,05	2,99	-1,19	1,23
Fraction < 2 μm	0,24	0,85	-	-	0,36	0,22	0,35	0,18
Fraction de 50μm à 2μm	0,07	0,18	-	-	0,02	0,05	-	-
Fraction > 50μm	0,00	0,00	-	-	0,00	0,00	-	-
Surface Spécifique	3,47	7,00	-	-	4,90	4,93	5,49	3,85
Ip	0,04	0,22	-	-	-	-	-	-
VBS	0,04	1,13	-	-	-	-	-	-
MO	-0,49	1,32	-	-	-0,32	0,29	-0,27	0,22
Si	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	-	-	-	-	-	-	-	-
Carbonates	-	-	-1,49	1,13	-	-	-	-
Silicates	-	-	-1,53	1,12	-	-	-	-
Argiles	-	-	-1,48	1,11	-	-	-	-
Sulfates	-	-	-2,05	1,64	-	-	-	-
Cadmium	-	-	-	-	-1,30	2,45	-1,63	1,88

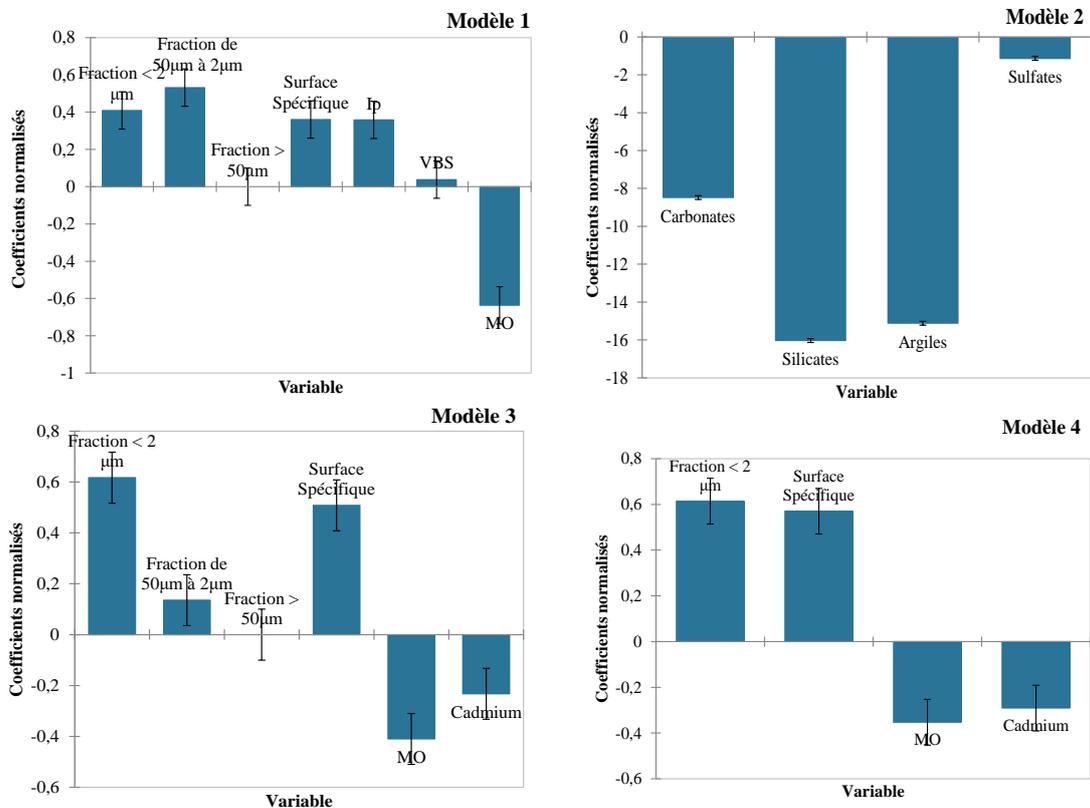


Figure 3-22 : Valeurs des coefficients normalisés pour chaque régression

Chaque modèle a été généré en fonction des paramètres sélectionnés afin d'obtenir le meilleur modèle pour prédire la résistance à la compression. Le modèle 1 permet de décrire la résistance en fonction des paramètres physiques uniquement et le modèle 2 avec les paramètres chimiques. Dans le modèle 3, seuls les paramètres obtenus par les Ports ont été sélectionnés afin d'établir un modèle facile à utiliser pour les futurs maitre d'œuvre, ces paramètres étant généralement caractérisés par les bureaux d'études pour le suivi environnemental des sédiments. Par la suite, le modèle 4 a été généré en prenant les paramètres aux coefficients les plus importants des modèles précédents surlignés en gras dans le tableau.

Selon ces modèles, quatre principaux paramètres significatifs influencent R_c : le pourcentage de grains $< 2 \mu\text{m}$ déterminé par la granulométrie, la Surface Spécifique, la teneur en matière organique et en Cadmium. Plus le pourcentage en argile et la surface spécifique augmentent, plus la résistance à la compression augmente tandis qu'au contraire la teneur en matière organique et des teneurs en Cadmium diminuent les résistances. La **Figure 3-23** illustre les différences entre la R_c trouvé expérimentalement et celle trouvée par le modèle 3 dont le R^2 est le plus élevé.

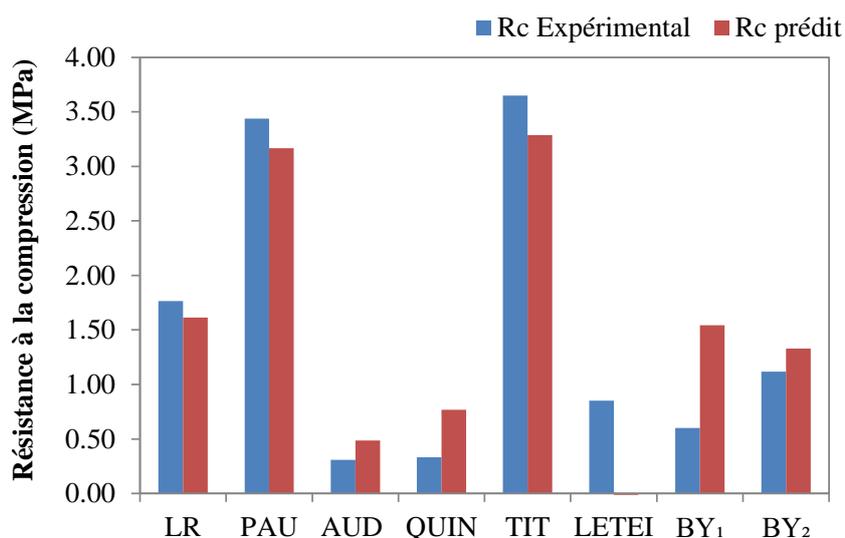


Figure 3-23 : Comparaison entre les résistances obtenues expérimentalement et avec le modèle 3

Bien que les différences soient faibles, il est difficile de généraliser ce modèle pour prédire les résistances à la compression de matrice similaire étant donné que le nombre de sédiments de l'étude (8) est peu significatif pour ce genre d'analyse. Néanmoins, ces résultats ont permis d'expliquer les différences de R_c selon le sédiment utilisé et notamment d'expliquer la faible réactivité de QUIN malgré des propriétés physico-chimiques adéquates. De plus, malgré que les études précédentes se soient centrées sur l'optimisation des paramètres de formulation de PAU, qui lui a permis d'atteindre des résistances élevées, l'étape ACP et RLM permet de conclure que les résistances avaient pu être légèrement améliorées si l'optimisation avait porté sur tous les sédiments, les tendances resteraient les mêmes puisque la composition des sédiments gouverne grandement leur résistance à la compression lors du procédé de géopolymérisation.

4. Étude expérimentale : Influence de la molarité, des coproduits et de la cure

L'étude statistique précédente a permis de définir un optimum pour les ratios massiques R/P et $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ et de définir une formulation pour le reste des travaux de thèse. Le verrouillage de cette formulation a mené à l'étude de la variabilité des sédiments sur les propriétés mécaniques des liants. À l'issue de cette étude, les sédiments de Pauillac (PAU) ont été choisis pour le reste de la thèse. Ce choix est motivé par la résistance à la compression obtenue qui, bien que plus faible que Titoune (TIT), les rend adéquates à la géopolymérisation. Leur disponibilité ainsi que leur facilité d'utilisation (lieu du dragage proche du laboratoire) ont aussi permis d'établir ce choix.

Ces paramètres étant fixés, l'objectif de l'étude expérimentale est de définir expérimentalement quelle molarité de NaOH permettra d'obtenir les meilleures performances mécaniques pour les liants à base de sédiments non traités. L'influence du rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (Ms) sera aussi étudiée puisqu'il est lié à l'augmentation de la molarité qui, par ajout de Na_2O , permet de le diminuer. De plus, l'influence de l'ajout des coproduits sera aussi étudiée. Alternativement, cette étape permet d'apporter une première réponse quant à l'hypothèse posée dans cette thèse à savoir : est-ce que les sédiments sans traitements peuvent réagir aux réactifs alcalins et développer des propriétés mécaniques adéquates à une utilisation dans les travaux publics ?

Avant de tester les résistances mécaniques, les temps de prises ont été mesurés afin d'observer si des cinétiques de durcissement avaient eu lieu dans les matériaux. La prise est le passage d'une pâte à la consistance fluide vers un état durci. Les prises des liants de l'étude sont présentées **Figure 3-24**.

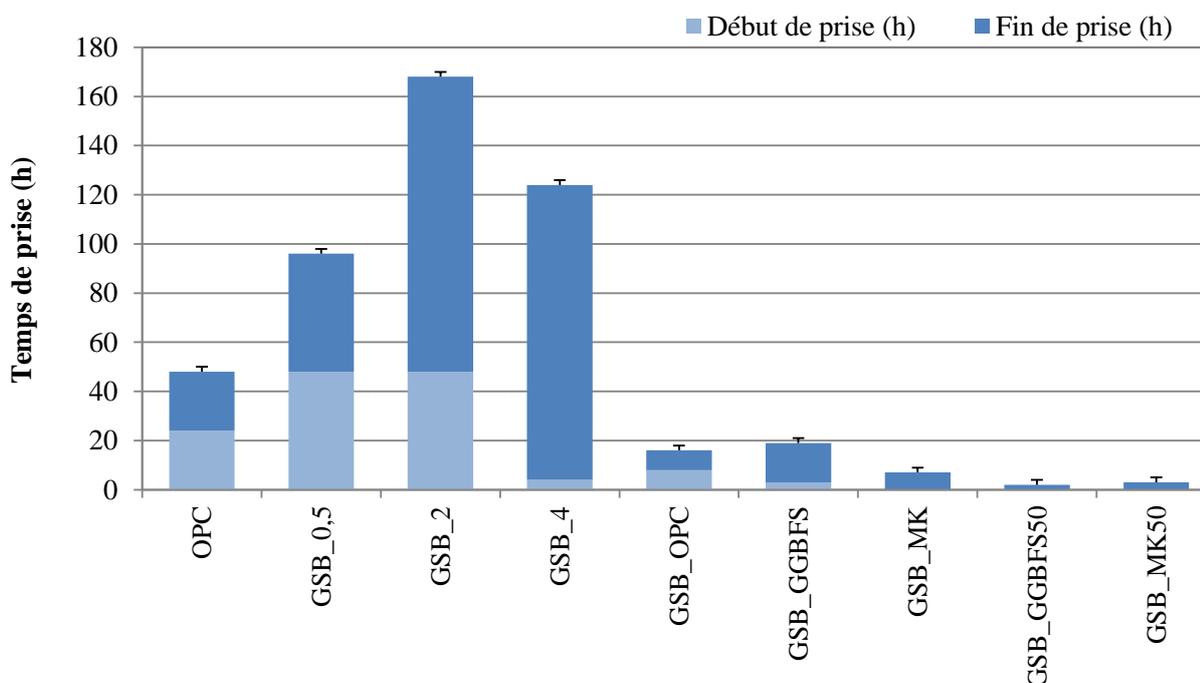


Figure 3-24 : Début et fin de prise des liants étudiés

Pour l'éprouvette GSB_0,5, les temps de prise initiaux et finaux sont de 24h (± 2 h) et 48h (± 2 h). Pour GSB_2 et GSB_4, les temps de prise sont de 48h (± 2 h) et 72h (± 2 h). Ces résultats sont contraires aux découvertes de la littérature qui indiquent qu'une augmentation de la molarité conduit à des temps de prise plus rapides. Ici, la formulation GSB_4 avec la molarité de NaOH la plus élevée (4M) a des temps de prise plus longs que GSB_0,5. Les temps de prises sont liés à la vitesse de dissolution des ions Al^{3+} et Si^{4+} qui forme le réseau géopolymère. Or, lorsque les molarités sont basses, les vitesses de dissolution des ions Al^{3+} et Si^{4+} sont faibles. Cette faible molarité favorise, en revanche, la précipitation d'ions Ca^{2+} qui peut mener à la formation de silicate de calcium hydraté (C-S-H). On peut donc envisager que pour GSB_0,5, la faible molarité a permis d'initier la formation de gel C-S-H dû à la libération de Ca^{2+} présents dans les sédiments qui a mené à des prises plus rapides. La formation de gel C-S-H explique aussi les temps de prise plus rapide pour OPC. Tandis que pour GSB_2 et GSB_4, les molarités choisies sont trop élevées pour la dissolution du Ca^{2+} mais pas assez pour obtenir une dissolution rapide des ions Al^{3+} et Si^{4+} .

Néanmoins, même pour la formulation GSB_0,5, les temps de prises observés sont relativement long comparés à des mortiers cimentaires où les temps de prise sont compris entre 30 et 600 min. Si la prise du ciment au contact de l'eau est immédiate, la prise des géopolymères peut être ralentie à un rapport E/S trop élevé. Une quantité importante d'eau dans les matrices doit s'évaporer lors du durcissement des géopolymères ce qui ralentit les cinétiques de dissolutions en complément des valeurs de molarités faibles. De plus, la présence de matière organique et de phase argileuse dans les sédiments qui retiennent l'eau et les cations ont pu retarder les prises [89], [119], [120]. L'ajout de coproduits est donc nécessaire afin d'enclencher les prises plus rapidement.

Avec l'ajout d'OPC (GSB_OPC) un début de prise plus rapide de 4h (± 2 h) et une fin de prise de 8h (± 2 h) sont observés du fait des réactions d'hydratation du ciment. Les temps de prise sont similaires pour GSB_MK et relativement plus longs pour GSB_GGBFS avec une fin de prise respectivement de 7h (± 2 h) et de 16h (± 2 h). Les temps de prise sont drastiquement plus faibles pour GSB_GGBFS50 et GSB8MK50 (2h et 3h). L'ajout de coproduits a permis de réduire les temps de prise, ce qui peut être dû à plusieurs mécanismes. Premièrement, les temps de prise sont souvent corrélés au degré de polymérisation de la matrice géopolymère [121]. L'ajout de MK et de GGBFS affecte directement le processus de géopolymérisation en augmentant la quantité de silice et d'alumine dans le système dont une partie contenue dans les sédiments a pu être retenue par ses fractions constitutives. De plus, l'augmentation de la quantité de Si^{4+} soluble accélère la polymérisation [122]. L'ajout de MK et de GGBFS facilite donc la formation de gel et conduit à une prise plus rapide. Le deuxième phénomène peut être lié à la diminution de l'eau. La formation de géopolymère n'implique pas de consommation nette d'eau [123] ainsi l'ajout de matériaux hydraulique comme OPC ou hydraulique latent comme GGBFS permet une meilleure consommation de l'eau superflue dans les matrices géopolymères et mène à des prises plus rapides.

La **Figure 3-25** présente les résultats de vitesse de dispersions d’ondes pour les éprouvettes GSB_0,5, GSB_2 et GSB_4. L’objectif est d’observer si la vélocité des ondes traversant les matériaux corrèle avec les observations précédentes d’une prise plus longue à jeune âge pour les éprouvettes avec des molarités plus élevées.

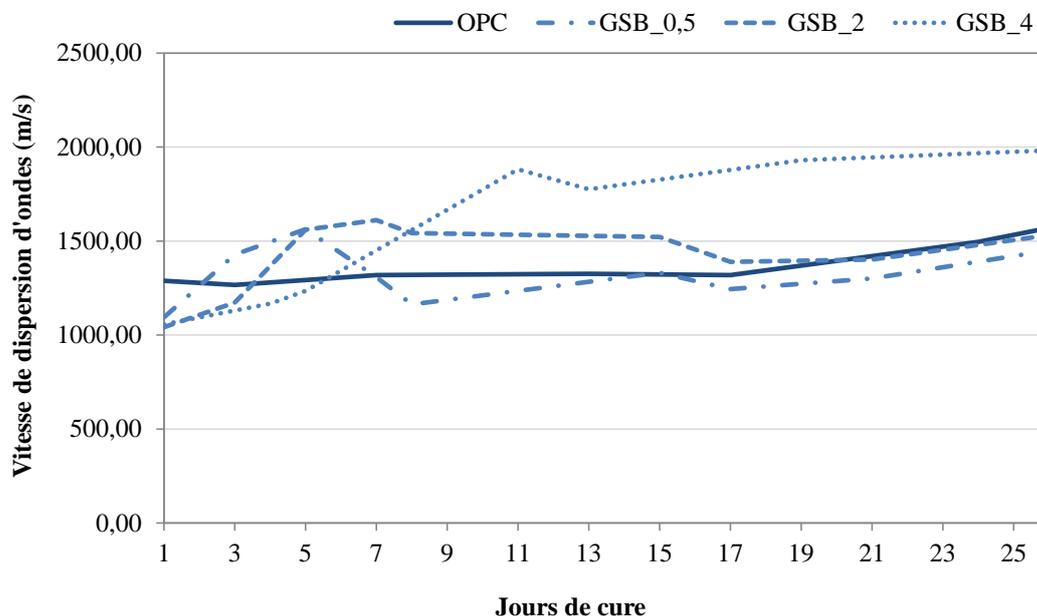


Figure 3-25 : Vitesse de dispersion des ondes des formulations GSB

Corrélé avec les résultats précédents, on observe qu’à jeune-âge (1 à 3 jours), les vitesses d’ondes sont plus importantes pour l’éprouvette de GSB_0,5 sûrement dû à la dissolution des ions Ca^{2+} qui n’est pas impacté par des rapports E/S élevés. Ce même phénomène explique les vitesses de dispersion plus rapide, entre 1 et 3 jours, pour l’éprouvette OPC dont le contact avec l’eau a permis l’hydratation du ciment et la production de gel C-S-H. Les vélocités semblables à 3 jours pour OPC et GSB_0,5 coïncident avec l’hypothèse de dissolution de calcium. Au-delà de 5 jours et à mesure que l’eau s’évapore, la dissolution des ions aluminosilicatés prend le dessus sur la formation de silicate de calcium hydraté et mène à la formation de matrice géopolymère. La dissolution des ions Al^{3+} et Si^{4+} s’accélère et permet d’initier les prises et d’améliorer les résistances. On observe ainsi qu’au-delà de 5 à 8 jours, la dispersion d’ondes est plus rapide dans les éprouvettes GSB_2 et GSB_4 que pour GSB_0,5. Cependant, la vélocité d’OPC reste presque constante avec le temps jusqu’à 28 jours où les vitesses sont similaires à GSB_2.

La vitesse des ondes est corrélée à la résistance à la compression des éprouvettes. Plus les vélocités sont élevées, plus les résistances mécaniques attendues le sont aussi. Au vu des résultats, on peut supposer que GSB_0,5 et OPC auront des résistances à jeune-âge plus élevées que GSB_2 et GSB_4. Cependant, à mesure que le temps de cure augmente, les éprouvettes GSB_2 et GSB_4 atteindront des résistances plus élevées dues à une meilleure dissolution des ions Al^{3+} et Si^{4+} et à l’évaporation de l’eau.

La **Figure 3-26** et la **Figure 3-27** présentent les résistances à la compression et à la flexion des différentes formulations obtenues à 7, 28 et 90 jours. Les valeurs de résistance pour GSB_MKGGBFS50 et GSB_MK50 sont présentées **Figure 3-29** afin d'améliorer la visualisation des données. Selon les échéances et les formulations, plusieurs tendances se dessinent.

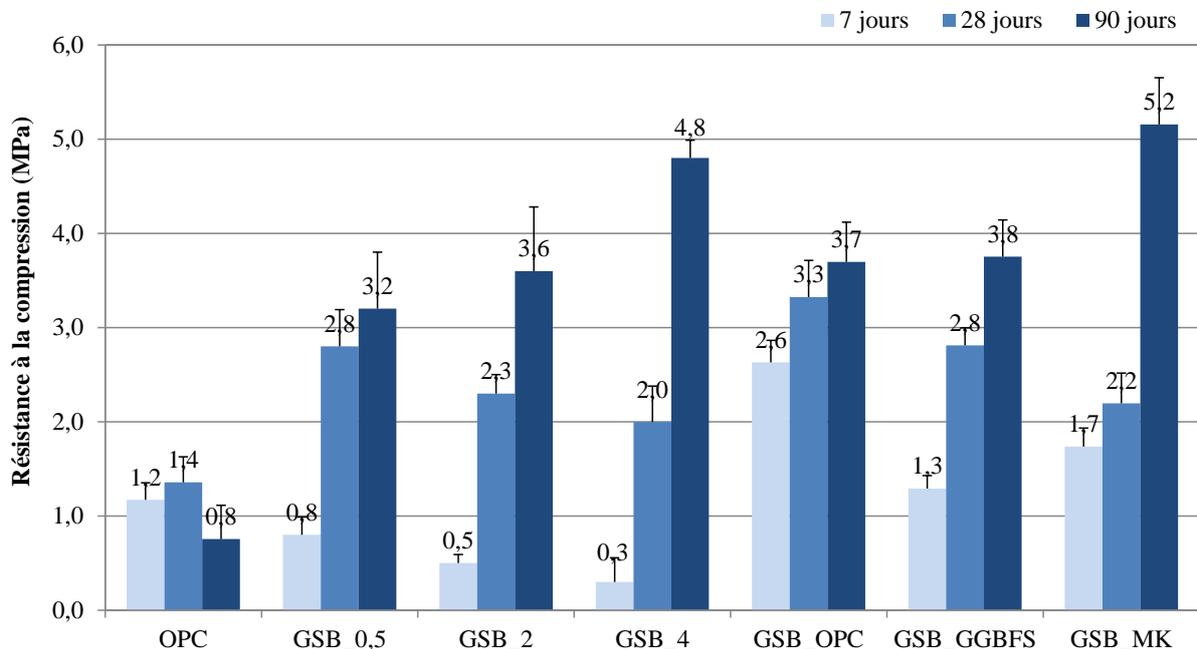


Figure 3-26 : Résistance à la compression des formulations

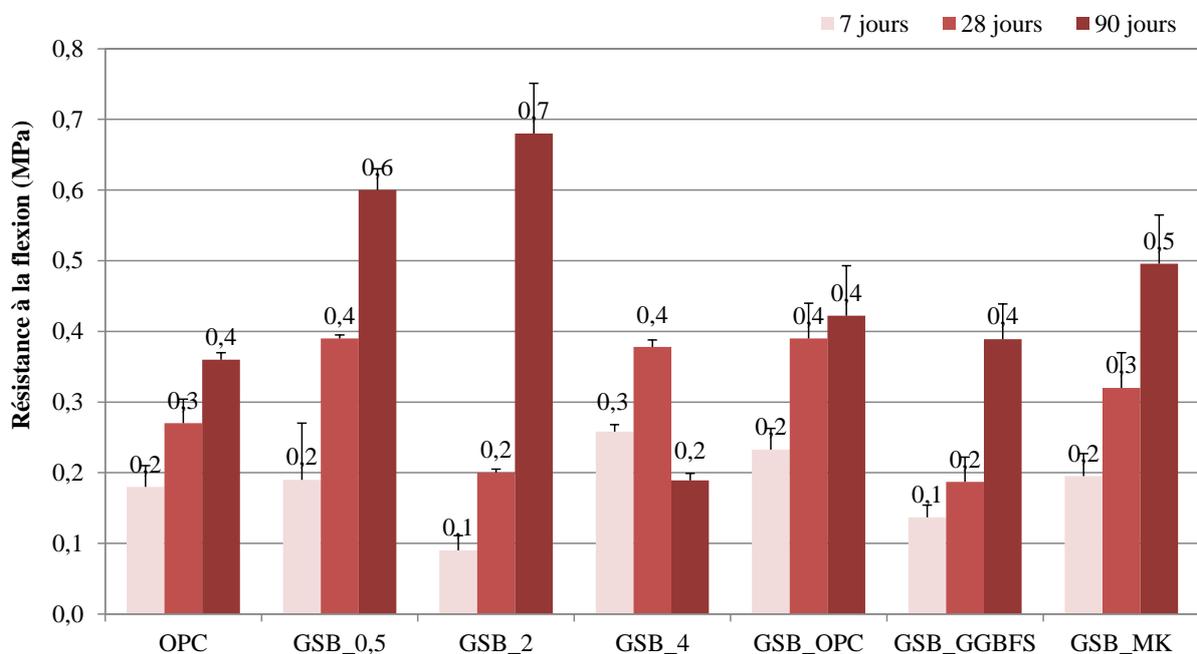


Figure 3-27 : Résistance à la flexion des formulations

À 7 jours, la formulation OPC, qui est un mélange de sédiments traités avec du ciment, présente une valeur à la compression trois fois plus importante de 1,2 MPa comparé à GSB_4, GSB_2 et GSB_0,5 qui atteignent respectivement 0,3 MPa, 0,5 MPa et 0,8 MPa et ne dépassent pas 1 MPa. Tout

comme les temps de prise, les valeurs aux jeunes-âges sont contraires aux découvertes de la littérature qui indiquent qu'une augmentation de la molarité augmente les résistances. Ces valeurs confirment les hypothèses émises plus tôt. Les faibles prises de résistance à jeune âge sont donc liées à la dissolution lente des ions et à la présence d'eau importante qui altère les prises de résistance à jeune âge. Pour GSB_0,5, la libération des ions Ca^{2+} a permis d'augmenter les résistances à jeune âge. La même conclusion peut être tirée pour les valeurs de flexion avec cependant des valeurs de résistance similaire pour GSB_2 et GSB_0,5. Avec l'ajout de coproduit, les résistances à la compression à jeune âge augmentent. Ainsi, à 7 jours, les résistances à la compression augmentent de 87 % avec l'ajout d'OPC, de 74 % avec l'ajout de GGBFS et de 81 % avec du MK comparé à GSB_4. Les prises de résistance plus importantes à 7 jours pour GSB_OPC sont liées à la libération d'ions Ca^{2+} qui forment des gels C-S-H en complément des réactions de géopolymérisation. La libération des ions Si^{4+} et Al^{3+} , nécessaire à la formation du gel géopolymère, s'effectue plus tardivement à mesure que l'eau non nécessaire aux réactions s'évapore. Cependant pour GSB_GGBFS, malgré une teneur importante en Ca^{2+} , la résistance à la compression est plus faible (1,3 MPa) et similaire à celle d'OPC.

Tandis que la formulation OPC ne prend que quelque MPa à 28 jours, les éprouvettes géopolymérisées doubles voir sextuple leur valeur à la compression. À 28 jours, les valeurs de résistance des éprouvettes GSB_0,5, GSB82 et GSB_4 augmentent significativement et atteignent des valeurs jusqu'à 4 fois supérieures à leurs valeurs à 7 jours. Liés aux mécanismes observés à jeune âge, les éprouvettes à forte teneur Si^{4+} et Al^{3+} et sa faible teneur en Ca^{2+} , ont une réactivité retardée. La formation de gel géopolymère s'établit à plus long terme comparé aux systèmes à haute teneur en Ca^{2+} . De plus, l'augmentation drastique des résistances à mesure que les temps de cure augmentent peut être liée à une quantité importante d'eau dans les matrices qui doit s'évaporer lors du durcissement des géopolymères. Si la prise du ciment au contact de l'eau est immédiate, la prise des géopolymères peut être ralentie à un rapport E/S trop élevé [81]. Une étude de Khale et al. [105] montre que la résistance à la compression diminue à mesure que le rapport augmente. Cette tendance est analogue au rapport Eau/Ciment dans la résistance à la compression des bétons cimentaires bien que les procédés chimiques impliqués dans la formation de liants des deux sont entièrement différents [102]. Les résistances mécaniques des éprouvettes avec des coproduits sont également significativement plus élevées à 28 jours : GSB_OPC atteint 3,3 MPa, GSB_GGBFS atteint 2,8 MPa et GSB_MK atteint une résistance de 2,2 MPa ce qui est similaire à GSB. Ainsi, les résistances plus faibles à mesure que le rapport Ms diminue peuvent donc être liées à la dissolution lente des ions mais aussi à la présence d'eau importante qui altère les prises de résistance à jeune âge. Les mêmes tendances de flexion sont observées pour l'éprouvette GSB_4 (0,5 MPa) et l'éprouvette GSB_0,5 (0,3 MPa) avec cependant une valeur plus élevée pour GSB_2 (0,4) suggérant que la phase de ralentissement de la prise à jeune âge a pris fin et a permis une meilleure polymérisation.

Afin de situer les valeurs obtenues avec la littérature, la **Figure 3-28** présente les valeurs de résistance à la compression extraite d'études sur la géopolymérisation des sédiments. Le raccourci GSB a été appliqué pour GSB_4. Les études ont été sélectionnées si le pourcentage massique de sédiments dans les matrices était supérieur à 70%. Les résistances mécaniques obtenues pour nos formulations sont similaires aux résistances obtenues avec des sédiments calcinés excepté pour l'étude de Mostefa et al. [124]. Pour cette étude, l'obtention de résistance mécanique plus élevée est liée évidemment à la calcination des sédiments les rendant plus réactifs mais aussi à l'utilisation de solution NaOH à forte concentration (8 mol.L^{-1} à 12 mol.L^{-1}) combinée à une cure thermique de 60°C . Les valeurs de 6 MPa obtenues pour l'étude de Peirce et al. [90] et de Messina et al. [125] sont proches des valeurs obtenues pour nos formulations à 90 jours. La pertinence de l'étude statistique développée dans la thèse est illustrée ici. Les méthodologies choisies ont permis, malgré un fort pourcentage de sédiments dans les matrices, d'atteindre des résistances à la compression satisfaisantes et plus élevées que certaines études.

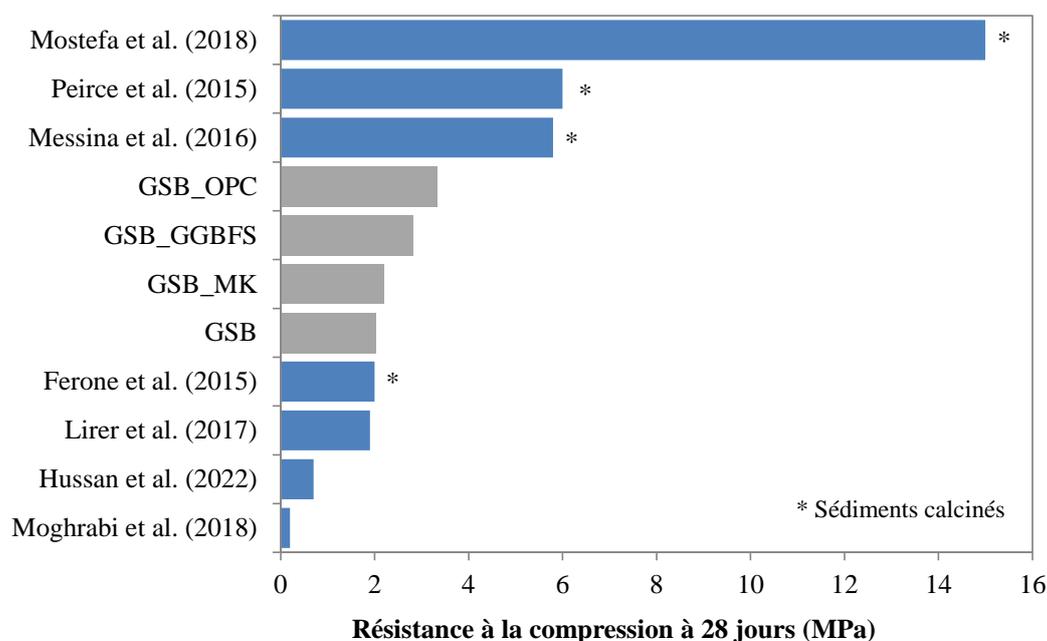


Figure 3-28 : Histogramme des résistances à la compression rapportée dans des études valorisant les sédiments dans des matrices géopolymères

À 90 jours, la résistance à la compression des éprouvettes géopolymérisées augmente encore. Un maximum est atteint pour l'éprouvette GSB_4 à 4,78 MPa. Ce résultat permet de valider les hypothèses précédentes de gain de résistance plus important pour GSB_0,5 et GSB_2 à mesure que le vieillissement se poursuit et à mesure que le rapport Ms augmente. Ces valeurs sont supérieures aux résultats trouvés dans la littérature où les sédiments géopolymérisés seuls atteignaient des valeurs comprises entre 0,2 MPa (Moghrabi et al. 2017 [94]) et 5 MPa (Komnitsas et al. 2016 [99]). Plus intéressants, les résultats de compression atteignent presque les mêmes valeurs que les études, les calcinant et ajoutant d'autres matériaux comme l'étude de Peirce et al. [90] qui obtiennent une valeur

de 6,7 MPa avec des sédiments calcinés à 650°C, une solution de NaOH à 13M et l'ajout de GGBFS. Les valeurs de flexion sont cohérentes avec les résultats de compression avec un maximum atteint pour GSB_4 à 0,7 MPa. Pour OPC, le traitement au ciment mène à la défaillance de la résistance à la compression à 90 jours. Cela peut être lié à la présence de matière organique dans les sédiments qui a été rapportée dans de nombreuses études comme un facteur néfaste lors des procédés d'hydratation du ciment [126], [127]. Si l'argile présente dans les sédiments semble être un frein au développement de résistance pour OPC, elle est, au contraire, un avantage pour les éprouvettes à base de réactifs alcalins notamment pour GSB_4 et GSB_MK qui atteignent des résistances de 4,8 MPa de 5,2 MPa respectivement. GSB_OPC et GSB_GGBFS atteignent une valeur similaire de 3,7 MPa à 90 jours. L'ajout de coproduit à forte teneur en calcium limite les prises de résistance au-delà de 90 jours. En effet, il a été rapporté dans la littérature que l'ajout de matériaux à haute teneur en calcium dans les systèmes géopolymères peut être préjudiciable au développement de la résistance [67], [75]. Les réactions de géopolymérisation sont principalement basées sur la consommation d'ions Si^{4+} et Al^{3+} ainsi si la quantité de calcium est insuffisante pour mener à la formation d'un gel C-S-H stable, la coexistence avec le gel géopolymère d'aluminosilicate va conduire à de mauvaises propriétés mécaniques à long terme [67]. Le calcium joue alors un faible rôle dans la nature finale du liant comme le rapportent Zhao et al. [75] malgré des prises de résistances à jeune âge plus importantes. Les conclusions faites précédemment sont applicables aux résultats de flexion. En revanche, à 90 jours, GSB possède une résistance à la flexion plus importante que GSB_MK.

La **Figure 3-29** illustre les valeurs de résistance obtenues pour GSB_GGBFS50 et GSB_MK50. Deux phénomènes sont observables. Pour GSB_MK, l'augmentation du pourcentage de MK ainsi que de réactifs alcalins mène à une faible augmentation de la résistance mécanique. L'éprouvette GSB_MK50 atteint 7 MPa à 28 jours alors que GSB_MK atteignait la valeur de 5 MPa à 90 jours. Les réactions de géopolymérisation ont été accélérées dû à l'ajout supplémentaire de Si^{4+} et Al^{3+} néanmoins il semblerait qu'à partir d'un certain pourcentage d'ajout de MK, les matrices à base de sédiments non dragués géopolymérisés gagnent faiblement en résistance mécanique. Cela peut être lié à un ajout insuffisant de réactifs alcalins menant à l'existence de particules de métakaolin non réagit dans la matrice. Tandis que pour GSB_GGBFS, la résistance à la compression augmente drastiquement passant de 3 MPa à 35 MPa lorsque le GGBFS représente 50% de la phase des précurseurs. On suppose que l'augmentation de la résistance est liée à l'accélération des réactions hydrauliques latentes du GGBFS grâce à l'ajout d'alcalis dans le milieu [128] plutôt que de la formation de polymère. En effet, les produits de la géopolymérisation, sont des gels aluminosilicatés riches en sodium. Or, dans le cas d'un ajout de Ca^{2+} trop important, les produits peuvent transitionner vers des gels aluminosilicatés modifiés comprenant du calcium. Dans cette situation, on peut supposer que l'augmentation de résistances observées à mesure que les teneurs en GGBFS augmentent est liée à la formation d'un produit différent que pour GSB_GGBFS. Dans ce produit, il est fort probable que

les sédiments de dragage sont inertes face aux laitiers de hauts fourneaux et agissent uniquement sur la granulométrie du liant final. Une conclusion observée dans les travaux de Karam [89] où l'ajout de sédiments de dragages non traités (23%) dans des matrices géopolymères à base de GGBFS (77%) n'a pas eu d'influence sur les performances mécaniques à un âge avancé. L'évaluation seule de la résistance mécanique ne permet pas de conclure sur les cinétiques ayant eu lieu dans les matrices. Une étude de la microstructure ainsi que la nanostructure est donc nécessaire pour conclure sur l'influence des sédiments non traités dans de telles matrices.

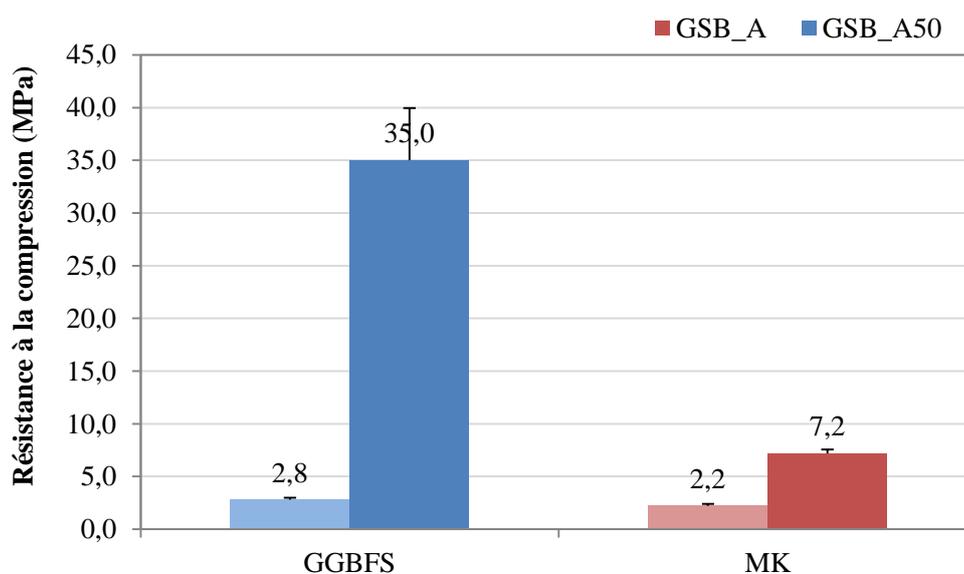


Figure 3-29 : Résistance à la compression des liants

La définition d'un rapport Ms optimal est une étape clé dans le développement de matrice géopolymère à de sédiments non traités. D'après les résultats, on peut observer que l'augmentation de la molarité de la solution de NaOH et la diminution du rapport Ms permettent d'atteindre une meilleure résistance mécanique à mesure que les temps de vieillissement augmentent. Ce phénomène est lié à l'évaporation de l'eau libre non compris dans les réactions de géopolymérisation et à la dissolution lente des ions Si^{4+} et Al^{3+} . Cette étude permet de fixer une molarité pour la solution NaOH de 4M ce qui correspond à un rapport Ms de 1,2. L'appellation « GSB » sera désormais utilisée et désignera la formulation GSB_4. Les résultats de résistances à la compression mettent en avant de meilleures performances pour les sédiments traités avec des réactifs alcalins plutôt qu'avec du ciment. En effet, les résistances mécaniques d'OPC se dégradent avec le temps tandis que les éprouvettes à base de réactifs alcalins augmentent leur résistance considérablement à 90 jours. De plus, pour nos systèmes, l'ajout de coproduit à haute teneur en calcium au-delà de 28 jours est détrimentaire aux résistances. Ces résultats sont en accord avec une partie de la littérature bien qu'une grande majorité des articles soutiennent l'effet bénéfique du calcium dans les matrices géopolymères [74], [122], [129], [130]. À travers ces résultats on peut supposer la formation de différents produits dans les matrices en fonction du coproduit utilisée.

Résumé du chapitre

Les recherches effectuées dans ce chapitre permettent de mettre en évidence les difficultés à prédire le comportement mécanique des géopolymères à base de sédiments de dragage. La complexité de la géopolymérisation s'accroît lorsque les sédiments de dragage sont utilisés en tant que précurseur. C'est pourquoi l'étude menée a permis de dresser quelques conclusions propres au liant développé dans la thèse. Un résumé des résultats est présenté au **Tableau 3-6**.

Tableau 3-6 : Résumé de l'effet des différents paramètres sur les résistances mécaniques des liants

Paramètres	Résumé des effets
Molarité de la solution NaOH	<ul style="list-style-type: none"> - Meilleure résistance au jeune âge due à la libération des ions Ca^{2+} - Dissolution des ions Si^{4+} et Al^{3+} faible, diminution résistance au-delà de 28 jours
	<ul style="list-style-type: none"> - Inhibition de la libération des ions Ca^{2+} au jeune âge - Prise de résistance à 28 jours ralentis par E/S - Meilleure dissolution des ions Si^{4+} et Al^{3+} à 28 jours, augmentation résistance
Variation des rapports R/P et $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$	<ul style="list-style-type: none"> - Sur les intervalles choisis, l'influence faible - Observation d'un optimum pour $R/P = 0,31$ et $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 1,54$
Effet des propriétés des sédiments	<ul style="list-style-type: none"> - Résistance améliorée avec augmentation argiles et diminution surface spécifique - Les teneurs en MO diminuent la résistance
Effet de l'ajout des coproduits	<ul style="list-style-type: none"> - Amélioration de résistances liées à Ca^{2+} (OPC et GGBFS) ou Si^{4+} et Al^{3+} (MK) - Meilleure résistance GSB comparée à OPC - Valeurs de résistance supérieure aux résultats de la littérature utilisant des sédiments sans traitement
	<ul style="list-style-type: none"> - MK : Augmentation légère - GGBFS : Augmentation majeure liée à la formation de nouveaux produits - Hypothèse de formation de produits différents selon les matrices

Conclusion

Dans ce chapitre, différents facteurs intervenant lors de la formulation des géopolymères ont été étudiés suivant les paramètres d'influence caractérisés lors de l'étude bibliographique. L'influence des rapports massiques Réactifs Alcalins/Précurseurs et $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ et de la variabilité des propriétés physico-chimiques des sédiments sur la résistance à la compression ont été étudiés expérimentalement et statistiquement afin de définir une formulation optimale. L'analyse par plan de mélange a permis de définir des rapports massiques R/P et $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ optimaux pour les sédiments de Pauillac de 0,31 et 1,54 respectivement. De plus, la caractérisation physico-chimique des sédiments et particulièrement les teneurs en argiles, en Si et Al et la granulométrie des sédiments sont de bons indicateurs pour juger de la réactivité d'un sédiment vis-à-vis des réactifs alcalins. L'étude par ACP couplée à la régression linéaire a confirmé la forte influence de ces paramètres sur les résistances mécaniques en complément de la teneur en matière organique et a montré que l'ajout de sable a un effet détrimentaire sur les résistances à la compression des liants géopolymères. La formulation optimale fixée et les sédiments de PAU définies comme précurseur idéal pour la suite de l'étude, des études expérimentales supplémentaires ont permis d'observer l'influence de l'ajout des coproduits en complément des sédiments dans les liants géopolymères.

Les résultats ont permis de prouver que les sédiments ne sont pas inertes lors des procédés de géopolymérisation. Malgré des temps prises lents dus à l'effet antagoniste de l'excès d'eau dans les matrices et à la dissolution lente des ions Al^{3+} et Si^{4+} et à des temps de vieillissement supérieurs à 28 jours, la diminution du rapport Ms avec l'augmentation de la molarité permet d'atteindre des résistances mécaniques intéressantes (5 MPa) et similaires aux résultats de la littérature avec des sédiments calcinés. Plus globalement cette étude aura permis : (i) de montrer que les sédiments de dragage non traités peuvent développer des résistances mécaniques intéressantes lors de l'ajout de réactifs alcalins, (ii) de fixer une formulation optimale et un sédiment (PAU) à verrouiller pour l'étude. La suite des travaux est donc d'étendre les compréhensions macroscopiques et microscopiques des liants géopolymères à base de sédiments de dragage non-traités et de confirmer les hypothèses émises dans ce chapitre sur le rôle du calcium dans nos matrices.

4. Au-delà des résistances mécaniques : Compréhension des produits formés dans les liants

Suite à la définition des formulations, l'objectif du **Chapitre 4** est de comprendre les mécanismes en jeu dans des matrices géopolymères avec des sédiments de dragage non traités. Au-delà des résistances mécaniques, plusieurs études ont été réalisées à différentes échelles. L'objectif est d'identifier les produits issus des différentes réactions entre les sédiments, les coproduits et les réactifs alcalins au sein des matrices géopolymères. La **Section 1** est une étude bibliographique sur les méthodes et les produits résultants des matrices géopolymères utilisant des sédiments de dragage. Cette étude permettra de dresser de similitudes avec les résultats obtenus dans le présent chapitre. Par la suite, les méthodes de caractérisation sont présentées **Section 2**. La **Section 3** illustre les propriétés macroscopiques des liants mettant ainsi en lumière les résultats de résistance mécanique obtenue précédemment. Elle permet de confirmer l'observation de différentes cinétiques selon le coproduit utilisée. À travers l'observation microscopique et nanoscopique des liants, des conclusions pourront être émises sur les produits formés et l'influence de la composition des précurseurs sur les matrices géopolymères.

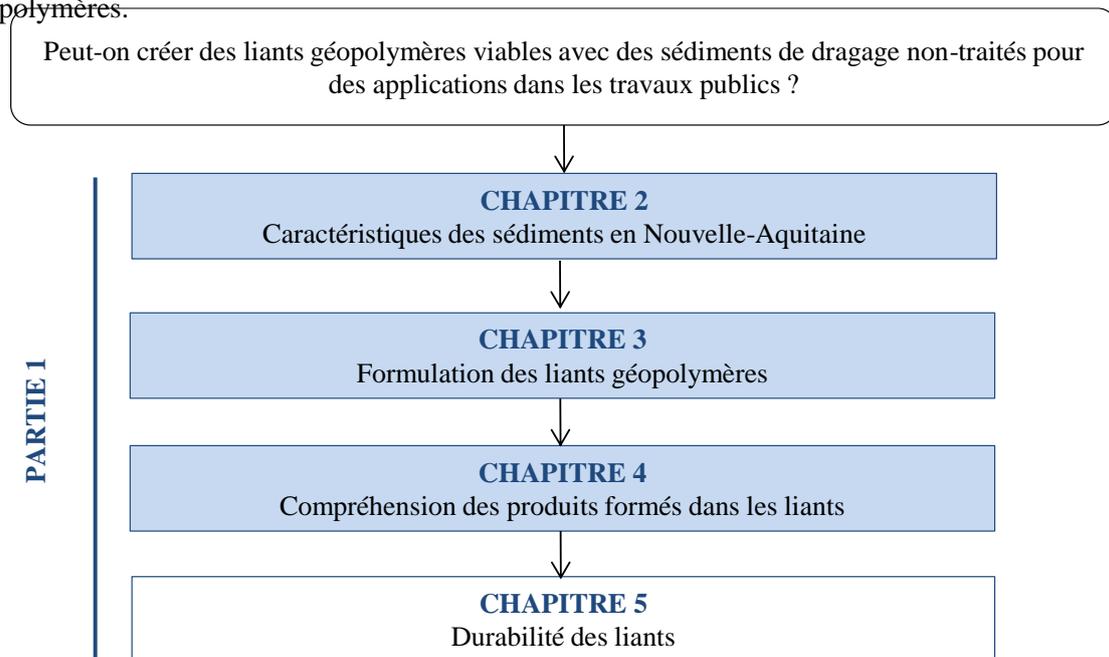


Figure 4-1 : Organisation du manuscrit de thèse

1. Étude bibliographique : Géopolymériser les sédiments

Introduit par Davidovits, le préfixe "géo" de géopolymérisation a été défini pour symboliser la relation constitutive des géopolymères à des matériaux géologiques ou à des minéraux naturels. Dès lors, l'apparition de nombreuses études portant sur la géopolymérisation de minéraux argileux avec les travaux précurseurs de Boutterin et Davidovits [131] émerge dans la littérature. L'utilisation d'argile comme précurseur dans la géopolymérisation s'est développée rapidement pour de nombreuses applications notamment dans le génie civil. Cependant, la géopolymérisation des minéraux argileux est un sujet difficile en raison de leur minéralogie, c'est-à-dire combien de minéraux argileux sont présents dans la structure, et de leur pureté.

Les travaux de Xu et Deventer [70], portant sur la géopolymérisation de 16 minéraux aluminosilicatés naturels, ont permis de mettre en avant la forte interaction d'une large gamme de minéraux naturels avec des réactifs alcalins. Par la suite les études de Heah et al. [132] et de Prud'homme et al. [133] mettent en avant le fort potentiel de la kaolinite, l'illite et la montmorillonite non calcinées à former des géopolymères avec l'ajout d'hydroxyde de sodium (NaOH). Ces études suggèrent que de nombreux minéraux argileux peuvent mener à la formation de géopolymère. Au regard de ces résultats, se pose alors la question de la géopolymérisation d'un mélange composé de plusieurs minéraux argileux. Or jusqu'aux travaux de Marsh et al. [123], les recherches antérieures sur la géopolymérisation des argiles se concentraient sur des systèmes relativement simples tels que l'utilisation d'argiles pures (kaolinite, illite...). Seul un faible nombre d'études portaient sur des sols naturels plus complexes comme, par exemple, les sédiments de dragage. Le diagramme présenté en **Figure 4-2** résume la complexité à géopolymériser des sols à mesure que leur pureté et leur minéralogie évoluent.

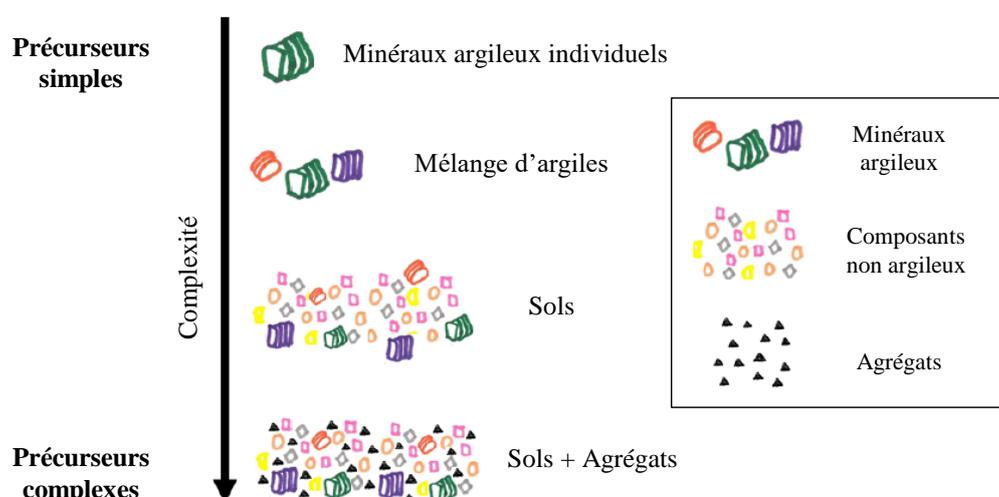


Figure 4-2 : Évolution de la complexité de la géopolymérisation des sols argileux [134]

Le faible nombre de publications sur la géopolymérisation des sédiments est expliqué par la complexité de leur composition ainsi que des mécanismes en jeu. Il n'en demeure que les sédiments

sont des ressources naturelles largement disponibles mondialement et à très faible coût environnemental. Ils ont donc le potentiel de devenir une source de précurseur peu coûteuse et à faible impact sur l'environnement. Cependant, un obstacle important à leur adoption est le manque de compréhension sur la façon dont laquelle les sédiments influencent la réaction de géopolymérisation. À cela s'ajoute la difficulté de détecter les produits des géopolymères dont la nature amorphe nécessite le recours à diverse méthode d'analyse.

Une première méthode, utilisée par les études valorisant les sédiments de dragage dans des géopolymères, est l'observation par microscopie à balayage électronique (MEB). Cette technique permet d'observer la topologie des spécimens mais aussi, lorsqu'elle est couplée à l'EDS, de définir les teneurs majeurs des phases observées. Ferone et al. [91] observent par MEB, pour un mélange de sédiments calcinés géopolymérisé avec NaOH et Na_2SiO_3 , une matrice dense et vitreuse constituée de gel (**Figure 4-3**). Le gel, produit par la dissolution des sédiments, est défini par EDS comme principalement constitué de gel de sodium aluminosilicate hydraté (N-A-S-H). Lors de l'ajout de GGBFS dans la matrice, et donc de calcium, des produits supplémentaires sont observés. L'étude de Garcia-Lodeiro et al. [78] confirme qu'au sein des matrices géopolymères qui contiennent du calcium, les gels N-A-S-H peuvent se transformer en gel mixte N-(C)-A-S-H.

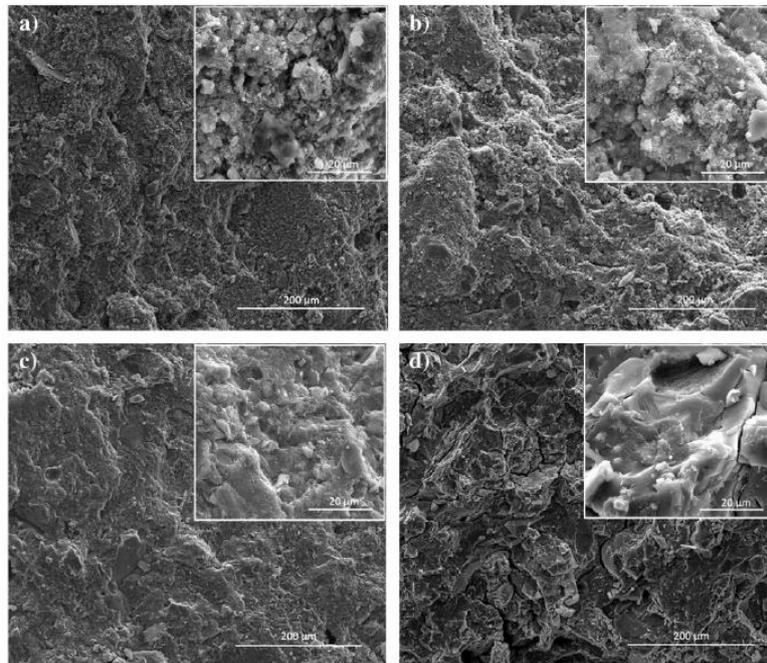


Figure 4-3 : Micrographies MEB des Sédiments/NaOH (a) Sédiments/NaOH/GGBFS (b) Sédiments/NaOH/ Na_2SiO_3 (c) et des Sédiments/NaOH/ Na_2SiO_3 /GGBFS (d) à 500× et à 5000× issus de Ferone et al. [91]

Lorsque les résultats MEB montrent des matrices gélifiées dont l'analyse par EDS caractérise des teneurs majeurs en Si et Al, qui sont les principaux éléments nécessaires à la géopolymérisation pour la formation des liaisons Si – O – Al, des analyses supplémentaires sont menées pour déterminer la nature précise des gels. Parmi ces méthodes, la diffraction par rayon X (DRX) constitue une première

étape pour la caractérisation des gels. Cependant, la nature chimique complexe des gels ou d'hydrates formés à l'issue de la géopolymérisation sont en grande partie amorphe et donc difficilement détectable par DRX qui détecte majoritairement les phases cristallisées. Certaines études attribuent néanmoins la présence de produits géopolymères N-A-S-H à la zone située entre 28° et $35^\circ 2\theta$ comme dans l'étude de Hosseini et al. [135] (**Figure 4-4**) et de Mahfoud et al. [136]. La présence de gel à haute teneur en calcium tel que C-A-S-H est plus facilement identifiable grâce à la cristallinité du gel C-S-H et de la formation de l'Hydrotalcite ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}\cdot 4H_2O$), prouvés dans des études antérieures [89], comme les principaux produits des géopolymères à forte teneur en calcium.

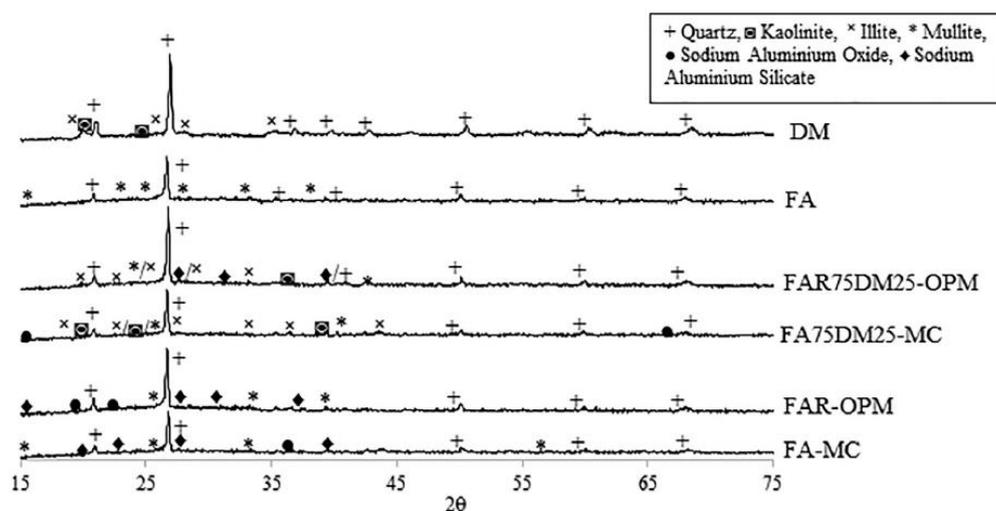


Figure 4-4 : Diffractogramme DRX des sédiments calcinés (DM) avec des cendres volantes (FA) où la phase N-A-S-H est nommée « Sodium Aluminium Oxide » issu de l'étude de Hosseini et al. [135]

Les analyses DRX peuvent être complétées par la méthode de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) qui permet de détecter les produits géopolymères et décrire leur structure à travers la détermination des environnements chimiques locaux du silicium et de l'aluminium. Davidovits a étudié la Résonance RMN ^{29}Si pour les géopolymères à base de MK et a identifié un pic résonant à -107 ppm pouvant correspondre à une phase géopolymérisée. L'étude de Duxson et al. [60] révèle que les géopolymères ont une forte résonance de ^{29}Si entre -90 ppm et -93 ppm. Une étude réalisée par Ozcelikci et al. [137] mentionne que les géopolymères ont un pic de résonance allant de -80 à -90 ppm, qui est aussi identifié par Lecomte et al. [138] comme étant une charpente structurelle polymérisée des gels géopolymère. Au regard des précédents résultats, il est possible de caractériser des phases géopolymères grâce à la RMN. Cependant, dans le cas des géopolymères avec des sédiments, leurs compositions multiples compliquent les analyses. En effet, les argiles présentes dans les sédiments (kaolinite ou illite) sont détectables autour -92 ppm et le Quartz à -108 ppm ce qui correspond aux plages de données dans lesquelles les phases géopolymères sont observées. Les méthodes usuelles consistent à caractériser les sédiments seuls puis après géopolymérisation afin d'assimiler les déplacements des signaux à la formation de produit. Karam et al. [89] parviennent ainsi

à détecter la présence d'une phase C-A-S-H par RMN malgré la présence de sédiments de dragage non-traités dans la matrice géopolymère à partir de GGBFS (**Figure 4-5**).

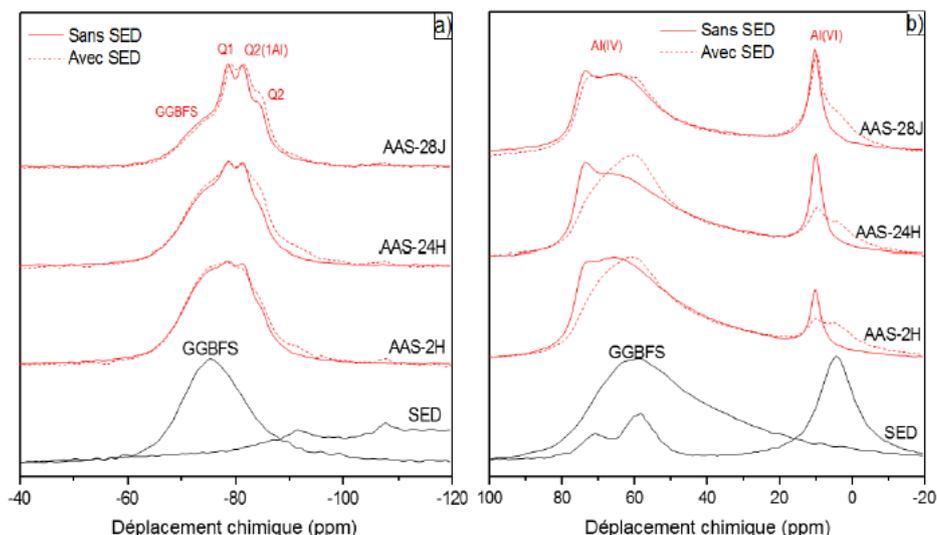


Figure 4-5 : Spectres RMN MAS du ^{29}Si (a) et de ^{27}Al (b) des matières premières et du GGBFS alcali-activé à la soude (AAS et AAS + SED) à E/S = 0,45 à différentes échéances (2 h, 24 h, et 28 j) issues des travaux de Karam et al. [89]

Finalement, les méthodes de caractérisation thermique peuvent aussi donner des indications sur les produits formés lors de la géopolymérisation comme les Analyses Thermogravimétriques (ATG). Comme pour la DRX et la RMN, la littérature fournit des plages de valeurs correspondantes aux produits de la géopolymérisation. Pour les systèmes C-A-S-H, les études [89], [139]–[141] indiquent que la perte de masse entre 105-250°C, due à la déshydratation des C-A-S-H formés, et la perte de masse entre 300°C et 400°C, due à la déshydroxylation de la phase Hydrotalcite ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) [142], [143], sont des indicateurs de formation du gel (**Figure 4-6** (a)). Les gels N-A-S-H sont quant à eux identifiables dans la région située entre 200 et 650°C, correspondant à l'eau étroitement liées à la structure, qui sont dues généralement à la déshydroxylation des groupements Si-OH et Al-OH [144], [145] (**Figure 4-6** (b)).

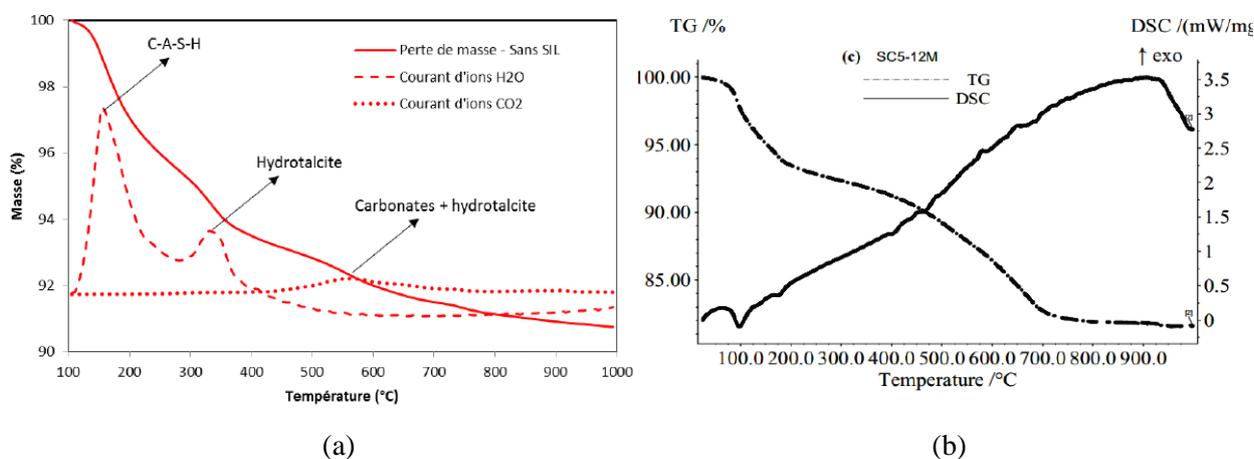


Figure 4-6 : Courbe thermogravimétrique de matrices géopolymères avec des sédiments (a) étude de Karam et al. [89] gel C-A-S-H (b) étude de Mostefa et al. [124] gel N-A-S-H

2. Méthodes du chapitre

L'objectif de ce chapitre est de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la géopolymérisation des sédiments de dragage. Au vu de l'étude bibliographique menée, les méthodes d'analyses, présentées dans cette partie, ont été sélectionnées.

2.1. Calorimètre semi-adiabatique

La calorimétrie semi-adiabatique est une technique qui permet d'étudier les caractéristiques d'hydratation des matériaux en fonction du dégagement de chaleur. Cette technique est souvent utilisée afin de prédire le temps de prise du béton. Les essais ont été réalisés selon la norme NF EN 196-9 [146]. Les mélanges frais des liants ont été introduits dans des récipients cylindriques en acier (85 mm x 15 mm) scellés dans lesquels une sonde de température a été introduite. L'évolution de la température est enregistrée par un thermocouple enregistreur relié à un système d'acquisition sur ordinateur (**Figure 4-7**). Les mesures ont été réalisées toutes les 10 minutes pendant 48h.

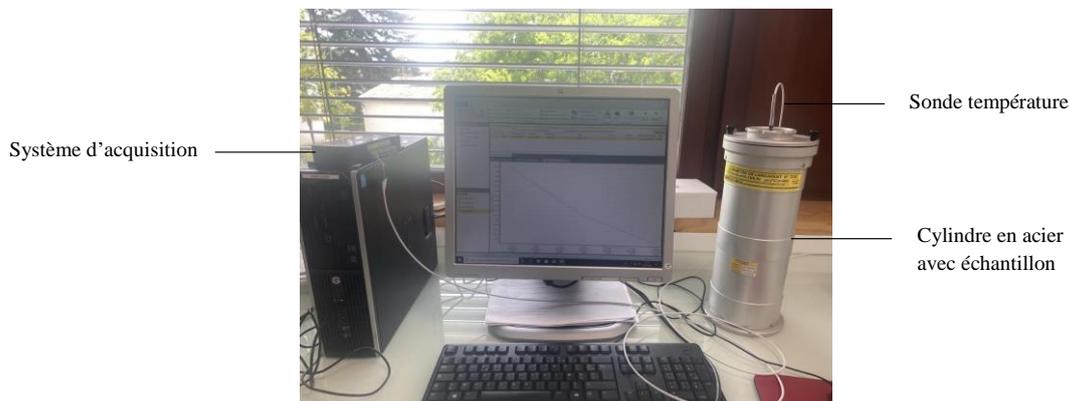


Figure 4-7 : Photographie de dispositif pour les mesures de calorimétrie semi-adiabatique

Les dégagements de chaleur ont été mesurés à l'aide du dispositif présenté ci-dessous. Le calorimètre permet aussi de mesurer les températures d'hydratations des matériaux en mesurant le dégagement de chaleur de l'éprouvette intérieure testée et en calculant l'accumulation des pertes thermiques, qui sont presque équivalentes à la différence de température entre le milieu extérieur et l'éprouvette interne. La formulation est la suivante :

$$Q = \frac{c}{m} \theta_t + \frac{1}{m} \sum_{i=1}^{i=n} \bar{\alpha}_i \cdot \theta_i \cdot \Delta t_i$$

Avec Q la chaleur d'hydratation (J/g), m la masse de l'échantillon disposé dans le calorimètre, θ_t la différence de température entre la référence et l'échantillon testé (°C) et θ_i la variation de température durant Δt_i , $\bar{\alpha}_i$ est le coefficient de perte de chaleur (J/h°C) et c la capacité thermique spécifique des différents composants du mélange. La capacité thermique des sédiments étant inconnue, les essais se sont concentrés sur le dégagement de chaleur.

2.2. Porosité Mercure (MIP)

Les essais de porosité mercure (MIP) ont été réalisés à l'Institut des Sciences Moléculaires de l'Université de Bordeaux. La méthode de porosimétrie mercure est basée sur l'intrusion de mercure dans la porosité d'un matériau sous des pressions contrôlées en appliquant des paliers. Pour chaque pression appliquée, le volume de mercure introduit est enregistré et peut être associé à une taille de porosité spécifique. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un porosimètre MICROMERITICS avec une gamme de tailles de pores allant de 3 nm à 1 100 μm .

Les échantillons correspondent à des morceaux issus des éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ et mesuraient environ 10 mm^3 afin de les introduire dans des cellules de mesure de diamètre 1,2 cm et de hauteur 1,2 cm (**Figure 4-8**). Ils ont été séchés au préalable à 40°C afin de préserver la structure représentative du matériau qui peut évoluer sous l'influence de la chaleur [147], [148]. Les modes de pression allaient de 0,0034 MPa à 170 MPa.



Figure 4-8 : Photographie du porosimètre Mercure utilisé (gauche) et des cellules de mesure (droite)

2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplé avec spectroscopie (EDS)

Les observations à microscopie électronique à balayage (MEB) couplées à l'analyse des ions par spectroscopie (EDS) ont été réalisées à PLACAMAT avec l'aide de Philippe LEGROS. La MEB permet d'obtenir des informations morphométriques et chimiques au propos des matériaux. Les images sont obtenues à l'aide d'un faisceau d'électrons émis par un canon à électrons à émission thermo-ionique. L'interaction entre les électrons énergétiques du faisceau et les atomes constitutifs du matériau entraîne la formation d'électrons secondaires ou rétrodiffusés ainsi que la production de rayons X dont l'analyse (par EDS) permet de déterminer la composition élémentaire.

Pour nos échantillons, l'essai a été réalisé par rétrodiffusion d'électrons ESB sur Zeiss EVO 50 et d'électrons secondaires en surface avec différents grossissements ($500\times$ à $5000\times$). Les observations sont effectuées sur des échantillons d'une éprouvette mise en cure pendant 28 jours. Pour l'observation, les échantillons sont préalablement recouverts d'une couche de platine à 5 nanomètres pour éviter l'accumulation de champs électriques statiques dans l'échantillon.

2.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse par thermogravimétrie a été réalisée avec la Plateforme CANOE située à Pessac. Elle permet de quantifier les composants de produits d'hydratation en fonction de l'évolution de masse d'un échantillon soumis à différentes températures allant de 25°C à 1100°C. En effet, les pertes de masse obtenues avec la montée en température résultent de la décomposition des phases présentes dans nos matières premières. L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée sur un Analyseur thermogravimétrique (TGA/DSC 1, STARe System, METTLER TOLEDO) jusqu'à 1100°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min et sous air sec avec un débit fixe de 20 mL/min. Des creusets en alumine ont été utilisés avec une masse d'échantillons d'environ $90,0 \pm 0,5$ mg (**Figure 4-9**).



Figure 4-9 : Préparation des échantillons (à droite) et analyse aux ATG (à gauche)

2.5. Diffraction des rayons X (DRX)

Des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur nos échantillons afin de quantifier et de comparer les structures cristallines des différentes formulations. Elles ont été réalisées à l'ICMCB de Pessac avec l'aide d'Éric Lebraud pour l'enregistrement des diffractogrammes X. L'acquisition des diffractogrammes a été effectuée, sur les formulations réduites en poudre, par un diffractomètre de poudres (PANalytical X'Pert Pro) à rayonnement Cuivre. L'identification des phases cristallines a été faite à l'aide du logiciel Profex avec une précision $\chi^2 < 1,5$.

2.6. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique utilisée pour caractériser la structure locale des atomes composant un échantillon. Cette technique peut apporter des informations qualitatives quant aux caractéristiques chimiques des matériaux analysés à travers une description structurale des atomes de silicium et d'aluminium. La spectroscopie a été réalisée à l'ICMCB de Pessac. Les spectres présentés ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AVANCE III 300MHz (B₀=7,05 T) en rotation à l'angle magique (MAS, fréquence de rotation 10 kHz) en polarisation directe (simple pulse, $\pi/12$, 1,1 μ s) avec un délai de recyclage de 1s. Afin d'être étudiés, les échantillons issus des éprouvettes 4 x 4 x 16 cm³ ont été broyés finement et placés dans un rotor.

3. Résultats

3.1. Calorimétrie adiabatique

Dues aux réactions chimiques, les prises sont souvent corrélées à des dégagements de chaleur. Les données de calorimétrie semi-adiabatique illustrent un profil de température représentatif des cinétiques de réactions. La **Figure 4-10** présente l'évolution des températures mesurées les liants GSB, GSB_OPC, GSB_GGBFS et GSB_MK. Les différences de cinétiques en fonction de la molarité n'ont pas été présentées dans cette étude. La différence de température entre la température maximale et la température initiale mesurées est aussi présentée sur le graphique.

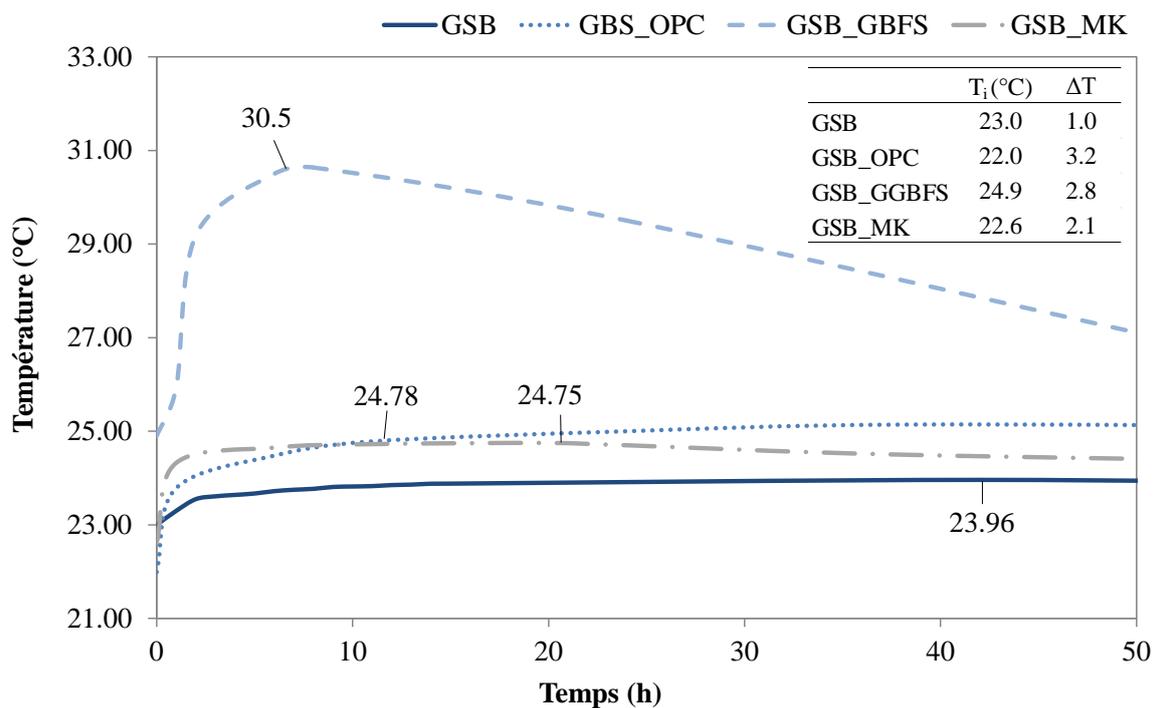


Figure 4-10 : Évolution de la température en fonction du temps pour les liants de l'étude

Les pics de réaction sont observables entre 10h et 42h ce qui est en lien avec les temps de prise mesurée. GSB atteint une température maximale plus tardivement que les autres formulations. Son dégagement de chaleur ΔT est moins important ce qui peut signifier une faible réactivité des sédiments seuls face aux réactifs alcalins. L'amélioration des prises est liée à la meilleure dissolution des ions lors de l'ajout des coproduits. Néanmoins, GSB_OPC et GSB_GGBFS atteignent une température maximale plus rapidement (9 à 11h) que GSB_MK (20 h). Cette différence de cinétique peut être due à la présence de calcium dans les matrices avec OPC et GGBFS. Les cinétiques plus rapides observées ici pour GSB_OPC et GSB_GGBFS peuvent être expliqués par le phénomène d'hydratation des coproduits mais aussi par la libération des ions Ca^{2+} qui a pu mener à la formation de gel C-S-H en combinaison d'un gel géopolymère [149], [150]. De plus, les réactions de géopolymérisation pour GSB et GSB_MK sont bien retardées dues à la présence d'eau dans les matrices et à la faible présence d'ion Ca^{2+} .

3.2. Porosité Mercure (MIP)

Les structures poreuses des liants ont été mesurées à 28 jours et sont présentées en **Figure 4-11**. La distribution de la porosité varie de 10 à 0,01 μm . La nomenclature « GSB » a été enlevée pour chaque formulation afin de faciliter la lecture du graphique.

Pour les éprouvettes formulées avec uniquement des sédiments et des réactifs alcalins (GSB_0,5, GSB_2 et GSB_4), la porosité totale est moins élevée que pour les éprouvettes avec des coproduits. De plus, à mesure que la molarité augmente, les porosités se déplacent vers des diamètres plus gros passant d'environ 0,1 μm à une plage de valeur proche de 2 μm . Il est intéressant de noter que la distribution de taille de pore pour GSB_0,5 est similaire à celle de GSB_GGBFS. Cette tendance similaire confirme la présence plus importante de Ca^{2+} dans la matrice GSB_0,5 comme discuté dans le chapitre précédent. Ainsi à mesure que la molarité augmente, la distribution de porosité se déplace des micropores vers les mésopores.

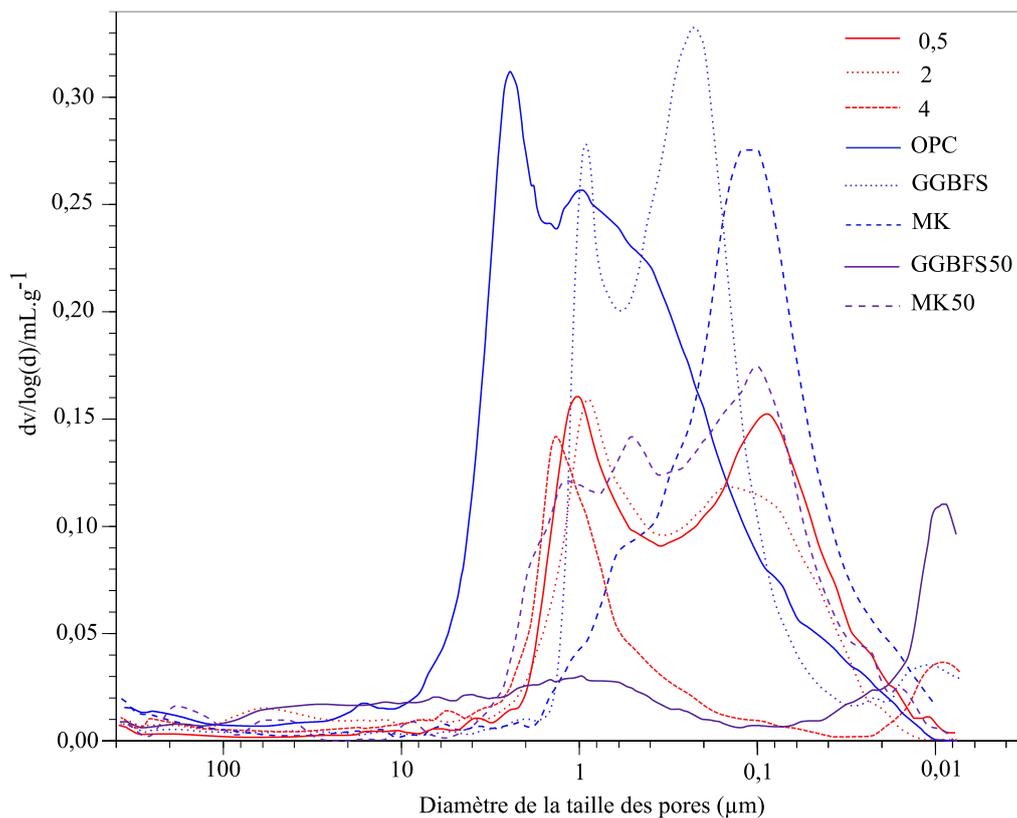


Figure 4-11 : Distribution de la taille des pores des liants telle que déterminée par MIP

L'ajout de coproduit mène à une porosité plus importante et conduit, pour GSB_OPC et GSB_GGBFS, à une distribution de taille de pores plus importante, allant de 7 μm et 4 μm puis de 4 μm à 0,01 μm par rapport à l'échantillon GSB_4, avec une distribution nette entre 6 et 0,9 μm pour GSB_OPC et entre 0,9 μm et 0,01 μm pour GSB_GGBFS. L'ajout de MK conduit à une porosité plus fine et plus homogène et permet de déplacer la macroporosité de GSB vers une porosité plus fine. Ces

résultats peuvent impliquer une nature de gel différente dans la structure selon le coproduit utilisée [75]. L'ajout en pourcentage plus important des coproduits, GSB_GGBFS50 et GSB_MK50, diminue davantage la porosité qui se déplace vers une microporosité distincte. Corrélié aux résultats de résistance mécanique, on observe que GSB_GGBFS50 possède une porosité globale très faible et une microporosité très fine (<20nm) qui n'a pas pu être explorée dû aux limites de l'appareil utilisé.

Dans le but de mieux caractériser l'évolution de la porosité en fonction du coproduit utilisée, la **Figure 4-12** montre la distribution des pores en référence à trois classes de taille qui, selon Anderson et Pratt [151], sont les suivantes : macropores (au-dessus de 50 μm), mésopores (entre 50 et 2 μm) et micropores (inférieurs à 2 μm). Le **Tableau 4-1** présente la porosité ouverte totale des matériaux et la proportion des différentes classes.

Tableau 4-1 : Porosité totale et répartition des pores selon les classes définies par Anderson et Pratt [151]

Formulation	Micropores (%)	Mesopores (%)	Macropores (%)	Porosité (%)
GSB_0,5	29,0	67,0	4,0	38,2
GSB_2	22,0	70,0	8,0	30,7
GSB_4	4,0	75,0	21,0	22,5
GSB_OPC	7,0	72,0	21,0	51,1
GSB_GGBFS	13,0	84,0	3,0	42,5
GSB_MK	27,0	65,0	8,0	39,4
GSB_GGBFS50	39,0	52,0	9,0	18,1
GSB_MK50	32,0	61,0	7,0	40,6

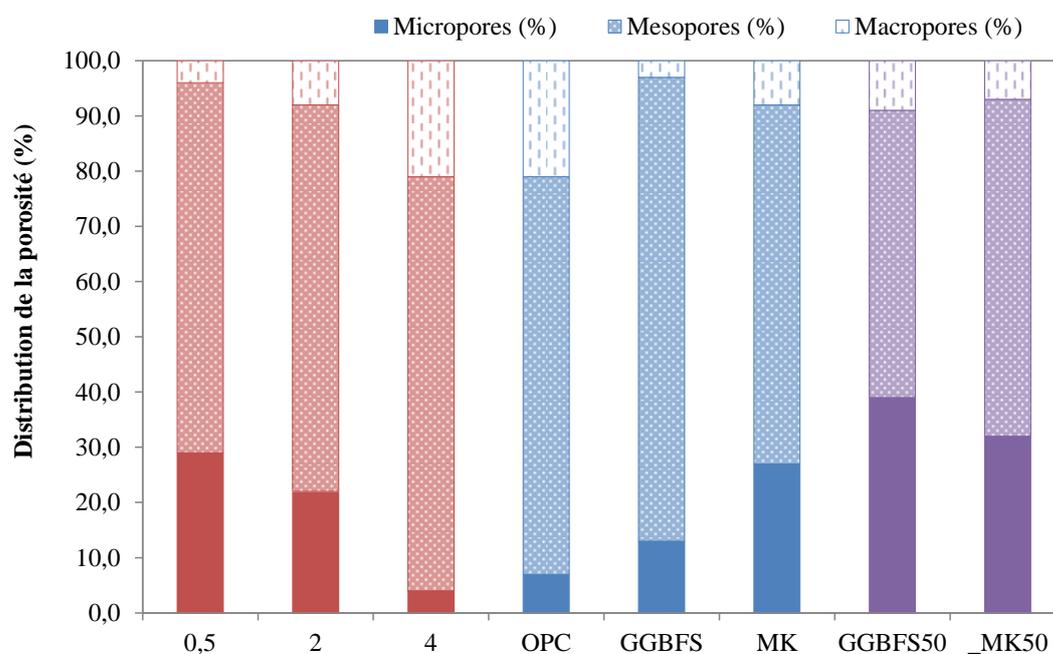


Figure 4-12 : Répartition de la porosité des formulations à 28 jours

L'ajout d'OPC ne modifie pas grandement la répartition de porosité de GSB_4. En revanche, GSB_OPC possède une porosité plus importante de 51% comparé à GSB_4 qui est à 21% sans ajout

de coproduit. Cela pourrait être lié à la prise plus rapide pour GSB_OPC qui a conduit à une consommation rapide de l'eau induisant la formation de microcavités qui peut réduire les résistances mécaniques à long terme comme observé précédemment [40]. GSB_GGBFS et GSB_MK possèdent également des porosités plus importantes que GSB mais possèdent une répartition plus importante de microporosité et une macroporosité moins importante.

L'observation des différences de répartition de la porosité en fonction des coproduits utilisés confirment les différences de réactions. Il a été constaté à travers des études que la formation simultanée de gel géopolymère et de gel de calcium hydraté était possible dans un seul liant [78], [152], [153]. Au vu des porosités et des résistances mécaniques observées, on peut supposer l'existence de deux familles de liants pour nos formulations : les liants où coexiste un gel géopolymère, formé par la réaction des sédiments avec les alcalis, et un gel formé par l'hydratation du calcium (GSB_0,5, GSB_OPC, GSB_GGBFS et GSB_GGBFS50) et les liants où seul prédomine le gel géopolymère (GSB_4, GSB_MK et GSB_MK50). L'affinement de la porosité de GSB avec l'ajout de MK montre qu'il y a eu une synergie entre le métakaolin et les sédiments vers la formation de gel géopolymère (N-A-S-H). Tandis que les valeurs de porosité semblent indiquer que les résistances de GSB_OPC sont liées à la coexistence des deux gels. En effet, lorsque la concentration de NaOH est faible, le calcium dissous issu d'OPC peut former un gel de C-S-H amorphe sans participer aux réactions de géopolymérisation. La même conclusion pourrait être appliquée à GSB_GGBFS or sa porosité est plus proche de GSB_MK que de GSB_OPC. Alonso et Palomo [154] ont rapporté que, dans certains environnement alcalin, la présence d'ions Ca^{2+} pouvait mener à la formation de gel aluminosilicaté N-(C)-A-S-H. À trop faible teneur en calcium, la réaction des ions Si^{4+} et Al^{3+} peut inhiber toute formation possible de gel de C-S-H. Les calciums libres de GSB_GGBFS n'ont donc pas formé de gel C-S-H mais ont pu activement participer à la formation d'un gel aluminosilicaté N-(C)-A-S-H.

3.3. Résultats MEB/EDS

Afin de lier les observations macroscopiques aux propriétés microstructurales des éprouvettes, des analyses MEB et EDS ont été réalisées. Les observations morphométriques permettent d'observer des différences entre les structures. La **Figure 4-13** montre les images MEB obtenues à petit grossissement (500x) des quatre formulations.

À grossissement égal, des différences topologiques existent entre les matrices. Les topologies diffèrent notamment en fonction de la molarité utilisée pour NaOH. Pour l'éprouvette GSB_0,5, une topologie moins développée est observée comparées aux autres éprouvettes. À faible concentration, les gels formés ne se polycondensent pas et reste sous forme de co-précipités. Les grains de sable sont détachés de la matrice et le gel semble être partiellement développé. Des cristaux dispersés dans la matrice sont présents mais il n'y a pas de réelle formation d'un réseau de gel dans la matrice

contrairement à l'éprouvette GSB_4. L'augmentation de la molarité mène à une structure dense et homogène avec des surfaces lisses indiquant la formation totale de gel polymère. L'amélioration de la dissolution des particules des sédiments et de la polycondensation du composé d'aluminosilicate fournit une liaison entre les agrégats et la matrice. L'observation MEB de l'éprouvette GSB_2 permet d'observer un entre deux entre formation très partielle de géopolymère et formation totale. Ainsi, les prises de résistances plus importantes à 7 et 28 jours pour l'éprouvette de GP_0,5 peuvent être attribuées à des temps de prise plus rapide dus à une dissolution plus importante des ions Ca^{2+} mais la faible molarité ne permet pas d'atteindre une polymérisation complète et de meilleure résistance mécanique à terme.

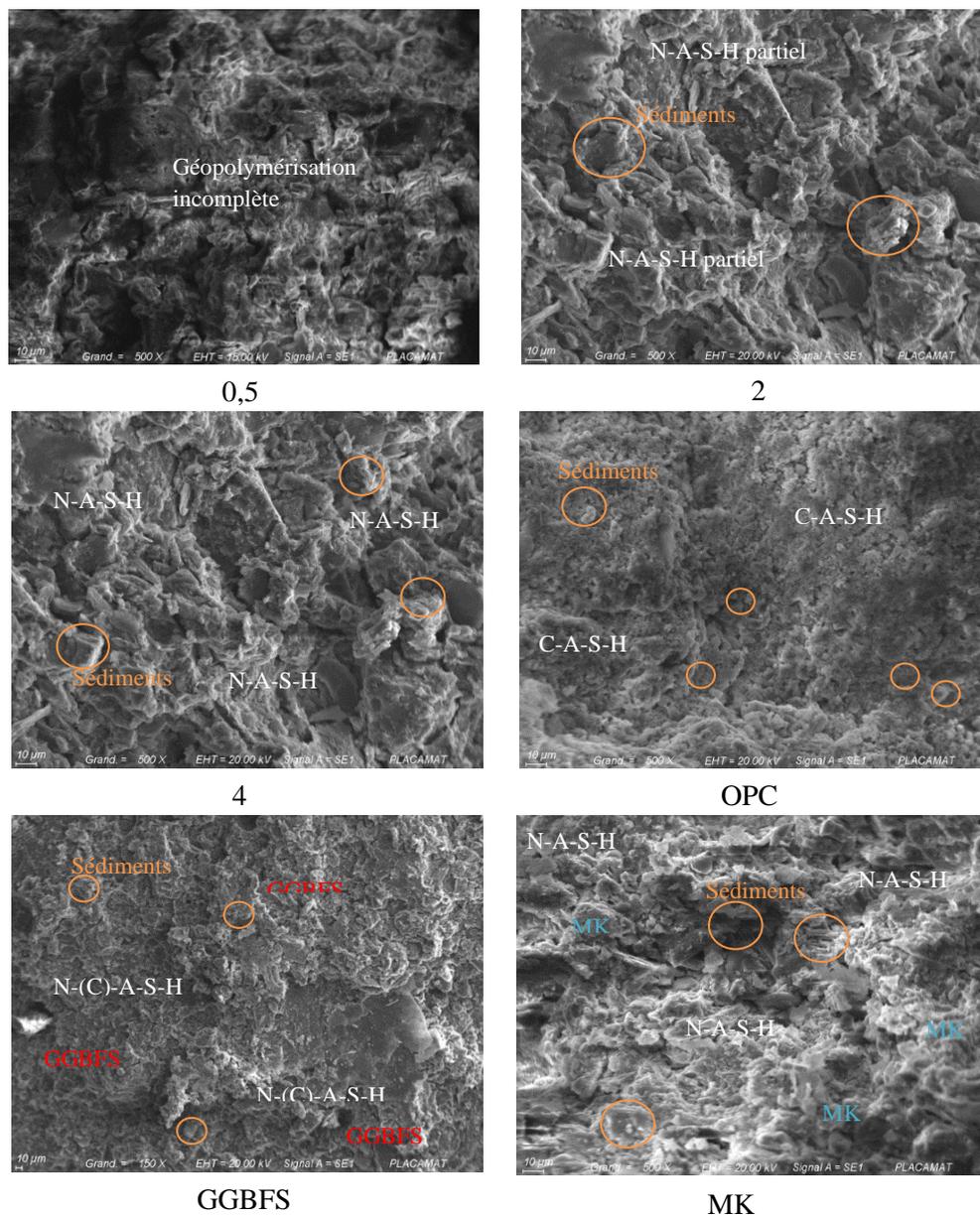


Figure 4-13 : Observations MEB avec un grossissement de 10 µm

Pour GSB_MK, les observations MEB présentent des surfaces lisses indiquant la formation d'une topologie plus développée que GSB_4. Ces matrices sont similaires à ce qu'on a pu observer d'autres

études [93], [135], [155], [156] et témoignent de la formation d'un gel géopolymère N-A-S-H. Pour GSB_OPC, la matrice est différente et est moins gélifiée. Elle est similaire à celle du ciment avec la formation de produit C-S-H [157], [158]. Le gel se forme autour des grains de sédiments les emprisonnant dans la matrice C-S-H. La formation de C-S-H limite la réaction des sédiments lors de l'introduction des réactifs alcalins. Pour GSB_GGBFS, la topologie diffère des formulations précédentes. Elle pourrait être assimilée à une topologie mixte qui ressemble à celle GSB_OPC et celle de GSB_MK. Afin d'observer plus précisément les produits des matrices développés sur les particules solides, la **Figure 4-14** présente les images MEB obtenues à plus gros grossissement.

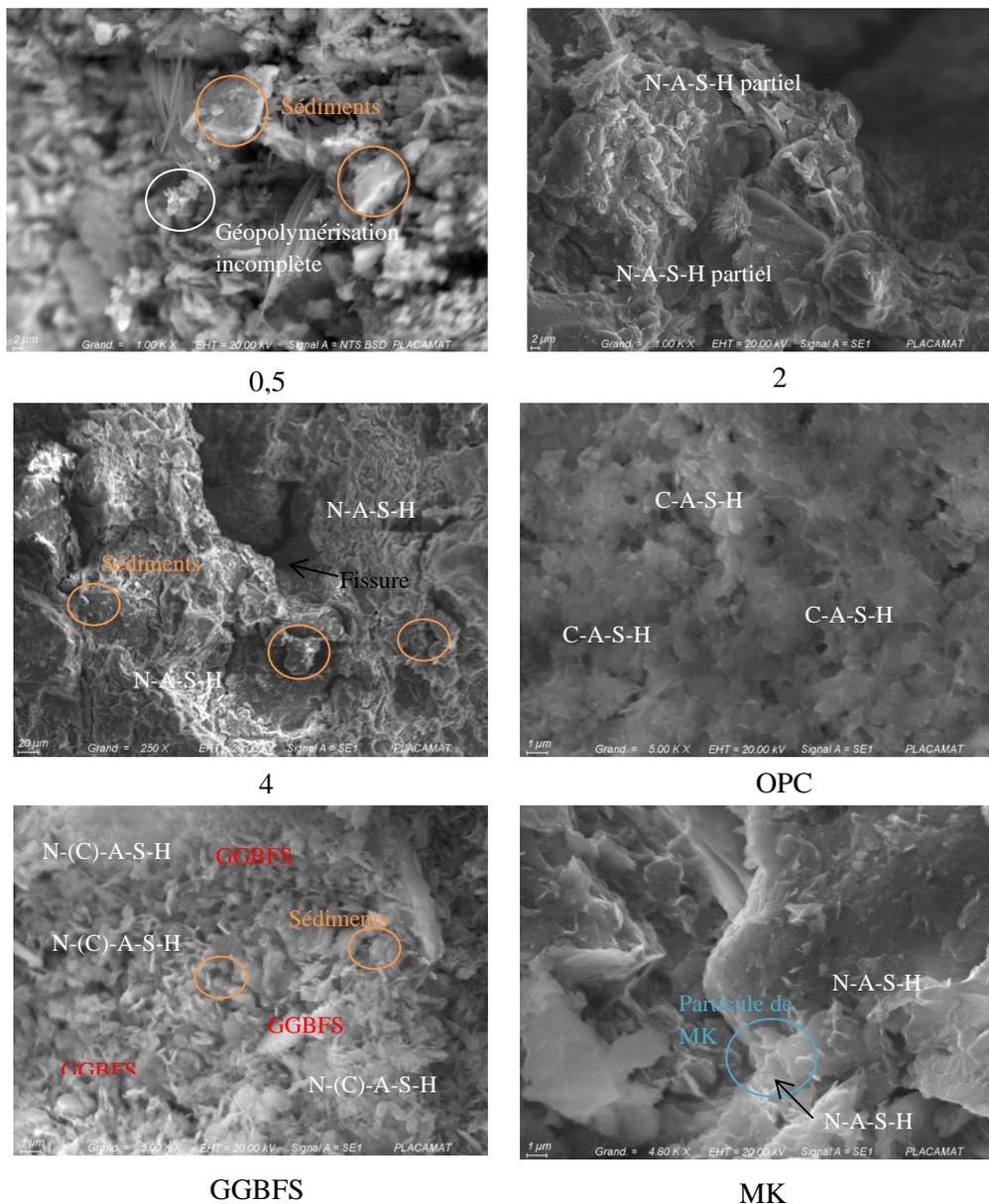


Figure 4-14 : Observations MEB avec un grossissement de 1 µm

Pour GSB_OPC la matrice observée présente quelque porosité mais la matrice est dense et homogène. Pour les éprouvettes à nomenclature GSB, la formation de gel s'organise sur les particules solides des grains. En général, les précurseurs conservent leur forme initiale pendant le processus de

géopolymérisation montrant ainsi que la réaction géopolymérique se déroule principalement au niveau de la couche de surface des particules solides.

De manière à déterminer la composition élémentaire des produits développés dans les matrices en fonction des ratios initiaux des sédiments (REF), l'évolution des rapports élémentaires obtenus par spectroscopie à rayons X (EDS) est présentée **Figure 4-15**. Les valeurs maximales et minimales des rapports comme définies dans la littérature sont aussi indiquées. Une nette diminution du ratio Si/Al est observée pour toutes les formulations. Cette diminution indique que les ions Al^{3+} et Si^{4+} naturellement présents dans les sédiments et les coproduits ont été consommés au profit de la géopolymérisation. À noter que, malgré l'absence de coproduit, le rapport Si/Al pour GSB_0,5, GSB_2 et GSB_4 diminue aussi ce qui indique que les sédiments ne sont pas inertes et participent activement à la géopolymérisation. Les ratios Si/Al après réaction correspondent au ratio indiqué dans la littérature et confirment ainsi les ratios définis. De plus, ce ratio diminue également pour GSB_OPC ce qui pourrait témoigner que le développement d'un gel C-S-H n'a pas interféré complètement avec la dissolution des ions Si^{4+} et Al^{3+} des sédiments qui ont formé un gel secondaire aluminosilicaté à forte teneur en calcium C-A-S-H.

L'augmentation des ratios Na/Al et Na/Si a permis le développement de matrice géopolymère dans les sédiments. De plus la diminution du rapport Al/Si à mesure que la concentration de NaOH augmente en fonction du rapport initial, montre que l'aluminium et la silice présente naturellement dans les sédiments a été consommé au profit de la géopolymérisation. Ce résultat indique aussi que la lixiviation de Si et Al dépendait de la concentration de NaOH. À faible teneur en NaOH, la lixiviation de Si était supérieure à celle d'Al, et les réactions ultérieures ont donné une pâte de géopolymère avec un rapport moyen Al/Si de 2.54. À des concentrations plus élevées de NaOH, les taux de lixiviation d'Al ont été améliorés, ce qui a donné des pâtes de géopolymères avec des rapports Al/Si légèrement inférieurs [159]. L'importance du rapport molaire Al/Si lors de la dissolution alcaline indique que la résistance à la compression est le résultat de réactions complexes entre les différentes phases du sédiment et la solution activatrice. Les sédiments ont donc participé activement aux réactions de géopolymérisation et peuvent être considérés comme des précurseurs potentiels au processus.

Le ratio Na/Al reste fixe pour GSB_GGBFS et GSB_MK puisque l'ajout des coproduits a permis d'augmenter la quantité d'ions Al. En revanche, le ratio Na/Al évolue pour GSB dû à l'ajout de silicate de sodium qui augmente les quantités de Na en solution. Pour GSB, la valeur de Na/Al est celle qui se rapproche le plus de 1 qui est considérée comme la valeur optimale à atteindre pour ce ratio. Cela explique de meilleures résistances à la compression que GSB_OPC et GSB_GGBFS à 90 jours. Pour GSB_OPC, le ratio diminue indiquant que Al^{3+} a dû être consommé en faveur de la formation d'un gel de C-A-S-H.

Finalement, le ratio Ca/Si a aussi été étudié malgré son absence d'optimum dans la littérature. Pour GSB_2, GSB_4 et GSB_MK ce ratio reste inchangé en fonction de la référence confirmant bien la formation unique d'un gel géopolymère aluminosilicaté. En revanche, une faible augmentation pour GSB_0,5 et GSB_GGBFS lié à la formation de gel N-(C)-A-S-H est observée. Une augmentation majeure est observée pour GSB_OPC dû à l'ajout de ciment qui a perturbé la formation de géopolymère des sédiments en transformant le gel géopolymère en un gel C-A-S-H.

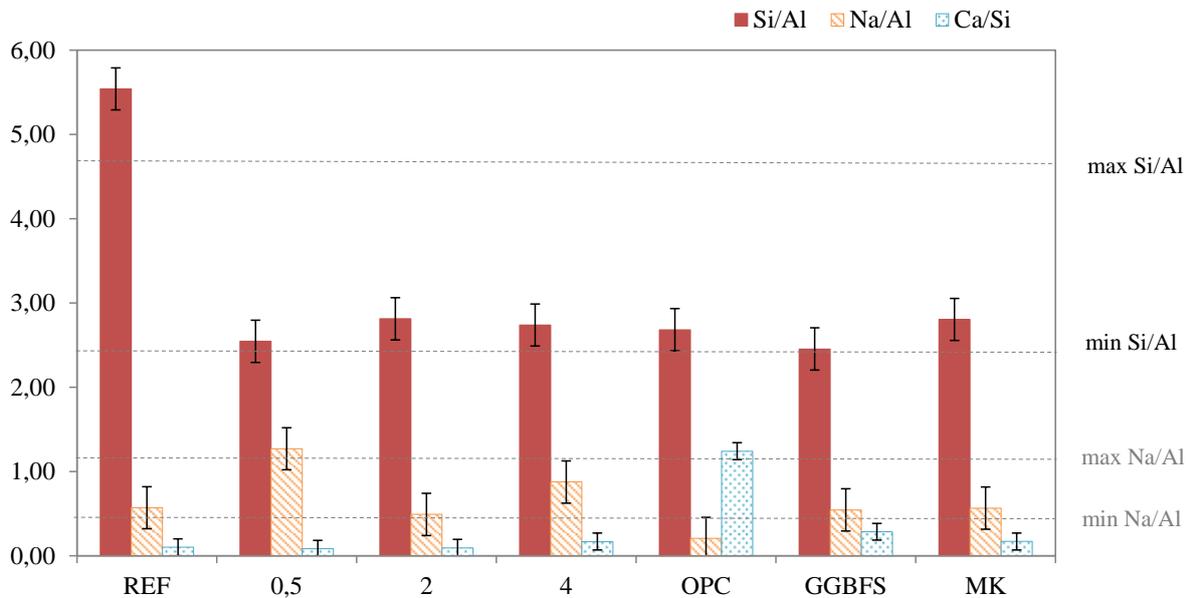


Figure 4-15 : Évolution relative des ratios des liants comparés au mélange initial GSB à 28 jours

3.4. Résultats ATG

L'ATG a été réalisée à 28 jours pour les liants et les résultats sont présentés sur la Figure 4-16 pour les liants GSB_0,5, GSB_2 et GSB_4 et Figure 4-17 pour les liants avec des coproduits.

Les éprouvettes sans coproduits présentent des courbes ATG similaires néanmoins la différence entre les intensités des pics endothermiques suggère des différences d'interactions avec l'ajout des réactifs alcalins. Identique aux études précédentes, des pertes de masse importantes sont localisées avant 100°C, plus approximativement entre 70°C et 90°C ; elles correspondent à l'évaporation de l'eau libre en surface, à l'eau chimiquement liée et piégée dans les porosités du gel géopolymère et dans les phases constitutives des sédiments. Dans la deuxième région située entre 100 °C et 600 °C, la perte de poids a été attribuée à la déhydroxylation des phases argileuses du sédiment et plus particulièrement à la formation de gel N-A-S-H. Dans certaines études, cette perte de masse est utilisée comme une mesure relative du degré de réaction dans les systèmes géopolymérisés. Si on considère que la structure des hydrates formés dans nos systèmes est la même, on peut conclure, au vu d'une perte de masse légèrement plus importante, que plus d'hydrates se sont formés pour l'éprouvette GSB_4 que pour les autres expliquant ainsi de meilleure résistance mécanique à 90 jours. Le dernier pic autour de 650°C est attribué aux ruptures des liaisons et à l'effondrement de la structure argileuse des sédiments

et à la décarbonatation de la calcite. Globalement, on observe que les concentrations dissoutes de silice et d'alumine réactives varient avec la concentration de NaOH.

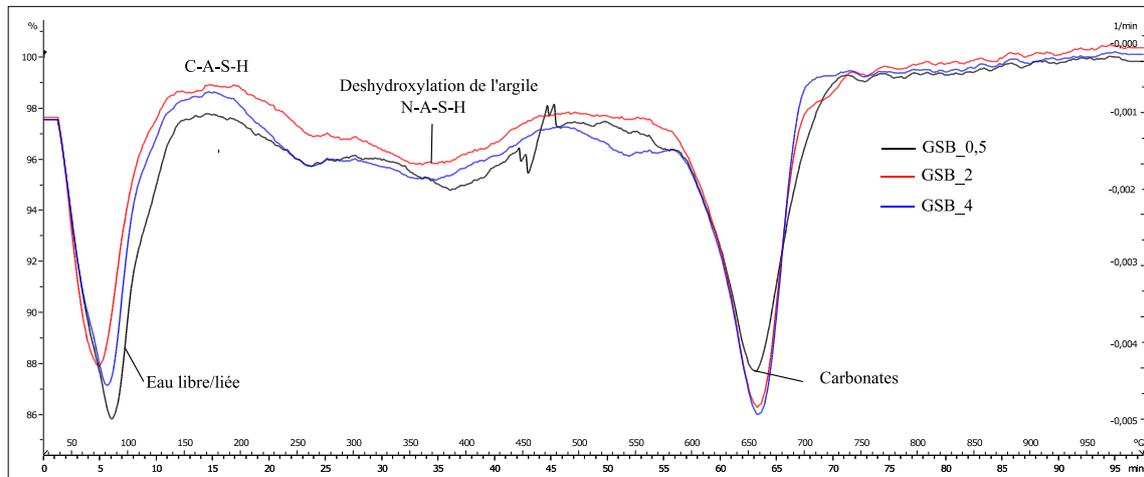


Figure 4-16 : Analyse ATG des liants géopolymères sans coproduits

Pour les liants avec des coproduits, les pertes de masse sont similaires. Cependant, entre 100°C et 200°C, des pertes de masses ont été observées pour GSB_OPC et GSB_GGBFS lié à l'introduction de calcium dans les matrices géopolymères. Elles peuvent être associées à la formation de C-A-S-H ou N-(C)-A-S-H [155], [160]. Cela confirme les hypothèses précédentes sur la formation de gel aluminosilicaté à forte teneur en calcium lors de l'ajout de ces deux coproduits. Entre 100°C et 600°C, la perte de poids a été attribuée au relargage d'eau par condensation/polymérisation des groupements Si-OH et Al-OH, le réseau aluminosilicate s'est formé à partir de la réaction de deux groupements hydroxyle [161]. Ainsi, il y a une décomposition progressive de la structure de gel formée pendant le durcissement de l'ordre de 9,5 % pour GSB_MK. Ces résultats suggèrent la possibilité d'un plus grand degré de géopolymérisation atteint par GSB_MK que pour les autres échantillons. Cette perte de masse n'est pas observée pour GSB_GGBFS la proportion de gel devant être faible. Le dernier pic autour de 650°C est attribué à la rupture de liaison et à l'effondrement de la structure argileuse des sédiments et à la décarbonatation de la calcite [162]. On peut supposer que pour GSB_OPC, GSB_GGBFS et GSB_MK une partie de la calcite a pu intervenir dans la formation des gels. Les résultats ATG montrent que GSB_MK50 possède les mêmes tendances de perte de masse que GSB_MK et possède même des pertes moins importantes ce qui peut indiquer que les sédiments, au-delà de 50% d'ajout de MK, font barrière aux réactions de géopolymérisation de MK. Pour GSB_GGBFS50, on observe une perte de masse plus importante vers 110°C liés à la production de C-A-S-H confirmant les gains de résistances liées à la formation d'un nouveau type de gel comparé à GSB_GGBFS.

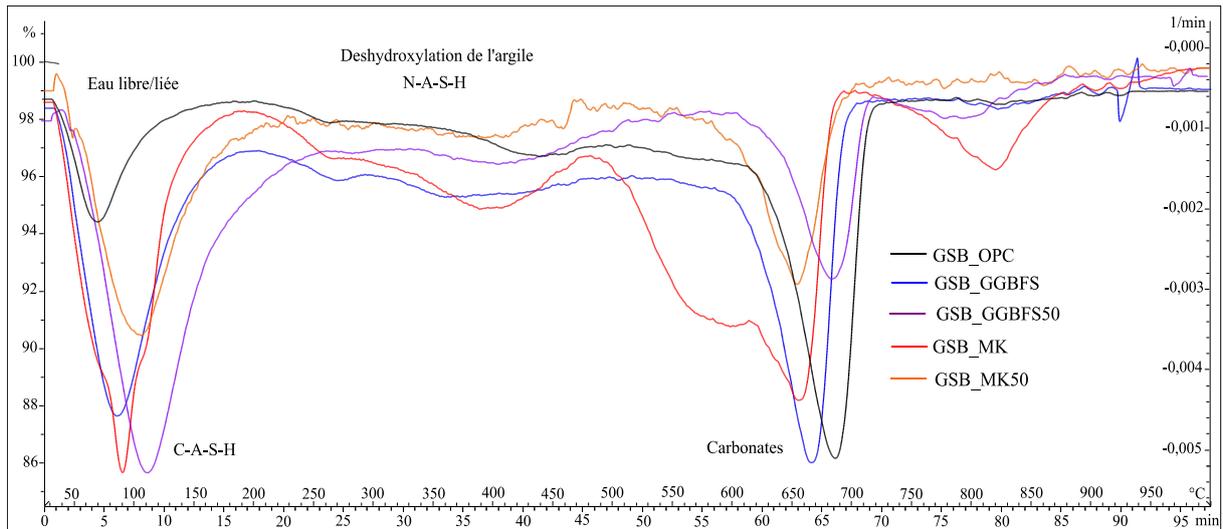


Figure 4-17 : Analyse ATG des liants géopolymères avec coproduits

Les pertes de masse associées à chaque phase et la proportion de masse relative correspondante ont été calculées et sont représentées sur la Figure 4-18 et le Tableau 4-2.

Tableau 4-2 : Perte de masse relative liée à chaque phase

Formulations	Perte de masse totale (%)	Perte de masse liée à chaque phase (%)			
		Eau libre	N-A-S-H	C-A-S-H	Carbonates
GSB_0,5	14,26%	3,19%	5,87%	-	5,48%
GSB_2	13,13%	2,86%	5,42%	-	4,85%
GSB_4	13,92%	3,19%	5,74%	-	4,99%
GSB_OPC	15,65%	2,40%	-	11,95%	1,30%
GSB_GGBFS	15,07%	4,11%	-	9,82%	1,14%
GSB_GGBFS50	17,05%	7,37%	2,52%	6,25%	1,43%
GSB_MK	15,09%	3,56%	9,54%	-	1,99%
GSB_MK50	7,14%	2,75%	2,37%	-	2,02%

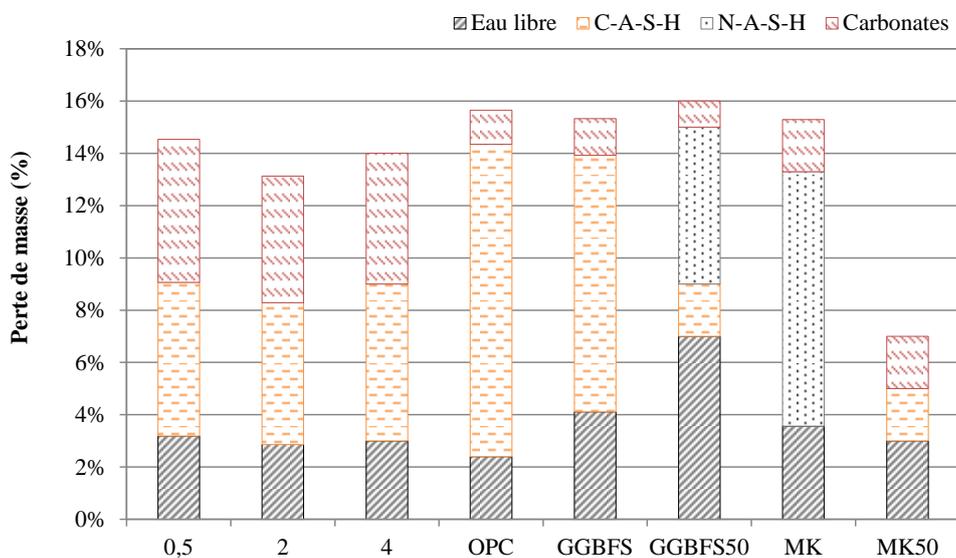


Figure 4-18 : Histogramme des pertes de masses liées à différentes phases pour chaque éprouvette

Les pertes de masse associées sont de l'ordre de 3.19% (GSB_4), 2.86% (GSB_2) et 3.72% (GSB_4), cela montre que les échantillons GSB_2 et GSB_4 ont une structure plus dense et une meilleure polycondensation par rapport l'échantillon GP_1.6. Ces résultats sont en accord avec les valeurs de la résistance à la compression qui sont meilleures à 90 jours pour GSB_4 et qui augmentent avec le temps. Au vu des pertes en eau faible pour GSB_OPC, on peut supposer la formation d'une structure plus dense qui a mené à de meilleures résistances au jeune âge. Néanmoins les pertes de masses à cette température pour les autres éprouvettes sont similaires à la littérature et témoigne d'une bonne polycondensation des gels formés. La perte en eau plus élevée pour GSB_GGBFS peut témoigner de l'instabilité de la formation du gel dans sa matrice.

3.5. Résultats DRX

Des analyses DRX ont été réalisées afin d'identifier les différences minéralogiques entre les liants et d'observer l'apparition de nouvelles phases. Les diffractogrammes des mortiers à 28 jours sont présentées **Figure 4-19** pour les liants GSB_0,5, GSB_2 et GSB_4 et **Figure 4-20** pour les liants GSB_OPC, GSB_GGBFS et GSB_MK.

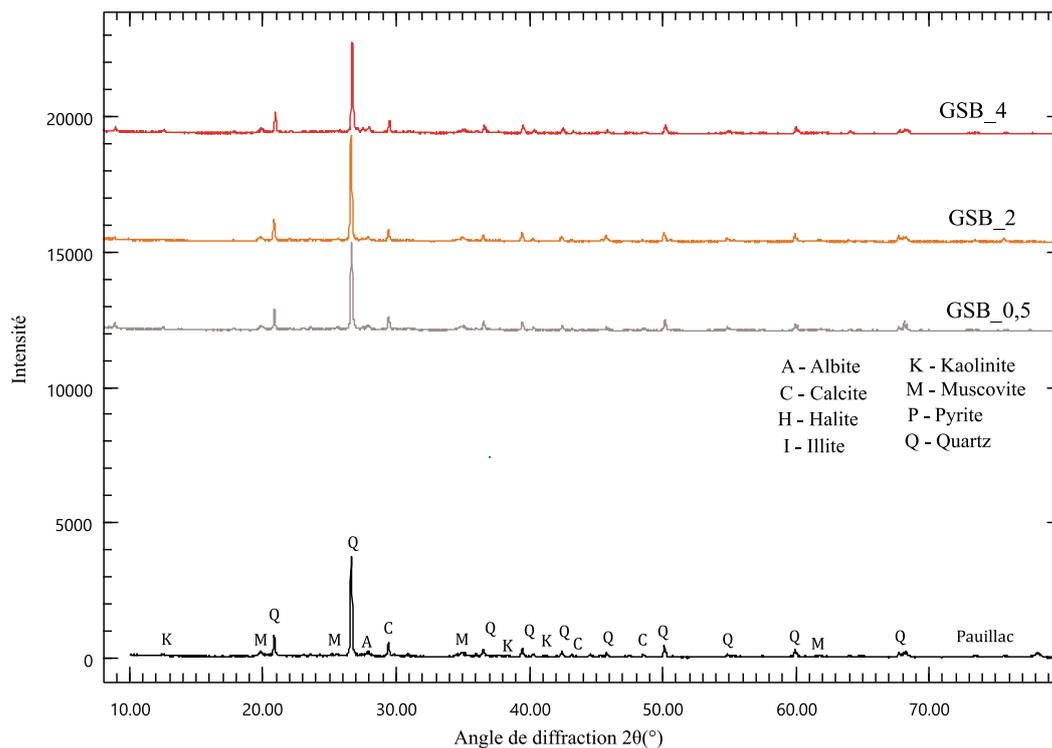


Figure 4-19 : Diffractogramme des liants GSB_0,5, GSB_2 et GSB_4

Il existe très peu de différence visuelle entre le diffractogramme initial des sédiments de Pauillac et les diffractogrammes avec ajout des réactifs alcalins ce qui suggère que le degré de géopolymérisation est faible. La minéralogie initiale caractérisée pour les sédiments de Pauillac reste stable malgré l'ajout de réactifs alcalins. Pour les trois éprouvettes, les pics de Quartz possèdent la même intensité mais on observe néanmoins de façon assez minime la diminution de l'intensité du pic

de Kaolinite et l'apparition de nouveaux pics entre 10 et 20 degrés pouvant témoigner de l'apparition d'une phase amorphe, caractéristique de la formation d'une phase géopolymère.

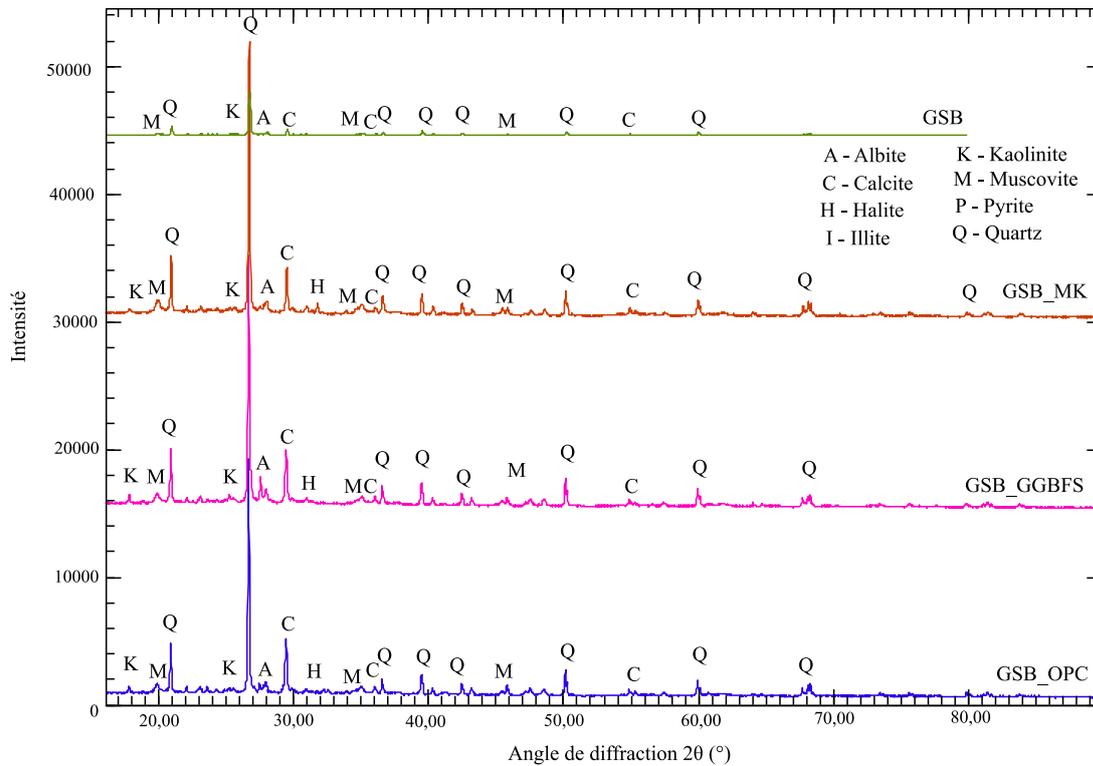


Figure 4-20 : Diffractogramme des différentes formulations

L'ajout de coproduit ne modifie pas non plus les diffractogrammes qui restent très similaires entre GSB (GSB_4) et les éprouvettes avec ajout de coproduits. En effet, l'intensité des phases cristallines telle que l'Albite, la Calcite, l'Halite, la Muscovite et le Quartz n'ont pas été modifiés lors de l'attaque par les alcalis. Seule l'absence de Kaolinite pour GSB témoigne de l'attaque alcaline et confirme que l'argile a été consommée au profit de la formation de géopolymère. La consommation de Kaolinite a été liée, dans plusieurs articles, à la formation de gel N-A-S-H [163]. En revanche, pour les trois autres liants, les pics de Kaolinite sont toujours présents, ce qui suggère que pour la formation de gel, la consommation des coproduits a été favorisée en priorité face à celle des sédiments. Le manque de changement dans les diffractogrammes montre qu'il n'y a pas eu de réaction chimique directe entre les réactifs alcalins et les minéraux du sédiment. Par conséquent, les propriétés mécaniques sont en grande partie dues aux effets de liaison du gel de géopolymères dont la structure est amorphe est donc non visible ici. Les gels géopolymères identifiés plus tôt peuvent être présents mais difficilement détectables sous l'effet d'une forte cristallinité et de la forte présence de quartz. Néanmoins pour GSB_MK, GSB_GGBFS et GSB_OPC un pic de halo diffus entre 22 et 26 $2\theta^\circ$, avec, pour GSB_OPC, un halo vers des angles plus élevés apparaît. Ce halo est significatif de la formation d'hydrate de silicate de calcium (C-S-H) [164]. L'intensité de ce pic est faible mais peut témoigner de la réaction des ions calciums avec les phases silicatés présente dans le sédiment.

3.6. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

L'utilisation de la spectroscopie par résonance magnétique (RMN) est pertinente pour l'étude de la structure des produits amorphes issus des réactions entre les précurseurs et les réactifs alcalins. Davidovits a été le premier à étudier la structure des géopolymères à base de métakaolin en utilisant la RMN dans les années 1980 [69]. Selon Davidovits [69], les géopolymères sont constitués d'une structure polymère Si-O-Al, avec des tétraèdres SiO₄ et AlO₄ liés par des ponts d'oxygène. Lors des réactions chimiques induites par l'ajout des alcalis, les coordinations entre les tétraèdres se modifient pour mener à la formation de poly-sialates. Les coordinations formées peuvent être observées par RMN à travers leurs déplacements chimiques (ppm). Chaque coordination est associée à des niveaux d'énergie magnétiques liés aux noyaux présents dans leur structure qui dépendent des liaisons chimiques formées. À travers un champ magnétique intense, la RMN permet de caractériser l'intensité de cette énergie magnétique dont les variations sont appelées « déplacement chimique ». On décrit les différentes coordinations à l'aide des notions suivantes définies par Engelhart et al. [165] : les distributions des liaisons Si-O sont décrites par Q_n(mAl) où Q représente l'atome Si lié à n atomes tétraédriques voisins avec un degré de connectivité allant de 0 à 4 et m les atomes d'Al. Les espèces d'Al tétraédriques sont 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 ≤ n ≤ 4.

Les plages de déplacement chimiques pour les différents sites de ²⁹Si et ²⁷Al des matériaux géopolymères sont connues à travers la littérature. Le **Tableau 4-3** résume les résultats définis dans la littérature qui associent les déplacements chimiques (ppm) mesurés par RMN aux coordinations définies par Engelhart et al. [165].

Tableau 4-3 : Valeurs des déplacements chimiques associés aux coordinations identifiables des noyaux ²⁹Si et ²⁷Al

Noyau RMN	Plage de déplacement chimique (ppm)	Indentification des coordinations
²⁹ Si	-76 à -79	Q ⁰
	-79 à -80	Q ¹
	-82 à -84	Q ² (1Al)
	-90 à -93	Q ³ (0Al)
	-80 à -85	Q ⁴ (4Al)
	-88 à -89	Q ⁴ (3Al)
	-91 à -95	Q ⁴ (2Al)
	-99 à -102	Q ⁴ (1Al)
	-106 à -108	Q ⁴ (0Al)
	-108	Quartz
²⁷ Al	57,8 à 61	Al ^{IV}
	28 à 32	Al ^V
	2,5 à 7	Al ^{VI}
	-2,5 à 4	Kaolinite

Les spectres RMN ^{29}Si présentés en **Figure 4-21**, montrent plusieurs pics d'intensité, dont une bande large entre -82 ppm et -92 ppm avec un maximum à -91,4 ppm. Dans le cas des analyses RMN des géopolymères, cette bande d'intensité a été attribuée à celle du silicium tétraédrique [60], [130], [166], [167]. Ces contributions sont respectivement attribuées aux environnements $\text{Q}^2(1\text{Al})$, $\text{Q}^3(0\text{Al})$, $\text{Q}^4(4\text{Al})$, $\text{Q}^4(3\text{Al})$, $\text{Q}^4(2\text{Al})$ et $\text{Q}^4(0\text{Al})$. Les déplacements observables sont en partie liés à la kaolinite dont les ions Al^{3+} ont été absorbés par le réseau de gel alcalin-aluminosilicaté [89], [130]. On peut supposer qu'à travers l'attaque des alcalis, les déplacements chimiques liés à l'argile se déplacent vers la formation de $\text{Q}^4(2\text{Al})$ pour former une phase géopolymère [167], [168]. La nature du gel formé reste néanmoins difficilement identifiable, plusieurs sites pouvant se chevaucher dans des environnements de type Q^4 . La présence simultanée de gel C-A-S-H qui possède des structures en 2D (sites Q^1, Q^2), avec celle des géopolymères modifiés dus à la présence de calcium N-(C)-A-S-H à structure en 3D (sites Q^3, Q^4) et N-A-S-H (Q^4) ont été identifiés dans la littérature [141], [169], [170]. L'ajout de calcium dans un système d'aluminosilicate a entraîné une absorption de calcium dans le gel N-A-S-H avec une préservation des structures 3D. L'absorption de Ca^{2+} dans N-(C)-A-S-H se produit par un mécanisme d'échange d'ions dans lequel Ca^{2+} déplace Na^+ après la formation de N-A-S-H [141]. La transition d'une structure 3D vers une structure linéaire dépend de la disponibilité et de la forme sous laquelle les ions Ca, Na, Si et Al sont fournis. Ces observations sont en accord avec les précédentes conclusions sur nos systèmes. Les spectres pour GSB et GSB_MK montrent la formation de N-A-S-H tandis que pour GSB_GBBFS, dont les déplacements sont similaires, ce déplacement peut être associé à la présence de N-(C)-A-S-H.

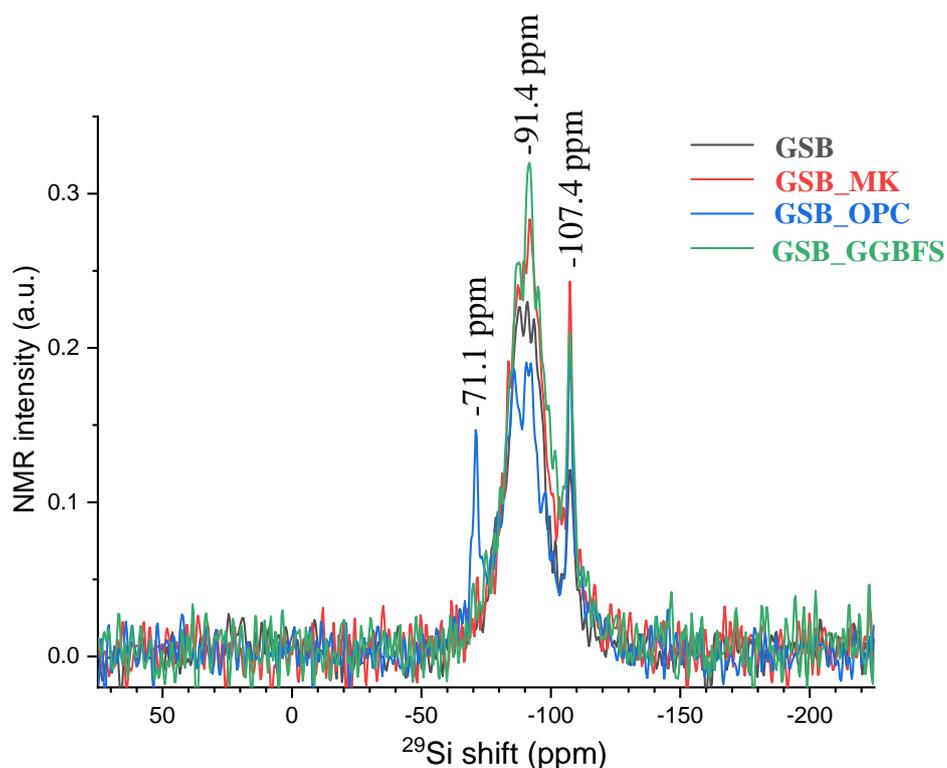


Figure 4-21 : Spectres RMN ^{29}Si pour les différents liants

Seulement observable pour GSB_OPC, le pic à -71,1 ppm correspond à la formation de gel C-S-H ce qui montre qu'il y a coexistence de deux gels dans la matrice : C-S-H et N-A-S-H. Buchwald et al. [171] ont rapporté la présence simultanée de géopolymère N-A-S-H et C-S-H dans leur matériau. Les spectres RMN ^{29}Si font aussi apparaître un pic à -107,4 ppm qui est assigné à la coordination $\text{Q}^4(0\text{Al})$ qui correspond au Quartz présent dans les sédiments dont la présence a été confirmée par DRX [89], [167].

La **Figure 4-22** présente les spectres RMN ^{27}Al des liants. Deux bandes sont présentes avec un maximum vers 53 ppm et -2,5 ppm respectivement. La première bande correspond à un déplacement entre 70 ppm et 50 ppm. Ce large signal est attribué à l' Al^{IV} tétraédrique qui est incorporé dans les gels N-A-S-H et N-(C)-A-S-H [60], [141], [168]. Il est aussi associé aux feldspaths présents dans les sédiments tels que l'Albite et la Muscovite. Bernal et al. [172] ont observé en RMN ^{27}Al une forte contribution à un déplacement chimique élevé du gel C-A-S-H et d'une autre à un déplacement chimique plus faible du gel N-A-S-H. Les deux phases contiendraient Al dans des environnements tétraédriques non complets, ce qui conduirait à la large résonance centrée autour de 58 ppm ou dans notre cas 53 ppm. De même, l'étude de Puertas et al. [130] montre une large zone de résonance centrée à 65 ppm qui est attribuée à Al dans des environnements tétraédriques significativement déformés au sein de C-A-S-H et de N-A-S-H peu cristallisés. En RMN ^{27}Al , les pics situés entre 55 et 68 ppm sont caractéristiques du laitier brut et pourrait indiquer qu'il n'a pas réagi entièrement. Le métakaolin est aussi présent autour de 60 ppm (Al^{IV}) et 0 ppm (Al^{VI}) ce qui correspond aux bandes observées ici. La deuxième bande comprise entre 0 et 4 ppm (Al^{VI}) suggère la présence possible de kaolinite/métakaolin non déshydroxylée et donc qui réagit partiellement lors de l'attaque alcaline.

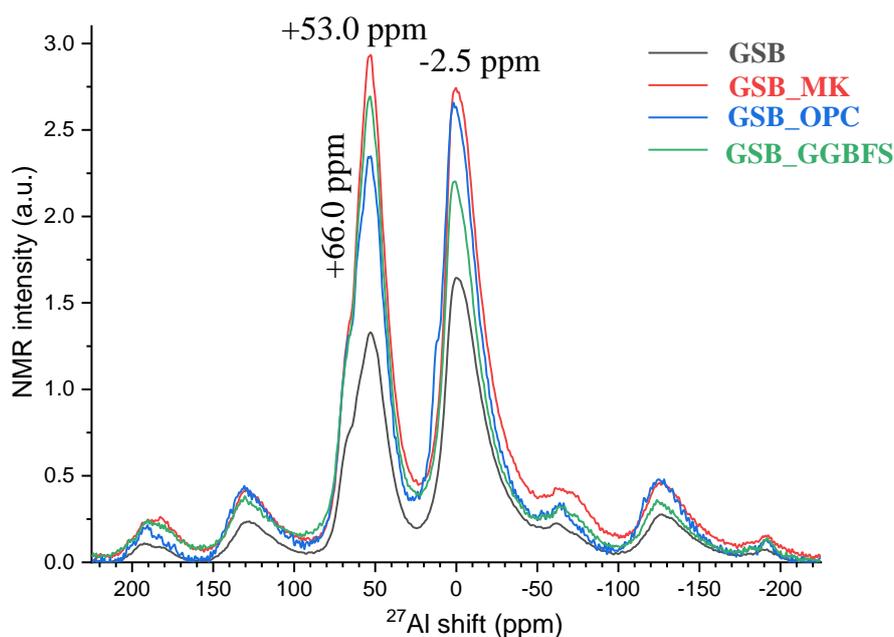


Figure 4-22 : Spectres RMN ^{27}Al pour les différents liants

Les spectres RMN ^{23}Na , présentés en **Figure 4-23**, montrent une résonance majeure centrée à environ -5 ppm qui est attribuée aux cations Na associés aux tétraèdres centrés d'aluminium, jouant un rôle d'équilibrage de charge au sein des charpentes des différents gels formés.

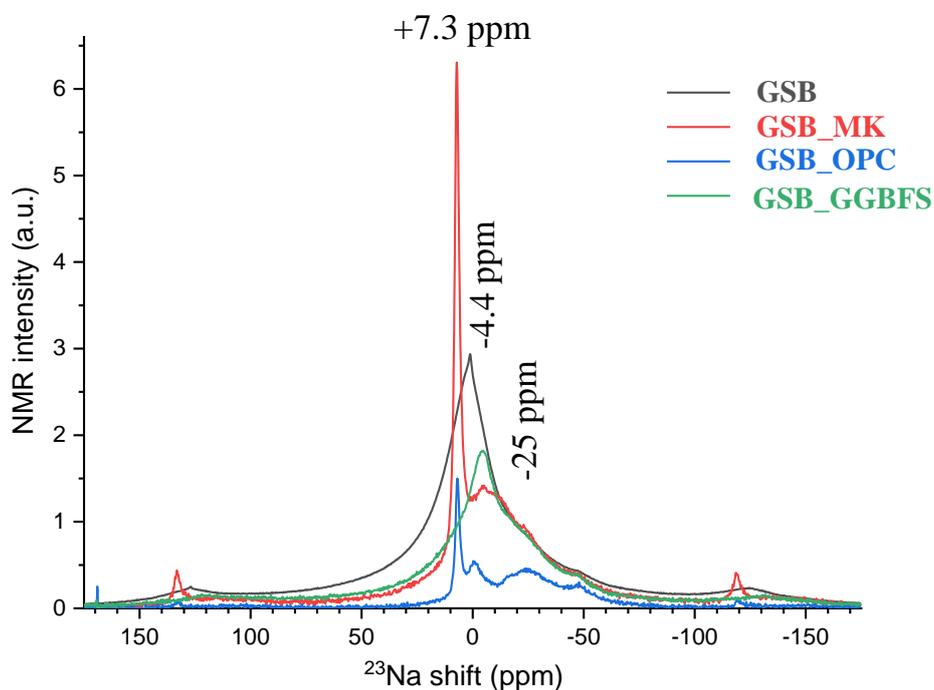


Figure 4-23 : Déplacement lié au shift de ^{23}Na

La **Figure 4-24** résume les différents spectrographes obtenus. Sur la base des observations précédentes les spectres RMN, ont confirmé la coexistence de trois types de gels dans les liants de l'étude. Ces résultats sont en accord avec ceux de Garcia-Lodeiro et al. [78], qui ont également observé un gel hydraté de silicate d'aluminium et de sodium (N-A-S-H), un gel hydraté de silicate d'aluminium et de calcium modifié (N-(C)-A-S-H) dans leur matrice. Les résultats ont aussi mis en avant que l'attaque alcaline n'a pas suffi à dissoudre tous les ions des précurseurs est a pu mener à la formation de gel incomplet.

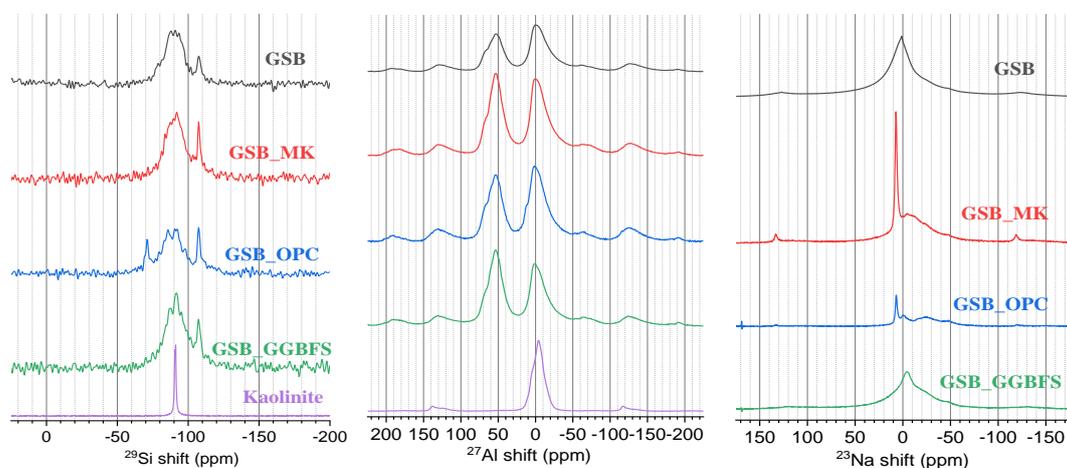


Figure 4-24 : Spectres RMN des liants à base de différentes sources aluminosilicatés

Résumé du chapitre

La caractérisation multi-échelle menée dans ce chapitre a permis d'établir les conclusions résumées

Tableau 4-4 :

Tableau 4-4 : Résumé des résultats de caractérisation

Caractérisation	Résumé des observations
Calorimétrie	<ul style="list-style-type: none"> - Corrélation des temps de prises mesurés Chapitre 2 avec les dégagements de chaleur - Effet bénéfique du Ca^{2+} sur les prises
Porosité	<ul style="list-style-type: none"> - Augmentation de la porosité des liants GSB avec l'ajout des coproduits - Porosité similaire pour GSB_0,5 et GSB_GGBFS : Hypothèse de libération des ions Ca^{2+} pour GSB_0,5 validée - Distinction de deux familles de porosité différentes : les liants à forte teneur en calcium ont une porosité formée majoritairement par les mésopores et possèdent deux modes de pores différents ; les liants à faible teneur en calcium ont un pourcentage de micropores plus important et un mode de porosité.
Observation MEB/EDS	<ul style="list-style-type: none"> - À faible molarité, pas de polycondensation des matrices - Observation de structure gélifiée s'organisant autour des grains de solide pour GSB_4, GSB_MK, GSB_OPC et GSB_GGBFS - Caractérisation EDS d'un gel C-A-S-H pour GSB_OPC, N-A-S-H pour GSB_4 et GSB_MK et N-(C)-A-S-H pour GSB_GGBFS
Analyse ATG	<ul style="list-style-type: none"> - Pertes de masse plus importante à mesure que la molarité augmente ce qui est en accord avec les valeurs de la résistance à la compression - Les pertes de masse correspondent aux gels identifiés par EDS pour chaque liant - Meilleure polycondensation des gels formés pour GSB_4 et GSB_MK - Perte en eau plus élevée pour GSB_GGBFS peut témoigner de l'instabilité de la formation du gel dans sa matrice.
Analyse DRX	<ul style="list-style-type: none"> - Peu de différence entre les diffractogrammes - Observation d'une légère diminution de la kaolinite pour les formulations sans coproduits - Avec coproduits, observation d'un pic de halo diffus entre 22 et 26 $2\theta^\circ$, témoignant d'une phase amorphe
Analyse NMR	<ul style="list-style-type: none"> - Déplacements mesurés conformes aux gels caractérisés par EDS - La kaolinite/MK a réagi partiellement lors de l'attaque alcaline

Conclusion

Dans ce chapitre, les liants à base de sédiments de dragage non-traités et de coproduits ont été caractérisés macroscopiquement et microscopiquement. Cette étude à multi-échelle a permis d'amener une meilleure compréhension des systèmes de l'étude et d'établir plusieurs conclusions. Les analyses ATG, DRX et NMR ont confirmé que la quantité de kaolinite dans la matrice était le principal facteur de géopolymérisation des liants lors de l'absence des coproduits. Lorsque les coproduits sont ajoutés dans la matrice, leur consommation est favorisée face à celle des sédiments. Dès lors les sédiments deviennent moins réactifs et des grains non réagis peuvent être aperçus dans la matrice. Les observations par RMN montrent qu'une partie des coproduits ainsi que des sédiments n'a pas été consommée lors de la géopolymérisation. Les faibles molarités utilisées dans cette étude peuvent expliquer ce phénomène.

Différentes cinétiques sont liées au gain mécanique des liants. Pour les liants à forte teneur aluminosilicaté (GSB_4 et GSB_MK), le produit formé est un gel géopolymère N-A-S-H. Pour GSB_GGBFS, l'introduction de calcium en faible quantité mène à son absorption par le réseau N-A-S-H formé par les sédiments et à la formation d'un gel modifié N-(C)-A-S-H. Pour GSB_OPC, la forte teneur en calcium mène à la coexistence de deux gels : C-S-H et N-A-S-H. La coexistence de deux gels dans une matrice ainsi que la modification de la structure du gel N-A-S-H par ajout de coproduit à forte teneur en calcium a conduit à la présence d'une fissure importante dans les matériaux limitant ainsi les gains de résistance à mesure que les liants vieillissent. Contrairement aux résultats de la littérature, l'ajout de calcium est détrimentaire pour les matrices géopolymères. Il permet en revanche d'améliorer les cinétiques de prise des liants.

Au vu des résistances mécaniques, les liants développés dans cette partie sont viables pour le développement de différentes applications dans les travaux publics. Cependant, les différents gels formés ainsi que l'observation de réaction non totale des précurseurs peuvent poser question sur la durabilité des liants. La suite des travaux vise donc à étudier la durabilité des liants développés afin de définir une formulation optimale pour le développement d'application.

5. Durabilité des liants

L'objectif du **Chapitre 5** est de valider les performances de durabilité des liants développés. Il permet de conclure sur l'effet bénéfique ou détrimentaire de la formation de gel géopolymère modifié N-(C)-A-S-H ou de la coexistence de deux gels C-S-H et N-A-S-H dans les matrices géopolymères. La **Section 1** est une étude bibliographique sur la durabilité des géopolymères en fonction de leur composition (faible ou forte teneur en calcium). La **Section 2** présente les méthodes utilisées dans le chapitre. La **Section 3** est consacrée aux résultats de l'étude de durabilité. Les résultats de l'étude du retrait des liants et de son impact sur les matrices seront observés ainsi que la stabilité dimensionnelle, mécanique et chimique des liants face à plusieurs environnements agressifs tels que l'eau de mer ou les attaques sulfatiques.

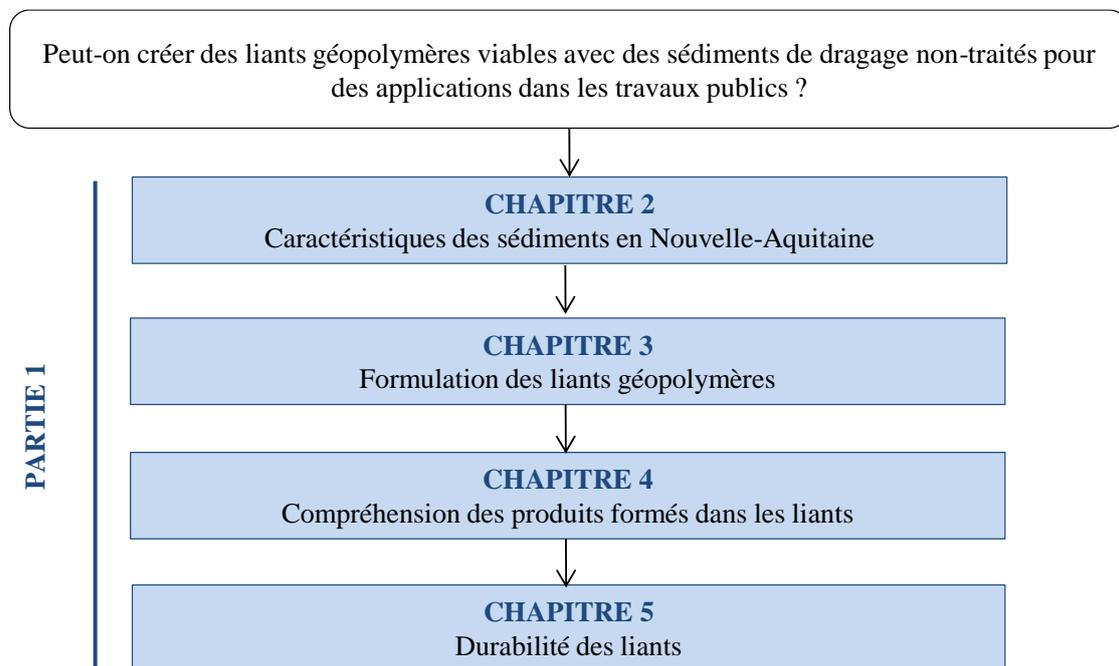


Figure 5-1 : Organisation du manuscrit de thèse

1. Étude bibliographique : Durabilité des géopolymères

1.1 Retrait

Pour les matériaux cimentaires le retrait est défini comme une déformation volumique indépendante de tout chargement externe [173], [174]. Le ciment Portland (OPC) étant le matériau de construction le plus largement utilisé, les phénomènes à l'origine de son retrait sont largement étudiés. Généralement, il existe quatre types de retrait dans le béton OPC qui sont également pertinents dans les systèmes géopolymérisés :

- Le retrait plastique,
- Le retrait de séchage,
- Le retrait autogène,
- Le retrait de carbonatation.

Le retrait plastique se produit immédiatement après coulage du béton dans le moule en raison de l'évaporation de l'eau. Le retrait de séchage se produit pendant la procédure de séchage des éléments cimentaires lorsque le volume change en raison de l'élimination de l'humidité de la surface des pores du gel. Le retrait autogène est la réduction de volume causée par l'auto-dessiccation du béton. Le retrait de carbonatation se produit lorsque le dioxyde de carbone pénètre à partir de la surface extérieure de l'échantillon de ciment [175]–[177]. Parce qu'un taux de retrait élevé entraîne la formation de fissures nuisibles aux propriétés de durabilité des bétons, ce phénomène est le premier caractérisé lors d'étude de durabilité.

En général, la littérature montre que les géopolymères ont un retrait beaucoup plus élevé que les mortiers à base de ciment [175], [178], [179]. Collins et Sanjayan [180], [181] ont mesuré un retrait de séchage environ trois fois plus élevé que pour le béton OPC pour les spécimens géopolymères durcis à température ambiante. Contrairement aux conclusions courantes, seule l'étude de Singh et al. [182] a constaté que le taux de retrait du mortier géopolymérisé était inférieur à celui de l'OPC.

Il est bien établi que les contraintes capillaires, la perte d'eau intercouche et la taille des pores du gel C-S-H ont des effets directs sur le retrait au séchage des bétons OPC [175], [183]. Ces mécanismes de retrait peuvent aussi expliquer le retrait des systèmes géopolymères. Cependant, les valeurs de retrait des liants géopolymères et des liants OPC sont évidemment différentes en raison des différences dans les mécanismes de réaction. Parmi elles, on peut distinguer trois théories dans la littérature pour expliquer les différences de retrait des matériaux géopolymères et OPC :

La première est liée au rôle de l'eau dans les matrices géopolymères. Contrairement au système OPC, l'eau ne s'incorpore pas directement dans la production de gel d'aluminosilicate et un petit volume d'eau reste sous forme d'eau interstitielle. En conséquence, il existe une quantité relativement

importante d'eau qui n'est pas liée chimiquement et donc sujette à l'évaporation qui augmente le retrait au séchage.

La deuxième théorie est liée à la porosité des matériaux géopolymères. Collins et al. [184] ont considéré que la forte amplitude de retrait est largement liée à la distribution de la taille des pores et avait peu de relation avec la perte d'eau. Au contraire, il a été constaté que les liants OPC subissaient plus de perte d'eau que les géopolymères dans des conditions sèches. La principale raison peut être due au fait que le pourcentage de tailles de pores pour les géopolymères est supérieur à celle des pâtes OPC dans la région des mésopores [184], [185] comme illustrée à la **Figure 5-2** issue de leur étude. En raison de cette porosité plus fine, le retrait élevé des géopolymères est principalement attribué à la plus grande pression capillaire résultant de leur structure de pores fins tandis que la perte d'humidité n'est pas un facteur majeur.

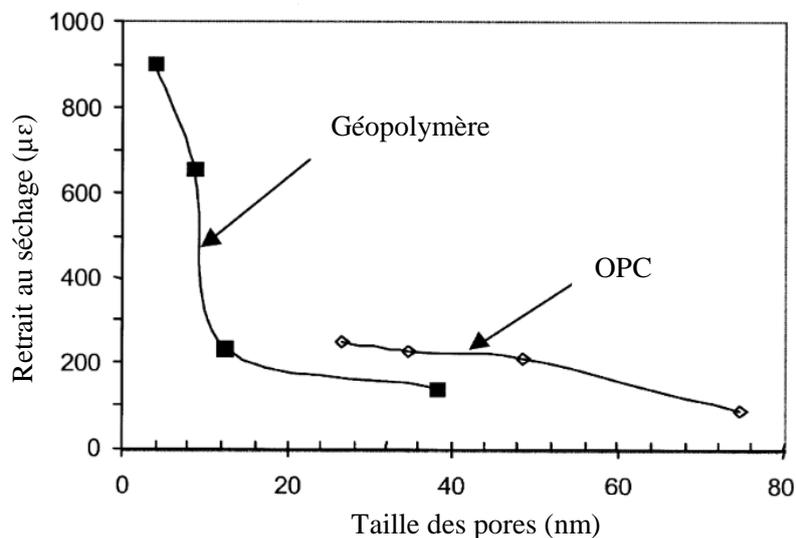


Figure 5-2 : Retrait au séchage en fonction de la porosité pour un liant géopolymère et OPC traduit de Collins et al. [22]

La dernière théorie est liée aux produits formés lors des réactions de géopolymérisation. Aydin et al. [186] ont indiqué que l'absence de phases cristallines comme le gel C-S-H est l'une des principales raisons d'obtention d'un retrait de séchage élevé. Dans les géopolymères, il n'y a presque pas de produits cristallisés qui contribuent à la stabilité des phases C-A-S-H. Ye et al. [187] ont rapporté que le retrait des systèmes géopolymères dépendait fortement de la réorganisation et le réarrangement des gels C-A-S-H qui provoque des caractéristiques visco-plastiques/viscoélastiques significatives entraînant un retrait plus important que pour les liants OPC. Krizan et al. [188] ont considéré que les géopolymères subissent un retrait de séchage plus important attribué à la formation de gels aluminosilicatés formés qui contiennent une forte teneur en eau et sont vulnérables à la déshydratation dans les environnements ambiants provoquant un rétrécissement important.

1.2 Résistance aux environnements agressifs

La durabilité est décrite comme la capacité d'un béton à s'opposer aux conditions exposées, telles que les intempéries, l'abrasion et les agressions chimiques, tout en conservant ses caractéristiques techniques attendues, destinées à ne pas se détériorer sur une longue durée de vie utile [189]. La résistance du béton à la désintégration et à la dégradation est appelée sa durabilité. Plusieurs agressions chimiques peuvent subvenir lors de la durée de vie des matériaux.

L'efflorescence est un phénomène de formation de dépôts de sel blanc visible sur la surface du béton. Ce phénomène est le résultat d'une réaction chimique entre les alcalis lessivés libres dans une structure poreuse avec le CO_2 atmosphérique. La libération des alcalis est le résultat d'un processus de lixiviation, c'est-à-dire que cela ne se produit que lorsque les alcalis sont libres. L'efflorescence des matériaux OPC se réfère principalement à la formation de CaCO_3 par la combinaison de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et de CO_3^{2-} (CO_2 dans l'eau libre). L'hydroxyde de calcium libre migre vers la surface du matériau qui réagit avec le CO_2 dans l'air pour former du carbonate de calcium. Afin d'éviter les efflorescences, le premier principe est de réduire la concentration en alcalis des ciments [190], [191]. Cependant, dans les systèmes géopolymères, de nombreux cations alcalins (Na^+ , Ca^{2+} ...) existent et sont nécessaires aux réactions. Leurs teneurs sont beaucoup plus élevées que pour les matériaux OPC. Škvara et al. [192] ont évalué un ensemble de géopolymères à base de cendres volantes où les teneurs en alcali allaient de 30 à 150 g/kg, exprimée en Na_2O par rapport à la masse totale de pâte. Ces valeurs sont jusqu'à 42 fois plus élevées que dans la pâte de ciment Portland (en supposant 0,5 % de Na_2O dans le ciment et Eau/Ciment = 0,4 pour la pâte). L'efflorescence dans les géopolymères se produit généralement lorsqu'il y a un excès de $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ n'ayant pas réagi dans le mélange. Ces cations alcalins lessivés deviennent mobiles dans le réseau poreux du fait de l'écoulement de l'eau dans le mélange. Par la suite, les cations alcalins entrent en contact avec le CO_2 de l'atmosphère environnante pour former des substances blanches [193], [194]. Les phénomènes de lixiviation sont illustrés **Figure 5-3**.

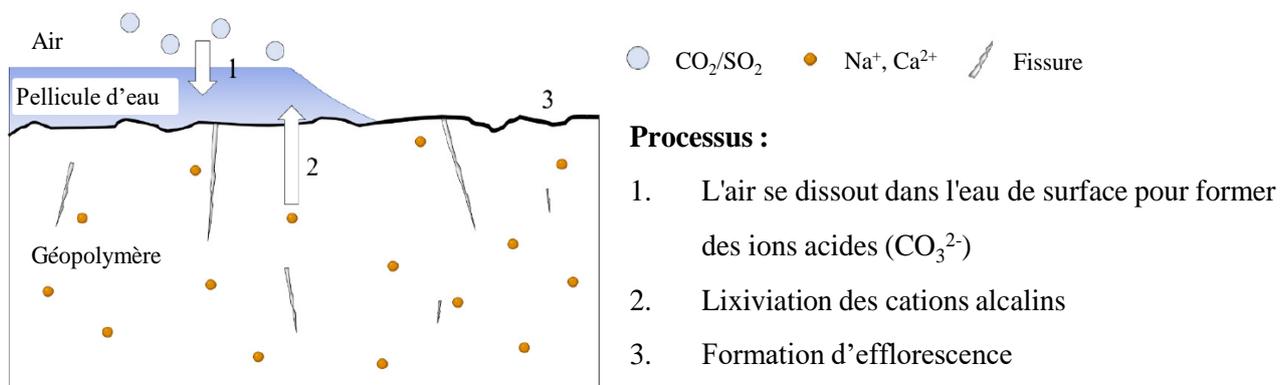


Figure 5-3 : Schéma de la cinétique de formation de l'efflorescence dans les matériaux géopolymères traduits de Dow [190] et Liang et al. [195]

Les mécanismes d'apparition de l'efflorescence peuvent différer selon le type de gel formé. Dans les systèmes riches en calcium (C-S-H ou C-A-S-H), le CO_2 se dissout dans la solution poreuse pour former de l'acide carbonique et réagit directement avec le gel pour former de CaCO_3 . La décalcification de C-S-H/C-A-S-H fournit le Ca^{2+} . En raison de la décalcification, le gel subit un rétrécissement de volume et un degré accru de polymérisation. La carbonatation des systèmes à faible teneur en calcium (N-A-S-H) mène à la consommation d' OH^- pour former Na_2CO_3 dont la formation n'est pas propice à la stabilité de la structure N-A-S-H.

Les attaques sulfatiques sont causées par la pénétration d'ions sulfate provenant de l'environnement à travers le sol, les eaux souterraines, l'eau de mer, la matière naturelle en décomposition et les eaux usées. Ces ions sont diffusés dans le béton et réagissent avec les produits d'hydratation du ciment. Les principaux produits de réaction comprennent l'ettringite ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$), le gypse ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et la thaumasite ($\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6\cdot 12\text{H}_2\text{O}$) provoquant une expansion entraînant des fissures, un écaillage du béton et la destruction de la liaison C-S-H [196]. Le mécanisme de dégradation dû aux sulfates dépend de la teneur en calcium dans les matériaux. Pour les géopolymères il existe deux phénomènes : les géopolymères à haute teneur en calcium se comportent de la même manière que le béton à base d'OPC tandis que les bétons à faible teneur en calcium possèdent une meilleure durabilité face aux attaques sulfatiques dues à une quantité moindre de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formés dans le géopolymère [197]–[199]. Les sulfates peuvent cependant dégrader les matrices à cause de la rupture du squelette alumino-silicaté, la libération d'acide de silicium, la lixiviation des ions sodium. Les résultats de l'étude Bakharev et al. [200] montrent qu'après douze mois d'exposition à une solution de sulfate (Na_2SO_4) les diminutions de résistance sont moindres pour le béton géopolymère à base de GGBFS (-17%) que pour le béton OPC (-25%).

Concernant les milieux marins, la durabilité du béton est principalement affectée par la pénétration de chlorure par diffusion, de l'attaque des sulfates et de l'action mécanique des vagues [201], [202]. Les chlorures de l'eau de mer sont généralement considérés comme le principal problème de durabilité du béton armé. La meilleure résistance aux agressions chimiques (chlorure, sulfate...) à travers la littérature des géopolymères face aux bétons OPC indique qu'ils sont plus adaptés en milieu marin [197], [202]. En outre, les effets de l'eau de mer sur les propriétés des géopolymères varient en fonction de facteurs tels que la composition des matières premières, le type et la concentration de l'activateur alcalin, ainsi que la composition et la morphologie des produits de réaction. De plus, les produits C-A-S-H ont une capacité de liaison plus élevée pour les ions chlorure par rapport aux N-A-S-H qui peuvent limiter la pénétration de ces ions [203], [204]. Des recherches approfondies sont encore nécessaires pour étudier les effets de l'eau de mer sur les géopolymères.

2. Méthodes

2.1 Suivi du retrait

Les essais de retrait ont été effectués sur des éprouvettes de dimension 4 x 4 x 16 cm³ mis en cure dans des conditions endogènes pendant 24 h. Dès le démoulage (24 h), les éprouvettes, munies de plots métalliques à leur extrémité afin de placer des capteurs LVDT, ont été placées sur des bâtis. Les LVDT, avec une précision de 3 µm, ont enregistré les déformations longitudinales pendant 28 jours. Les pertes de masse ont été mesurées simultanément sur des éprouvettes similaires stockées dans les mêmes conditions. Les dispositifs sont placés dans la salle de conditionnement à une température constante de 20°C ± 2 °C et une humidité relative de 65% ± 5 %. Le retrait a été mesuré selon la norme NF EN 12390-16 [205] suivant la formule suivante :

$$\varepsilon(t, t_0) = (l(t_0) - l(t))/L_0$$

Avec ε qui représente la déformation totale de retrait de l'éprouvette au temps t (28 jours), $l(t_0)$ la longueur initiale au temps t_0 en mm, $l(t)$ la longueur au temps t en mm et L_0 la longueur de référence mesurée après démoulage. Le dispositif de mesure du retrait est présenté en **Figure 5-4**.



Figure 5-4 : Photographie du dispositif utilisé pour le retrait

2.2 Tomographie X

Les analyses par Tomographie ont été réalisées à l'aide de la Plateforme Aquitaine de Caractérisation des Matériaux (PLACAMAT). L'observation au tomographe est une technique d'imagerie non destructive qui permet de reconstituer un échantillon en trois dimensions. L'acquisition des données repose sur le phénomène d'absorption des rayons X qui traverse un matériau dans différentes positions angulaires par le biais d'un écran détecteur de photons. Le rayonnement qui traverse l'éprouvette varie en fonction de la nature des éléments (numéro atomique Z) avec lesquels il interagit. La radiographie X sur 360° va alors permettre de reconstituer une image volumique qui en chaque position de l'espace retourne une valeur liée au coefficient d'absorption du matériau. La reconstruction s'effectue par couche de l'échantillon. Celle-ci est divisée en cubes infinitésimaux appelés "voxels". À chaque voxel

est associée une teinte de gris codée en 16bit. Les valeurs de gris possibles varient de 0 à 65535 [147]. Le dispositif est présenté en **Figure 5-5**.

Le microtomographe utilisé est un V|tome|X - S (General Electric) qui permet de caractériser des éprouvettes dont les géométries internes peuvent aller à des tailles de voxel de 122 μm à 1 μm . Des éprouvettes de 4 x 4 x 8 cm^3 ont été introduites dans le microtomographe à taille voxel 30 μm . Un faisceau avec une énergie de 120 kV a été choisi pour l'imagerie de tous les échantillons. 1500 projections ont été prises sur une plage angulaire de 180° avec un temps d'exposition de 1 seconde pour chaque acquisition. La phase de reconstruction par tomographie a été réalisée à l'aide du logiciel Datos X (Phoenix). La distinction entre les porosités et les fissures des matériaux a été réalisée par analyse sur les composantes connexes de l'ensemble du volume traité dont les seuils par taille ont permis de distinguer les différents éléments.

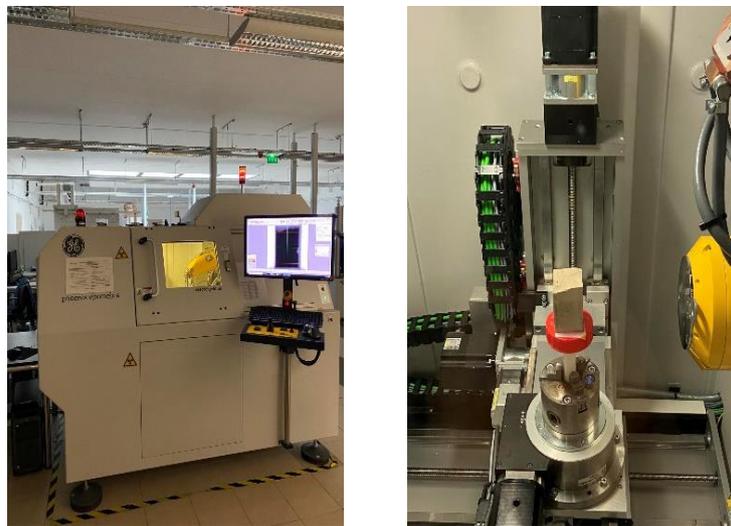


Figure 5-5 : Photographie du tomographe V|tome|X - S (gauche) et de l'échantillon à l'intérieur (droite)

2.3 Porosité à l'eau et Perméabilité

Lors des essais d'immersions à différentes conditions, deux essais ont été réalisés en complément des essais mécaniques afin de lier les propriétés de porosité et de perméabilité des liants avec les résultats. La porosité accessible à l'eau (P_{eau}), exprimée en pourcentage, a été calculée selon la norme NF P18-459 [206]. Le mode opératoire consiste à la mesure de la masse des échantillons après saturation dans l'eau. Les éprouvettes caractérisées sont récupérées lors des essais de compression et de flexion réalisées à plusieurs échéances et correspondant à des éprouvettes de 4 x 4 x 8 cm^3 (± 1 cm). La formule suivante a été utilisée :

$$P_{\text{eau}} = \frac{m_{\text{air}} - m_{\text{sec}}}{m_{\text{air}} - m_{\text{eau}}} \times 100$$

Avec m_{air} qui correspond à la masse de l'éprouvette saturée en eau. La saturation s'est effectuée à l'aide d'un dessiccateur et une mise à vide sous 25 mbar pendant 4h. m_{sec} correspond à la masse

séchée à l'étude à 105°C jusqu'à obtention d'une masse constante. m_{eau} correspond à la masse de l'éprouvette à l'état saturée en eau en pesée hydrostatique. Cette pesée s'effectue à l'aide d'une balance à laquelle est accroché par le bas un support pour positionner l'éprouvette qui est plongée dans une bassine d'eau.

Les mesures de perméabilité à l'azote (K en m^2) ont été réalisées au département TREFLE du laboratoire I2M à l'aide du dispositif présenté en **Figure 5-6**. Les mesures ont été effectuées sur des éprouvettes cylindriques de 3,5 cm de diamètre et de 10 cm de hauteur. Les éprouvettes cylindriques ont subi les mêmes conditions d'immersions que les éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ et ont été testées à 28 jours. L'éprouvette est entourée d'une gaine qui est insérée dans une cellule confinée préalablement aux essais à une pression de 2,5 bars. Ce système permet d'empêcher le passage du fluide sur le côté de l'éprouvette et de s'assurer ainsi que la totalité du fluide passe par l'éprouvette. La mesure consiste ensuite à appliquer différents débits du fluide aux extrémités de l'éprouvette et de mesurer la pression de retour du matériau. L'autre extrémité de l'éprouvette est à la pression ambiante. Le débit est mesuré et contrôlé par un débitmètre et un régulateur de débit. Les paliers de débit correspondent à 1 ml/min jusqu'à atteindre 10ml/min.

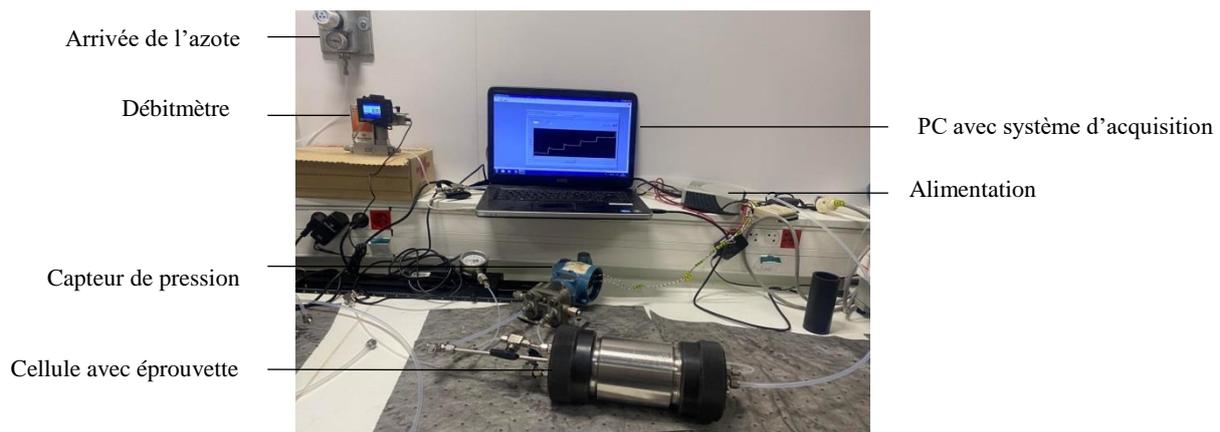


Figure 5-6 : Dispositif de mesure de la perméabilité à l'azote

La perméabilité intrinsèque K (m^2) des matériaux a été mesurée selon le modèle proposé par Darcy et décrit brièvement ici. Pour un milieu isotrope poreux en régime d'écoulement stationnaire et laminaire, la loi de Darcy s'écrit sous la forme suivante :

$$v = -\frac{K}{\mu} \cdot \text{grad}P$$

Avec v la vitesse de filtration du fluide (m/s), K la perméabilité intrinsèque (m^2/s), μ la viscosité du fluide et P le gradient de pression (Pa). En intégrant la loi de Darcy pour les écoulements en 1D et l'équation des gaz parfaits, l'équation peut être redéfinie comme :

$$\frac{P_1^2 - P_2^2}{2 \cdot P_1} = \frac{\mu \cdot Q_1}{K \cdot S} \cdot L$$

Pour l'étude, elle est définie avec : P_1 la pression d'injection de l'azote en entrée, P_2 la pression atmosphérique, μ la viscosité de l'azote ($1,8 \cdot 10^{-5}$ Pa.S à 20°C), Q le débit d'azote passé dans l'éprouvette, S la section de l'éprouvette et L sa longueur. La pression relative ($P_1 - P_2$) appliquée à l'échantillon est mesurée à l'aide du manomètre analogique – numérique présent dans le dispositif. Les débits sont mesurés à la pression atmosphérique à l'aide du débitmètre. Le schéma du dispositif est présenté en **Figure 5-7**.

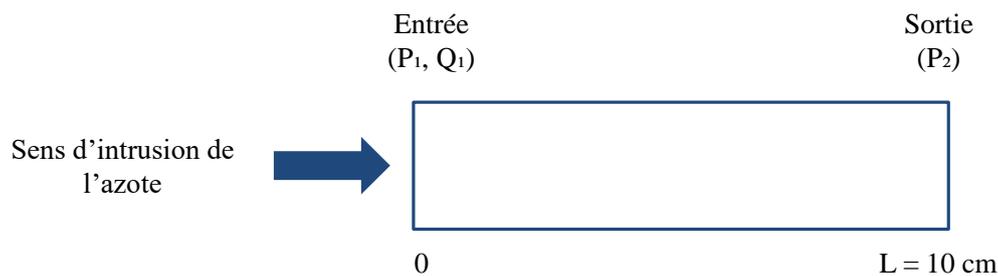


Figure 5-7 : Schéma des conditions entre les bornes d'une éprouvette lors de l'essai de la perméabilité à l'azote inspiré de Zambon [207]

Plusieurs mesures de perméabilité apparente à différentes pressions d'injection ont été effectuées pour les essais de perméabilité au gaz. Dix pressions d'injection ont été appliquées de manière à pouvoir vérifier si les mesures concernent bien le régime laminaire de l'écoulement du gaz.

2.4 Efflorescence

Le protocole de mesure de l'efflorescence des éprouvettes a été établi selon les articles [28] et [30]. Les échantillons testés correspondent à des éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ mis en cure dans des conditions constantes ($20 \pm 2 \text{ °C}$ et $\text{HR} = 65 \pm 5 \%$) pendant 28 jours. Elles ont été exposées à l'efflorescence par immersion partielle dans des récipients en verre avec de l'eau distillée sur 5 mm et à condition ambiante pendant 28 jours. Le niveau de l'eau a été ajusté toutes les 24h. Les mesures de masse ont été effectuées tous les jours pendant 28 jours. Les résistances mécaniques ont été testées à 1, 7 et 28 jours. Des photos ont également été prises pour observer visuellement le phénomène sur les éprouvettes. Des observations MEB sur Zeiss EVO 50 ont été réalisées à 28 jours pour caractériser les cristaux observés sur la surface des échantillons. Pour l'observation, les échantillons sont préalablement recouverts d'une couche de platine à 5 nanomètres.

2.5 Attaque sulfatique, eau de mer

Les protocoles pour l'attaque sulfatique et l'attaque d'eau de mer correspondaient au même protocole défini par la norme NF P94-100 [208], NF P18-837 [209], l'étude de Massaad et al. [210] et de El Khoury et al [211] respectivement. Après 28 jours de cure, des éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ ont été

immergés dans deux bacs contenant des environnements différents ou dans une enceinte climatique. Le premier est rempli d'une solution de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ dosée à 5% afin d'observer l'effet de l'attaque sulfatique sur les éprouvettes. Le deuxième bac est composé d'eau de mer dont la composition complexe a été détaillée dans les travaux d'El Khoury [211]. Afin de représenter au mieux possible l'eau de mer, une eau de mer reconstituée avec un sel pour aquarium a été utilisée dans notre étude inspirée du travail de Rozière et al. [196] dans le projet de recherche MAREVA. L'eau de mer de référence normalisée a une salinité de composition de référence d'exactly 35,16 g/kg. Plusieurs éprouvettes ont été immergées pendant 56 jours afin de mesurer la stabilité dimensionnelle, mécanique et chimique des éprouvettes. Les propriétés des éprouvettes ayant subi les attaques, ont été comparées à celles d'éprouvettes immergées dans un bac avec de l'eau déminéralisée pendant les mêmes échéances.

Des essais de suivi de masse, de longueur, de résistance à la compression et à la flexion, de porosité à l'eau et de perméabilité à l'azote ont été réalisés à différentes échéances. Des analyses MEB/EDS par cartographie ont complété l'étude afin d'observer les modifications microscopiques des attaques sur les matrices. La **Figure 5-8** présente les différents dispositifs utilisés pour les essais décrits.



Figure 5-8 : Photographie des dispositifs pour l'immersion

3. Résultats

3.1 Mesure du retrait et perte de masse

La **Figure 5-9** compare les valeurs mesurées de retrait au séchage. Les liants géopolymérisés ont un retrait de séchage plus élevé, parfois doublé, par rapport au mélange avec du ciment OPC seuls. De plus, le retrait d'OPC se stabilise rapidement autour de 8 jours tandis que les géopolymères se stabilisent autour de 10 à 15 jours. Les valeurs de retrait sont importantes et sont de l'ordre du mm. L'éprouvette initiale GSB possède un retrait final important (-1,4 cm) dû à la présence d'argile et de matière organique dans les sédiments qui conduit à un degré plus élevé de retrait qu'OPC [212], [213]. Le retrait a été diminué à différents degrés avec l'ajout de coproduits.

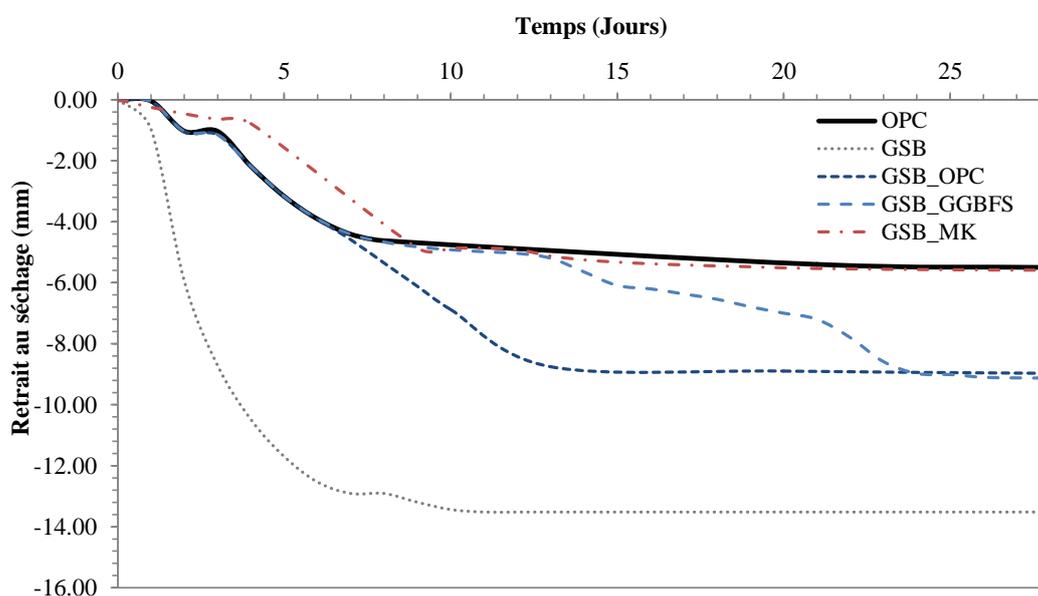


Figure 5-9 : Évolution du retrait des liants

Le retrait le plus faible pour les liants géopolymérisés est obtenu par GSB_MK avec une réduction de 58 % (de -13,52 mm avec GSB à -5,56 mm) par rapport à GSB. GSB_OPC, en revanche, permet une réduction moins importante du retrait (20%). Une réduction de 32% est observée avec GSB_GGBFS. L'hypothèse d'une réaction antagoniste entre les sédiments et les matériaux à forte teneur en calcium pourraient expliquer ce phénomène. MK a une composition d'aluminosilicate comme le sédiment, ce qui facilite les réactions et favorise la formation d'une structure plus dense. Au contraire, l'ajout de matériaux à haute teneur en calcium tels que l'OPC ou le GGBFS peut entraîner la création d'une matrice différente et provoquer un échec du processus de géopolymérisation. Suivant la littérature, il pourrait y avoir deux raisons au retrait plus élevé des liants avec des réactifs alcalins (GSB_A*) comparé à OPC. La première est expliquée par le fait que les hydrates d'aluminosilicate alcalin incorporent moins d'eau chimiquement combinée, et donc laisse de plus grandes quantités d'eau non combinée qui serait perdue lors du séchage et qui provoquent un rétrécissement. Contrairement à l'hydratation du ciment Portland dans l'échantillon OPC où l'eau de mélange est liée chimiquement

dans la phase de gel C-S-H, une grande quantité d'eau libre est physiquement incorporée dans le gel formé dans les géopolymères. Cela signifie que l'excès d'eau doit être évaporé du liant et provoque un séchage important des échantillons. La deuxième raison est liée à la structure poreuse des géopolymères. Tandis que les pores interconnectés entre les hydrates de ciment Portland couvrent une gamme importante de macropores (5 à 1200 nm), ceux des hydrates des géopolymères varient généralement de 10 à 200 nm [214]. La teneur plus élevée en mésopores dans les gels aluminosilicatés des liants induits un stress capillaire plus élevé et donc un plus grand retrait au séchage [215], [216]. En pratique, le retrait est principalement lié à la perte d'eau des mésopores [217]. Une teneur plus élevée en mésopores provoque un stress capillaire plus élevé et induit donc un plus grand retrait au séchage.

Selon les résultats des tests de porosité mercure (**Figure 5-10**), bien que GSB_GGBFS présente le volume de mésopores le plus élevé, la cristallinité du gel C-(A)-S-H produit a entraîné une diminution du retrait comparé à GSB. De même, la production de C-S-H a permis de diminuer le retrait de GSB grâce à une légère diminution de la proportion en mésopores. Pour GSB_MK, l'ajout de MK a permis de diminuer la quantité de mésopores de GSB précédemment de 75% à 65% et ainsi de diminuer le retrait de moitié. On peut déduire qu'avec le volume poreux total, la cristallinité des produits intervient aussi dans les mécanismes de retrait des géopolymères.

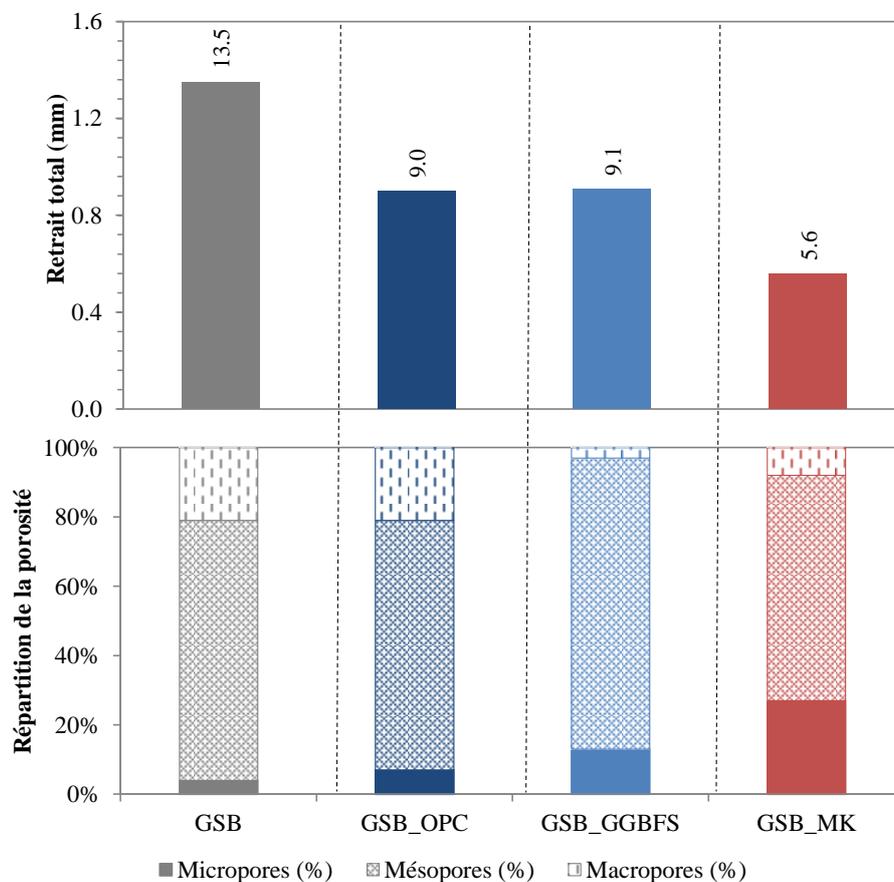


Figure 5-10 : Répartition de la porosité et retrait total des liants

3.2 Fissurations induites par le retrait

La **Figure 5-11** présente les images MEB obtenues après 28 jours de cure à condition ambiante des éprouvettes. Les images mettent en avant la présence pour les quatre liants de fissures. Ces fissures pourraient être formées en raison du retrait de séchage lors du durcissement du géopolymère, ce qui a également été confirmé dans des études antérieures. Ces fissures indésirables endommagent la structure interne des éprouvettes et peuvent être à l'origine d'infiltrations diverses de substances nocives dans le matériau, ce qui affecte la résistance du géopolymère et la durabilité [135].

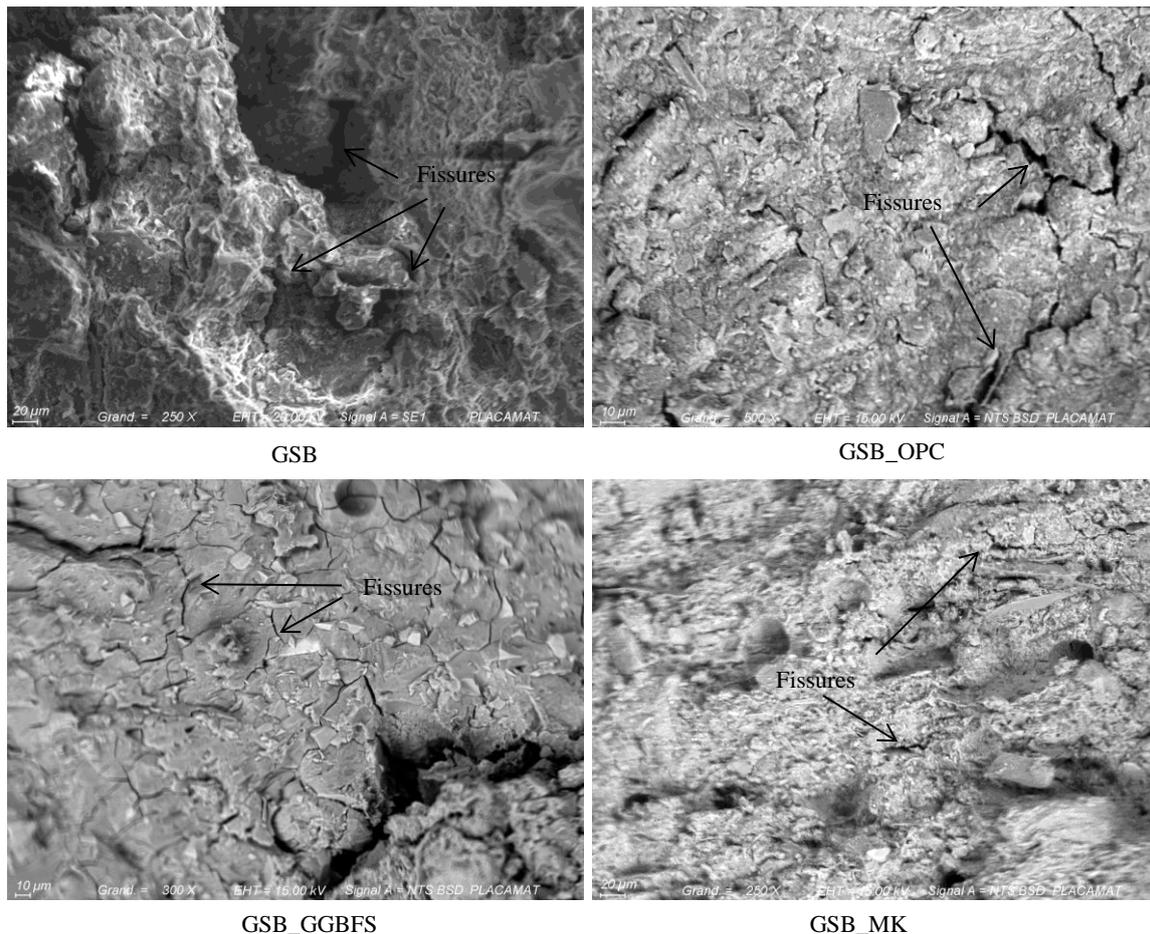


Figure 5-11 : Observations MEB des liants à 28 jours

Des fissurations plus importantes apparaissent sur les liants GSB_OPC et GSB_GGBFS dont le retrait a pu être limité par la formation de phase cristalline qui n'est cependant pas assez stable pour limiter la fissuration et assurer une bonne cohésion de matrices. GSB_MK est l'éprouvette qui possède le moins de fissures, ce qui est corrélé avec son retrait plus faible.

Afin de diminuer le retrait plusieurs solutions sont possibles : (i) augmenter les taux de précurseurs pour améliorer la stabilité des gels à forte teneur en calcium (C-S-H et C-(A)-S-H) et (ii) favoriser des conditions de cure à humidité plus forte afin de diminuer le retrait au séchage.

À travers la tomographie, de nouvelles conclusions vont pouvoir être établies grâce à la visualisation de la distribution de la porosité et des défauts internes pouvant être présents dans les éprouvettes. Les figures suivantes présentent les volumes reconstruits ainsi qu'une image de l'intérieur de la matrice à partir d'une tranche située au milieu de l'échantillon. Seules les éprouvettes à base de coproduits ont été caractérisées, leur résistance à la compression étant plus élevée que GSB.

La **Figure 5-12** présente les volumes obtenus au microtomographe pour l'éprouvette GSB_OPC. Ils mettent en avant la présence d'une fissure sur la longueur du matériau qui est représentée en orange dans le volume. L'apparition de fissure dans les matériaux est souvent attribuée au retrait par séchage qui implique l'élimination de l'eau libre ou liée. Ce phénomène peut être source de pressions capillaires élevées entre les zones humides et sèches du réseau poreux qui est important pour GSB_OPC (51%). Le retrait de séchage est aussi associé à une forte demande en eau causée par l'ajout de sédiments dans la matrice.

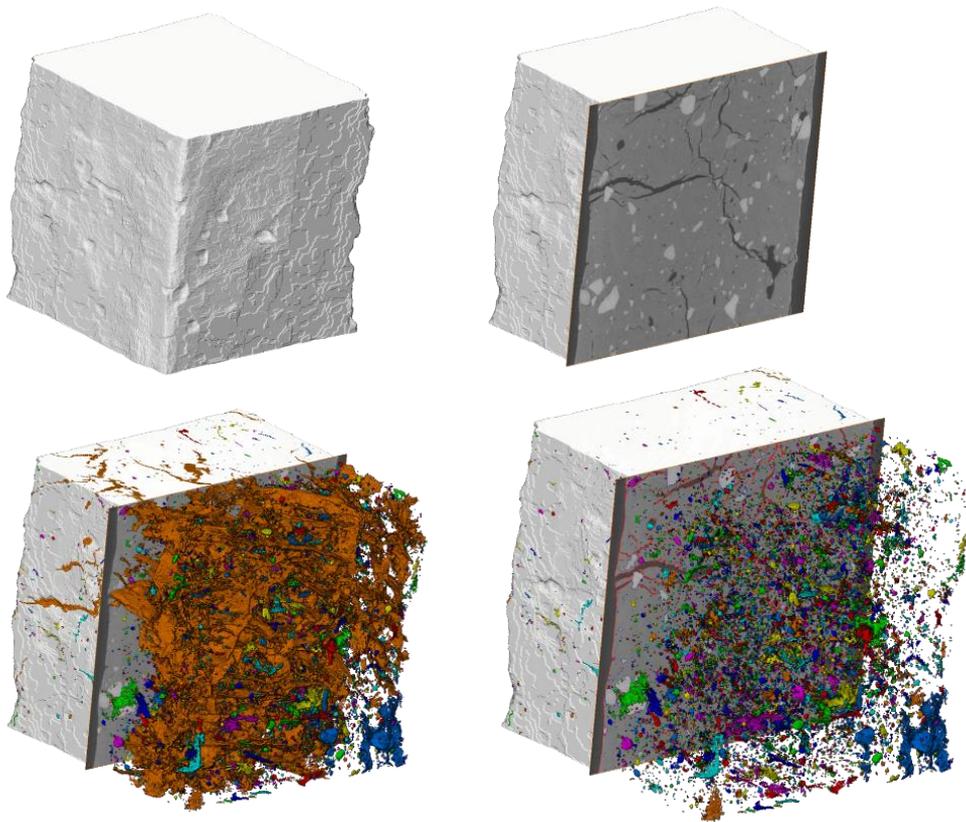


Figure 5-12 : Observation par tomographie de l'éprouvette GSB_OPC

Les résultats des observations de tomographie pour l'éprouvette GSB_GGBFS sont présentés **Figure 5-13**. Pour cette éprouvette, on note aussi l'apparition d'une fissure plus importante située au centre de l'éprouvette et représentée en vert dans le volume. Le retrait de séchage pourrait aussi expliquer l'apparition de cette fissure d'autant que les résultats de Ye et al. [187] ont indiqué que les liants à base de GGBFS et d'alcalis pouvaient avoir un retrait de séchage presque trois fois plus élevé qu'un béton à base d'OPC. Certaines études comme celle de Kutti et Malinowski [180] ont observé la

formation de fissuration dans les géopolymères à base de laitier et ont lié ce phénomène à la formation d'un gel instable pendant le séchage dû aux ruptures des liaisons particule à particule dans toute la structure du gel formant ainsi des microfissures.

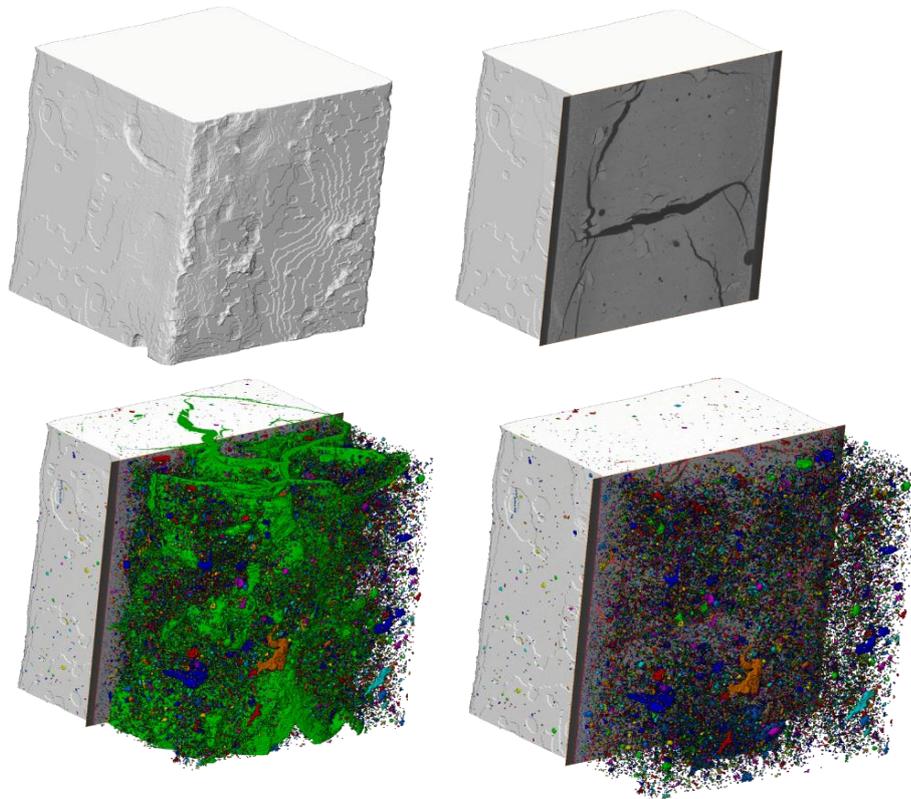


Figure 5-13 : Observation par tomographie de l'éprouvette GSB_GGBFS

GB_MK, dont les résultats sont présentés **Figure 5-14**, ne présente pas de fissure. La matrice semble homogène avec une macroporosité légèrement plus importante que pour GSB_GGBFS ce qui est confirmé par les résultats MIP. La matrice est homogène et ne présente pas de défaut. La matrice est composée majoritairement de micropores. L'homogénéité de la matrice, l'absence de défaut ainsi que la présence faible de macropores coïncident avec les résultats de résistance à la compression obtenue où GSB_MK obtenait la meilleure résistance mécanique à 90 jours.

Ces résultats permettent de mettre en lumière la présence de défaut interne au sein des éprouvettes GSB_OPC et GSB_GGBFS fortement lié au retrait au séchage des éprouvettes mais aussi à la présence de calcium dans les matrices. La présence de fissure liée à différents mécanismes, évaporation de l'eau et coexistence des gels, explique le ralentissement des prises de résistance pour les éprouvettes GSB_OPC et GSB_GGBFS à 90 jours. GSB_MK possède une matrice dense, homogène, formée par de micropore tandis que pour GSB_OPC les macroporosités sont plus importantes. En plus d'amener une compréhension supplémentaire sur les propriétés mécaniques des liants de l'étude, l'observation par tomographie permet de conclure que le recours à des matériaux à haute teneur en calcium pour traiter les sédiments peut conduire à des défaillances sur le long terme.

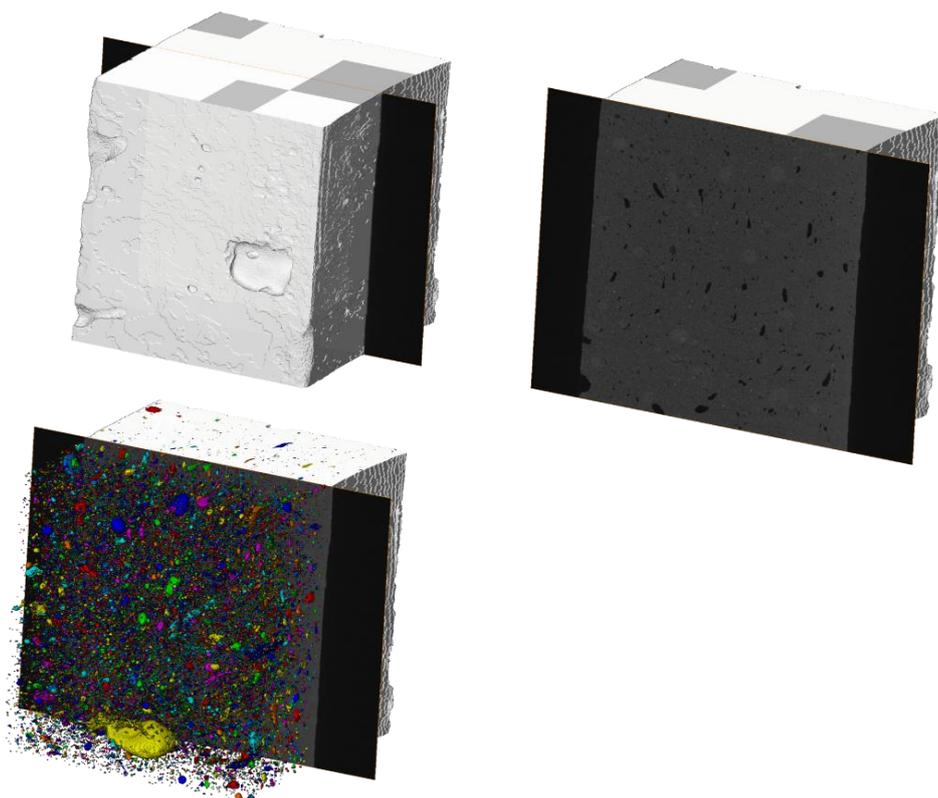


Figure 5-14 : Observation par tomographie de l'éprouvette GSB_MK

3.3 Essais préliminaires

Identifié par Davidovits et un de ses collaborateurs Alex Reggiani [218], l'indicateur principal d'une géopolymérisation complète est la bonne tenue des géopolymères lors d'une immersion dans l'eau. Si les liaisons structurelles sont trop faibles et que la géopolymérisation n'est pas complète alors les matériaux ne sont pas stables dans l'eau. Dans le but de valider la stabilité des liants formulés avant les essais de durabilité, les éprouvettes ont été plongées dans l'eau pendant 48h après 28 jours de cure (**Figure 5-15**).

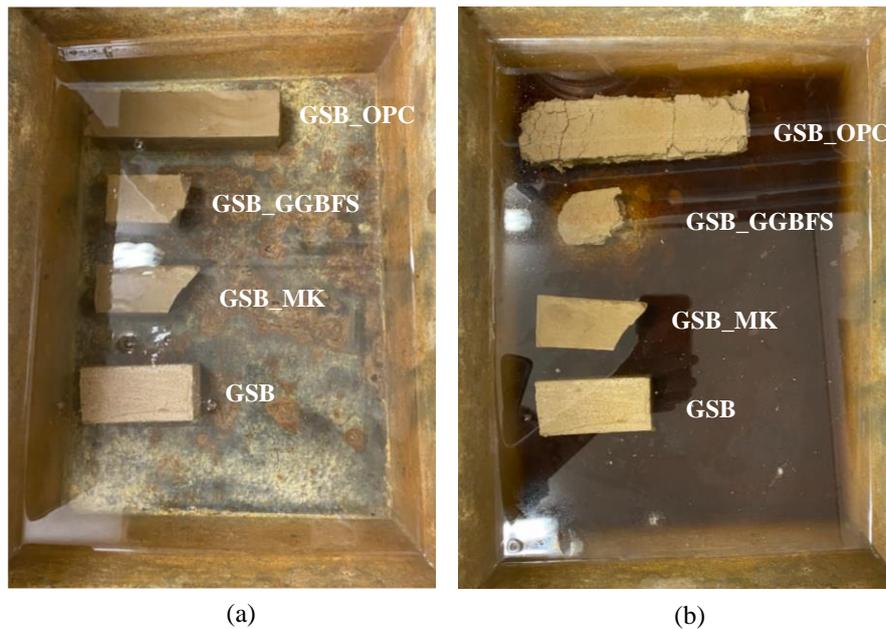


Figure 5-15 : Stabilité des liants (a) avant immersion (b) lors de l'immersion dans l'eau pendant 48h

Au bout de 48h d'immersion, seules les éprouvettes GSB et GSB_MK ne se sont pas dégradées (**Figure 5-15** (b)). La cure à l'eau pendant 48h a causé l'apparition de fissures importantes à la surface de l'éprouvette GSB_OPC ainsi que d'une dégradation partielle de l'éprouvette. L'éprouvette GSB_GGBFS a subi une désintégration totale accompagnée d'un relargage des sédiments et des réactifs qui ont donné une teinte marronne à l'eau.

Ces premières observations permettent d'établir de premières conclusions sur la durabilité des matrices. GSB et GSB_MK dont le produit était un gel N-A-S-H ont atteint une géopolymérisation quasi complète qui leur permet de développer des liaisons stables. GSB_OPC a pu tenir dans l'eau grâce à la formation de gel C-S-H, en revanche, à trop faible proportion de calcium le gel est insuffisant pour lier la matrice et la coexistence de deux gels ne permet pas une tenue suffisante. Même conclusion pour GSB_GGBFS, les teneurs en calcium trop faibles et la formation d'un gel modifié N-(C)-A-S-H n'assure pas la formation de liaisons structurelles à 28 jours et cause la défaillance des matrices dans l'eau. On suppose donc que les éprouvettes n'ont pas pu atteindre une géopolymérisation complète causant ainsi une désintégration des éprouvettes dans l'eau due à l'absence de liaisons structurelles. Les formulations utilisées dans ce chapitre correspondent aux

formulations GSB_MK, GSB_MK50 et GSB_GGBFS50. Deux conditions de cure ont été considérées : une cure en salle de conditionnement (20 ± 2 °C et HR = 65 ± 5 %) et une cure à humidité relative plus élevée dans des bacs fermés avec de l'eau (20 ± 2 °C et HR = 90 ± 5 %). La nomenclature « HR » est ajoutée pour distinguer les éprouvettes ayant subi une cure à humidité relative de $90\% \pm 5\%$.

3.4 Stabilité dimensionnelle

Les variations massiques et longitudinales des éprouvettes géopolymérisées soumises aux solutions de sulfates et d'eau de mer sont présentées **Figure 5-16** et **Figure 5-17**. L'évolution des masses va de -2,5% à +0,5%. Cette évolution est faible et montre une bonne durabilité des éprouvettes formulées contrairement à ce que l'on peut observer dans la littérature où les pertes de masses peuvent aller jusqu'à 15% [219]. GSB_MK présente la perte de masse la plus importante à 28 jours suivis par GSB_MK50_HR. La cure en humidité trop élevée peut retarder les prises des géopolymères et diminuer leur résistance à 28 jours. Un phénomène de prise de masse dû à l'intrusion de sel et de sulfate dans la porosité peut expliquer cette augmentation. Pour GSB_GGBFS50 et GSB_GGBFS50_HR ce phénomène n'est observable que pour l'exposition à l'eau de mer contrairement à GSB_MK50.

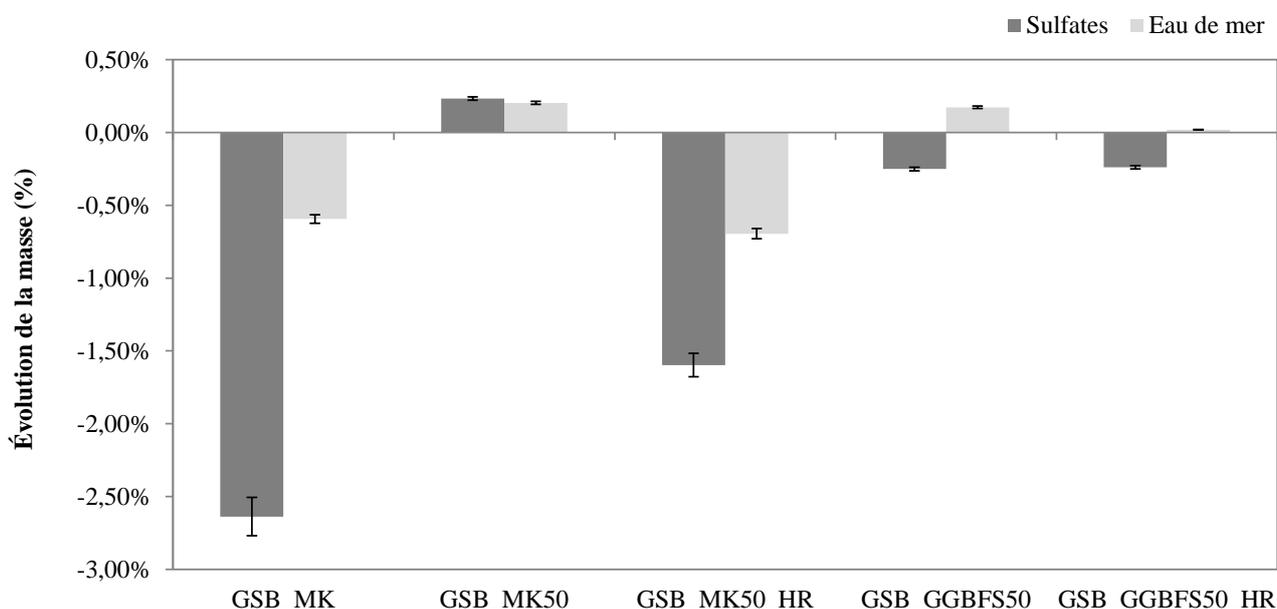


Figure 5-16 : Évolution de la masse dans des environnements agressifs (A : sulfate et B : sel) et perte de masse totale à 28 jours des liants

Concernant l'évolution de la longueur des éprouvettes (**Tableau 5-1**), GSB_MK50_HR, GSB_GGBFS50 et GSB_GGBFS50_HR sont très peu sensibles au retrait dans les différentes conditions d'expositions. Les valeurs de « Référence » correspondent à la longueur des éprouvettes mesurées après 28 jours de cure et avant les essais de durabilité. GSB_MK50 présente des variations plus importantes qui restent tout de même limitées à -1% et +1%. Une cure à plus forte humidité a

permis de diminuer le retrait des éprouvettes et sa sensibilité aux déformations linéaires lors des essais de durabilité. En revanche, GSB_MK présente des déformations linéaires importantes liées à son retrait de séchage et à sa plus faible résistance aux attaques sulfatiques et d'eau de mer. L'amélioration des propriétés mécaniques à mesure que les pourcentages en coproduits et réactifs alcalins augmentent, a permis d'obtenir de meilleurs résultats de durabilité.

Tableau 5-1 : Évolution de la longueur ($\pm 0,5$ mm) des éprouvettes

	GSB_MK	GSB_MK50	GSB_MK50_HR	GSB_GGBFS50	GSB_GGBFS50_HR
Référence (cm)	15,3	15,8	16,0	16,0	16,0
Efflorescence (cm)	14,2	15,7	16,0	15,9	15,5
Sulfate (cm)	14,4	16,0	15,9	15,9	16,0
Eau de mer (cm)	15,4	15,6	16,0	15,8	16,0

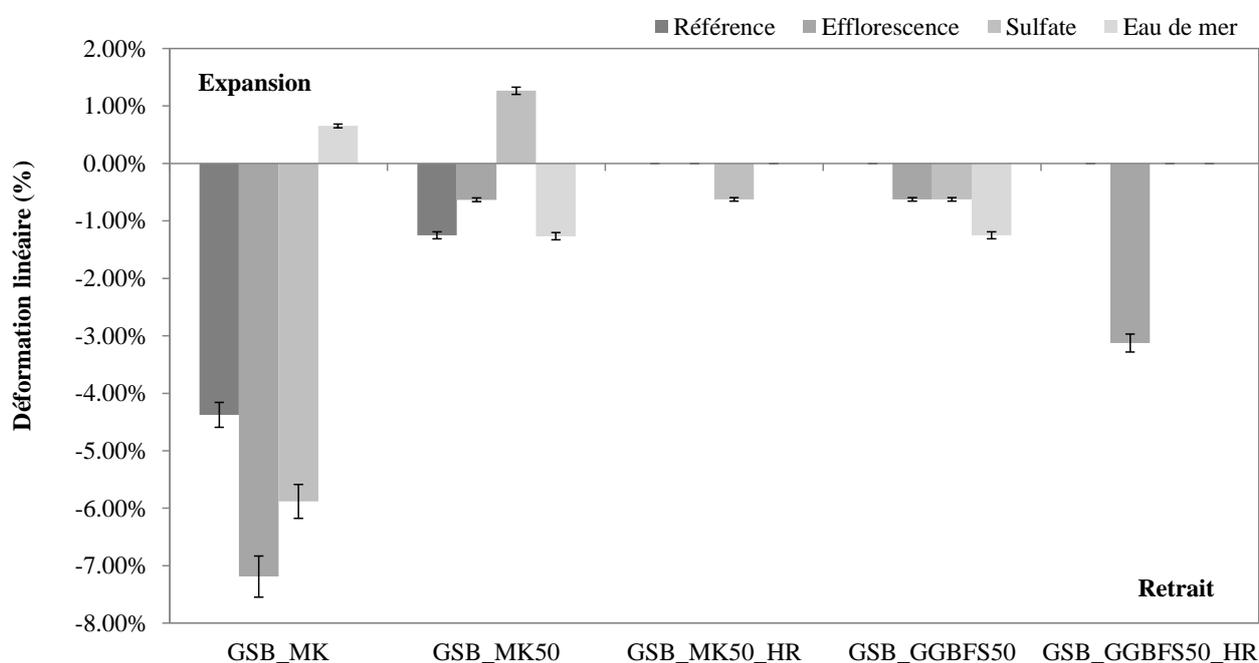


Figure 5-17 : Évolution des déformations linéaires selon les liants et les environnements d'exposition

L'évolution visuelle des éprouvettes après 28 jours d'exposition aux différents environnements agressifs est présentée **Figure 5-18**. La photo de référence permet d'observer quelques défauts initiaux des matrices notamment un retrait plus important pour GSB_MK que pour les autres éprouvettes géopolymérisés et aussi l'apparition de microfissures à la surface de l'éprouvette GSB_GGBFS50 qui n'est plus observable sur GSB_GGBFS50_HR suite à un durcissement à plus haute humidité. Les réactions du GGBFS étant hydraulique latentes, une cure à humidité relative plus élevée permet de favoriser les cinétiques de réactions sur le long terme et évite un retrait chimique trop important pouvant causer des fissures. L'immersion des géopolymères dans la solution sulfatique n'a pas mené à une dégradation visuelle des éprouvettes. En revanche, l'immersion dans de l'eau salée a causé l'apparition de taches blanches sur la surface des éprouvettes GSB_GGBFS50 et

GSB_GGBFS50_HR. Des études ont rapporté que dans les géopolymères à forte teneur en Ca^{2+} immergés dans une solution d'eau de mer, le SO_4^{2-} réagit avec Ca^{2+} pour former du gypse expansible et de l'ettringite [46]. La teneur en Ca^{2+} influence considérablement la composition et les propriétés du géopolymère mélangé à de l'eau et contenant du sel.

Lorsque les éprouvettes étaient en contact avec de l'eau à une extrémité (EF), la plupart des éprouvettes présentaient une formation d'efflorescences à la surface excepté pour GSB_GGBFS50_HR. L'apparition d'efflorescence est due à la formation de produit carbonaté. La figure montre que GSB_GGBFS50 est particulièrement impacté par le phénomène d'efflorescence qui se disperse au sein des microfissures. Ce comportement a été classé par Zhang et al. [220] comme une subflorescence, qui peut être attribuée à la cristallisation du carbonate dans la structure poreuse proche de la surface induisant des contraintes et des fissures ultérieures. L'éprouvette GSB_MK présente de graves formations de carbonate et de détérioration de la surface. De nombreux chercheurs [191], [193], [195], [221] ont convenu que l'efflorescence est un processus combinant la lixiviation et la carbonatation, dans lequel les alcalis libres internes se déplacent vers la surface à travers les pores et les fissures, interagissant chimiquement avec le dioxyde de carbone présent dans l'air et générant des précipitations carbonatées comme le carbonate de sodium. L'efflorescence généralement observée dans les géopolymères est Na_2CO_3 . GSB_MK50 et GSB_MK50_HR présentent aussi des dégradations à leur surface mais moins importante. Comme observé dans des études antérieures [9,19], l'augmentation du pourcentage de réactifs alcalin dans les mélanges réduits la quantité d'alcalis lixiviables grâce à une plus faible porosité par rapport aux géopolymères avec des teneurs inférieures en silicate.

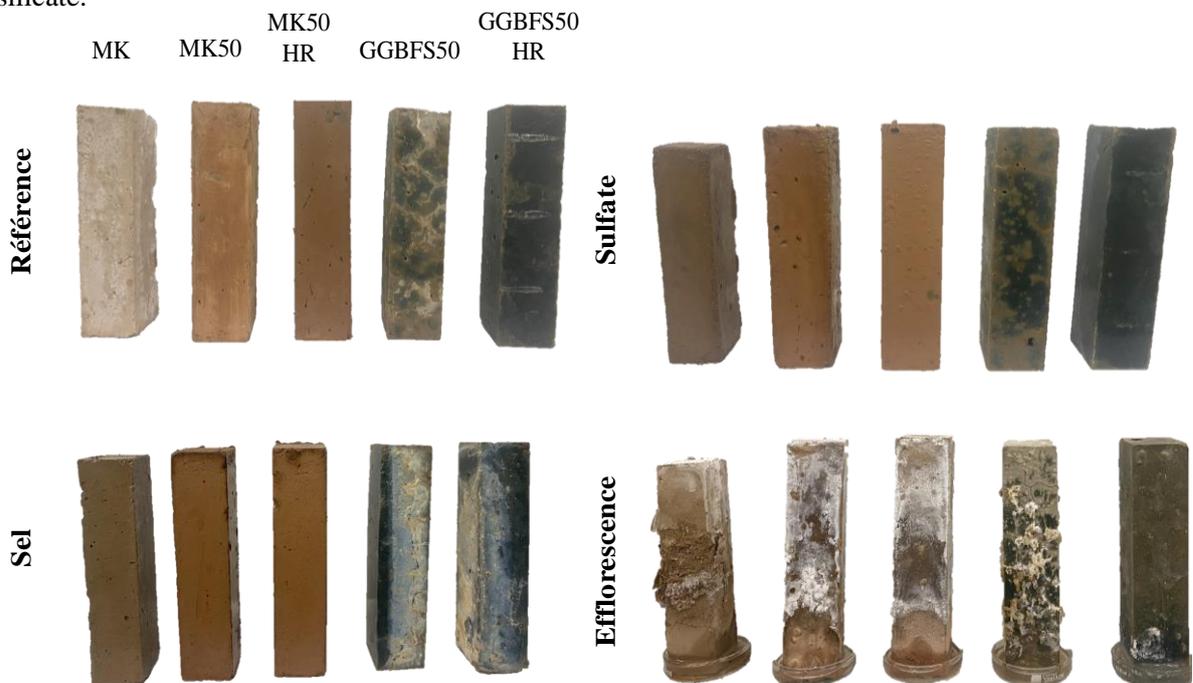


Figure 5-18 : Apparence visuelle des éprouvettes après 28 jours d'exposition aux différents environnements

3.5 Propriétés mécaniques résiduelles

La **Figure 5-19** présente les résultats de résistance à la compression à 28 jours des éprouvettes exposées à plusieurs environnements.

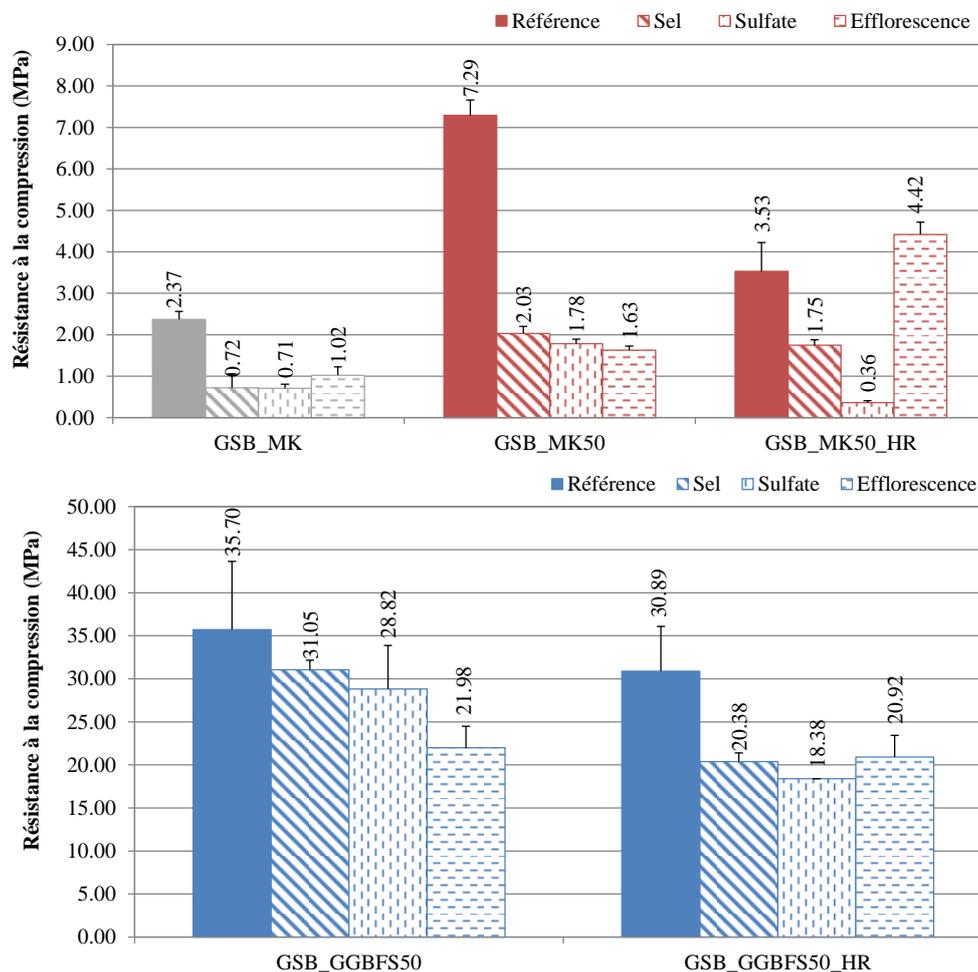


Figure 5-19 : Résistance à la compression des liants en fonction de l'environnement d'exposition à 28 jours

Pour les éprouvettes à base de MK, les pertes de résistances par rapport à la valeur initiale de 7 MPa sont importantes et sont, en moyenne, de l'ordre de -65% pour GSB_MK, -75% pour GSB_MK50 et -38% pour GSB_MK50_HR. Les pertes de résistances les plus importantes sont observables pour l'exposition au sulfate. Comme observé précédemment, les gels N-A-S-H développés ne sont pas totalement stable dû à la réactivité limitée des sédiments non traités et à la présence de particule de MK non réagi. Le squelette aluminosilicaté est donc plus faible et plus facilement dégradé par les sulfates. Cette perte de résistance peut être attribuée à la destruction des liaisons aluminosilicatés dans les fissures formées par le développement d'ettringite [174], [222]. De même, l'existence d'ions aluminosilicatés qui n'ont pas réagi et qui sont libres dans le système a mené à un phénomène d'efflorescence important. La diminution des résistances à la compression pour GSB_MK est plus faible que pour GSB_MK50 ce qui pourrait indiquer une meilleure durabilité. L'ajout d'un pourcentage plus élevé de métakaolin a conduit à l'augmentation de particules non réagis dans le système qui ont pu contribuer à un effet de comblement de la porosité ce qui a permis

d'améliorer les résistances mécaniques mais qui ont pu causer des dommages à l'ensemble de la structure lors des essais de durabilité.

Une meilleure durabilité est observée pour les matrices où des gels C-(A)-S-H se sont développés. L'éprouvette GSB_GGBFS50 présente des variations de résistance moins importantes allant de -13% pour l'eau de mer et -38% pour l'efflorescence. L'éprouvette GSB_GGBFS50_HR présente des pertes de masse plus importantes pour les attaques d'eau de mer (-34%) et sulfatique (-40%) mais plus faibles pour l'efflorescence (-33%). Lors des attaques, les sulfates et les chlorures attaquent les liaisons des gels aluminosilicatés or ici l'augmentation du pourcentage de réactifs alcalins en complément de l'augmentation du pourcentage de GGBFS a permis de développer un gel stable moins propice à la lixiviation des ions.

L'évolution des résistances à la flexion est présentée en **Figure 5-20**. La même tendance est observée, à savoir une meilleure durabilité pour les éprouvettes à base de GGBFS, en revanche les pertes sont plus importantes qu'en compression. Cela est lié au phénomène d'expansion et de fissuration qu'on subit les éprouvettes. De plus, GSB_GGBFS50_HR possède une meilleure évolution de la résistance à la flexion que pour GSB_GGBFS50.

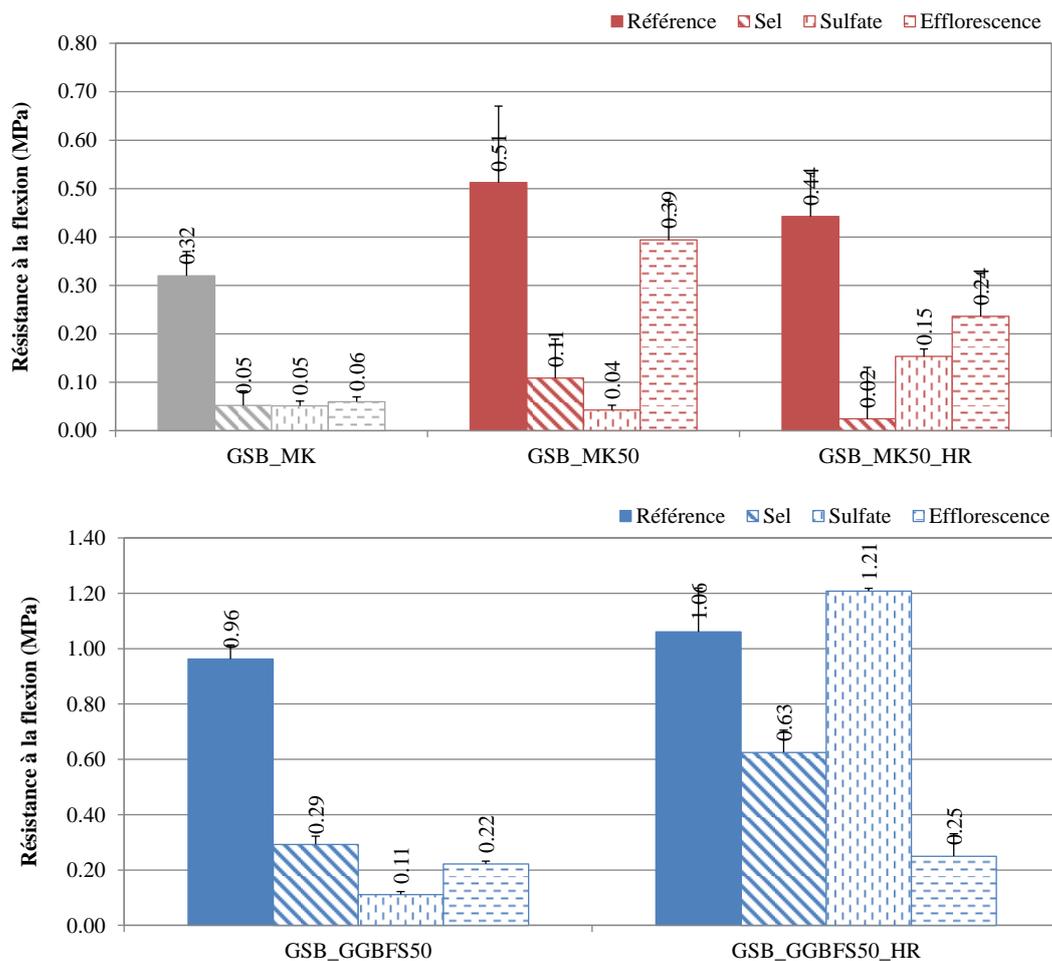


Figure 5-20 : Résistance à la flexion des liants en fonction de l'environnement d'exposition à 28 jours

Parallèlement aux résistances mécaniques, les propriétés de porosité et de perméabilité des échantillons ont été mesurées. Ces propriétés sont intrinsèquement liées à la durabilité du béton puisqu'elles représentent l'habilité des fluides ou des gaz à pénétrer dans des matériaux poreux.

La **Figure 5-21** présente l'évolution de la porosité à 28 jours des éprouvettes selon les conditions d'expositions. Contrairement à GSB_MK50 et GSB_MK50_HR, la porosité de GSB_MK évolue faiblement lors des différentes attaques ($\pm 2\%$). Cette sensibilité moindre de la porosité peut expliquer la meilleure durabilité de GSB_MK face aux attaques sulfatiques, d'eau de mer et d'efflorescence. La porosité de GSB_GGBFS50 et GSB_GGBFS50_HR évolue aussi plus faiblement que pour GSB_MK50 et GSB_MK50_HR expliquant une réduction moins importante de la résistance à la compression et à la flexion. Pour les éprouvettes améliorées, GSB_GGBFS50 et GSB_MK50, la porosité augmente fortement lors de l'attaque à l'eau de mer. Généralement, la porosité et la taille des pores augmenteront toutes les deux lors d'exposition aux attaques sulfatiques due à accumulation de cristaux de sel dans la porosité qui provoquent des fissures et des dégradations des systèmes. Lorsque les éprouvettes sont soumises à des cures à humidité relative élevée ($90\% \pm 5\%$), l'évolution de la porosité face à l'eau de mer est faible mais celle des attaques sulfatiques augmente. Hasnaoui et al. [101] ont également constaté qu'un durcissement des éprouvettes à 90 % d'humidité relative pouvait réduire à la fois la porosité à l'eau grâce à la formation d'une matrice géopolymère plus dense. La meilleure résistance à l'intrusion des chlorures est donc expliquée par une porosité plus fine à 28 jours. En revanche, le développement des résistances et donc la formation des gels N-A-S-H et C-A-S-H est plus lents à haute humidité ce qui les rend fragiles lors des attaques sulfatiques augmentant ainsi la porosité de matériaux.

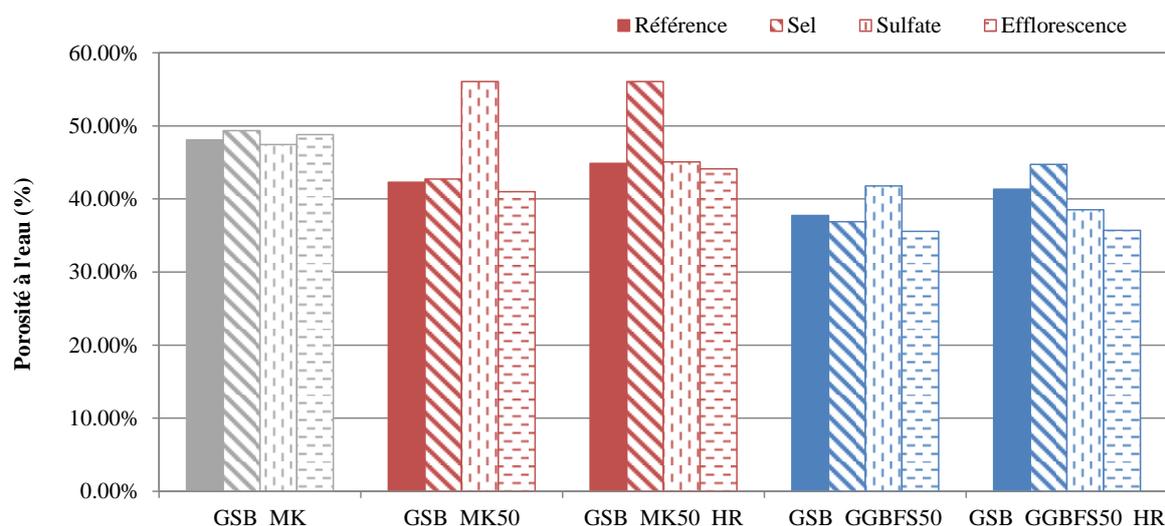


Figure 5-21 : Évolution de la porosité à l'eau selon les liants et les environnements d'exposition

L'évolution de la perméabilité intrinsèque des liants après 28 jours d'exposition aux différents environnements est présentée en **Tableau 5-2** et en **Figure 5-22**. Les écarts-types ont été évalués sur trois mesures. Globalement, les géopolymères sont moins perméables qu'un sol jugé perméable à base

d'argile (perméabilité intrinsèque de l'ordre de 10^{-11} m²) [147]. Suite aux immersions, la perméabilité des éprouvettes GSB_MK, GSB_MK50_HR et GSB_GGBFS50_HR diminuent de façon similaire pour les attaques sulfatique et eau de mer. Cette légère diminution peut être liée à la présence de carbonate ou de cristaux de sel qui se sont formés dans la porosité rendant ainsi le matériau moins perméable. Pour GSB_MK50 et GSB_GGBFS50 la perméabilité augmente. L'attaque sulfatique étant plus détrimentaire que le sel sur la perméabilité. Cette différence de tendance entre les éprouvettes ayant subi une cure à humidité relative élevée et à humidité ambiante est liée au développement d'une porosité plus fine. En raison du volume de porosité réduit et de l'amélioration matrice de taille de pores, GSB_MK, GSB_MK50_HR et GSB_GGBFS50_HR montrent une diminution de la porosité lors des essais de durabilité. À l'inverse, l'augmentation de la porosité de GSB_MK50 et GSB_GGBFS50 explique l'augmentation de la perméabilité.

Tableau 5-2 : Évolution de la perméabilité intrinsèque des liants après 28 jours d'exposition aux environnements agressifs

		Kmontée (m ²)	Écart-type	Kdescente (m ²)	Écart-type
GSB_MK	Référence	3.6E-14	4.3E-15	3.7E-14	5.9E-15
	Sel	6.7E-15	2.2E-16	6.8E-15	1.1E-16
	Sulfate	6.7E-15	8.8E-16	6.8E-15	6.6E-16
GSB_MK50	Référence	3.8E-16	3.2E-17	3.8E-16	3.4E-17
	Sel	2.9E-14	1.7E-15	2.8E-14	1.9E-15
	Sulfate	6.9E-14	8.3E-15	7.1E-14	5.6E-15
GSB_MK50_HR	Référence	1.9E-16	3.8E-17	1.5E-16	5.2E-17
	Sel	2.7E-15	9.6E-17	2.8E-15	7.4E-17
	Sulfate	1.1E-16	1.2E-17	1.2E-16	-
GSB_GGBFS50	Référence	2.1E-15	3.2E-15	2.0E-15	2.8E-16
	Sel	5.5E-14	5.6E-15	5.6E-14	6.1E-15
	Sulfate	8.2E-14	9.9E-15	7.9E-14	8.7E-15
GSB_GGBFS50_HR	Référence	1.4E-13	2.5E-14	1.3E-13	2.6E-14
	Sel	8.0E-14	1.4E-14	7.8E-14	1.5E-14
	Sulfate	8.6E-14	1.5E-14	8.0E-14	1.5E-14

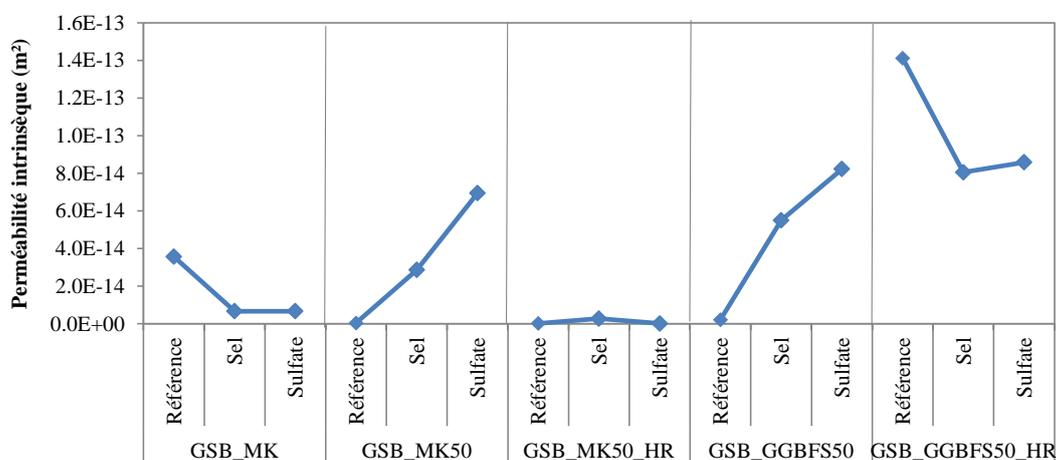


Figure 5-22 : Évolution de la perméabilité intrinsèque des liants

3.6 Stabilité de la microstructure

Les éprouvettes géopolymérisées ont été analysées au MEB après 28 jours d'exposition aux différents environnements. Les images ont été prises au centre des éprouvettes.

La **Figure 5-23** présente les images MEB des éprouvettes à base de métakaolin. Globalement, les images mettent en avant la présence de particules n'ayant pas réagi de métakaolin que ce soit pour GSB_MK ou GSB_MK50. Cela confirme l'hypothèse d'un gel N-A-S-H faible dont les liaisons sont plus facilement détruites par les différentes natures d'attaque chimique. Cependant les différentes expositions ne présentent pas des différences micro-structurelles marquées après exposition. Pour GSB_MK, les images MEB montrent l'apparition faible de cristaux d'efflorescence qui semble mener à une faible détérioration microstructurale. Seulement observable pour GSB_MK50 et GSB_MK50_HR, l'apparition de cristaux de sel dans les matrices confirme leur intrusion dans la porosité qui a mené à une augmentation de celle-ci. L'apparition de sel n'est pas observable sur GSB_MK ce qui confirme bien les observations émises plus tôt sur une meilleure durabilité de cette formulation comparée aux formulations améliorées à base de MK.

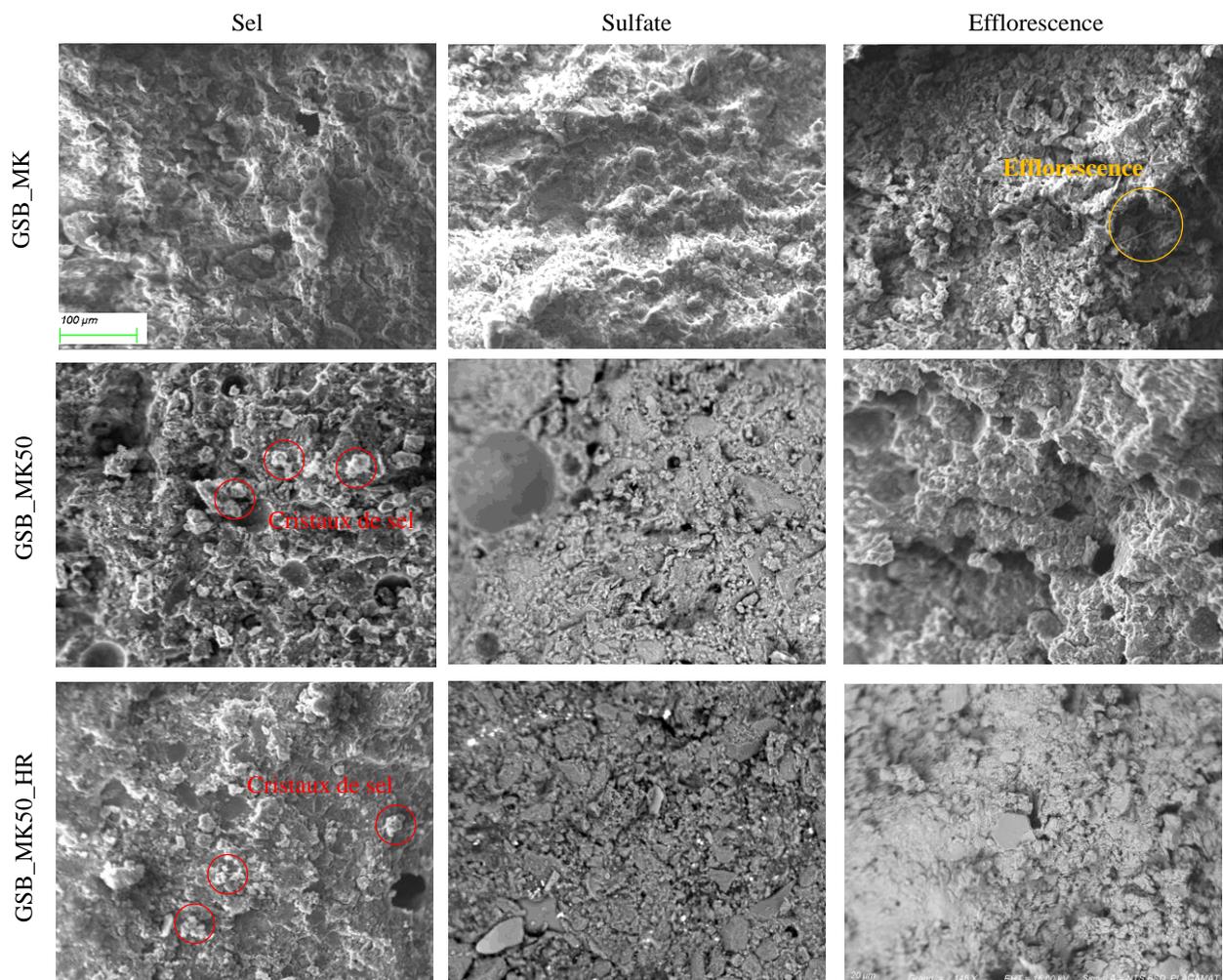


Figure 5-23 : Images MEB des éprouvettes avec du métakaolin selon les différents environnements de durabilité (observations à 100 µm)

Les observations MEB des éprouvettes avec GGBFS (**Figure 5-24**) montrent des matrices très denses presque lisses avec une légère gélification. Ces observations montrent que la formation de C-A-S-H a permis de développer des matrices durables et homogènes dans lesquels les sédiments sont capturés. Des changements morphologiques sont observables sur les attaques sulfatiques où le retrait précédemment observé a causé des fissurations des éprouvettes permettant ainsi aux sulfates de mieux pénétrer les matrices et de les détériorer en créant des porosités importantes. L'apparition de cristaux de sel est aussi observable lors de l'exposition à l'eau de mer et confirme l'augmentation de la porosité.

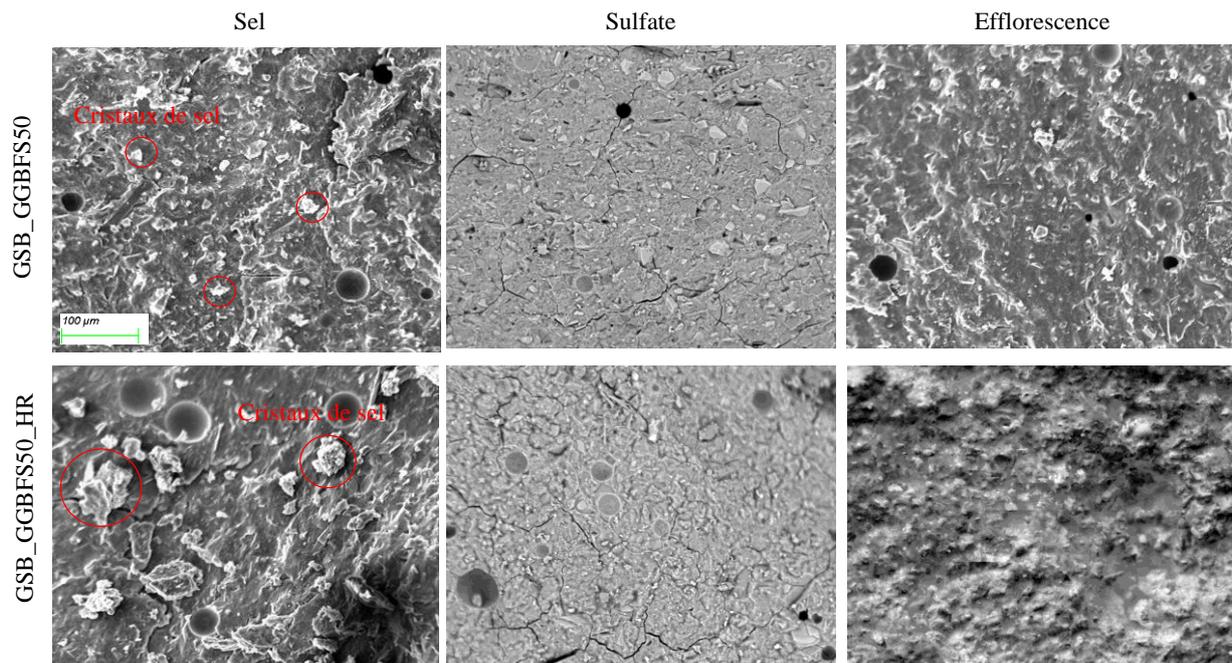


Figure 5-24 : Images MEB des éprouvettes avec du laitier de haut fourneau selon les différents environnements de durabilité (observations à 100 µm)

Afin d'évaluer individuellement l'effet des différentes conditions d'exposition, les géopolymères ont été étudiés plus en détail par cartographie EDS présentée de la **Figure 5-25** à **5-27**. Seules les matrices où le plus de changement morphologique a été observé ont été analysées. Chaque couleur représente une phase. Les phases « unallocated » sont dues à la topologie des éprouvettes qui n'étaient pas plates ce qui complique les analyses.

La **Figure 5-25** présente la cartographie de l'éprouvette GSB_MK50 exposée aux attaques sulfatiques pendant 28 jours. La majorité du système est composé de gel N-A-S-H (SiK/o K/AIK/NaK) à 34% avec une légère fraction de gel C-A-S-H (SiK/CaK/AIK/O K ou CaK/SiK/O K/AIK) à 3%. Cela indique qu'avec l'intrusion des sulfates, des phases secondaires riches en calcium se sont formées dans les matrices MK. La formation de phase riche en calcium dans la structure géopolymère poreuse a pu générer des contraintes et affecter le comportement mécanique des éprouvettes. Des particules de métakaolin n'ayant pas réagi sont aussi observables. Elles sont représentées par les phases aluminosilicatés (SiK/AIK/O K) qui composent en grande majorité la

matrice (51%). Comme observé plus en détail sur la **Figure 5-23**, la microstructure, en raison de la faible réactivité du métakaolin aux pourcentages choisis de réactifs alcalins, ne fournit pas une matrice totalement dense. Une partie des précurseurs ne réagit pas et est donc retenue dans la structure comme remplisseur menant à la formation d'un gel N-A-S-H incomplet et moins durable face aux différentes expositions.

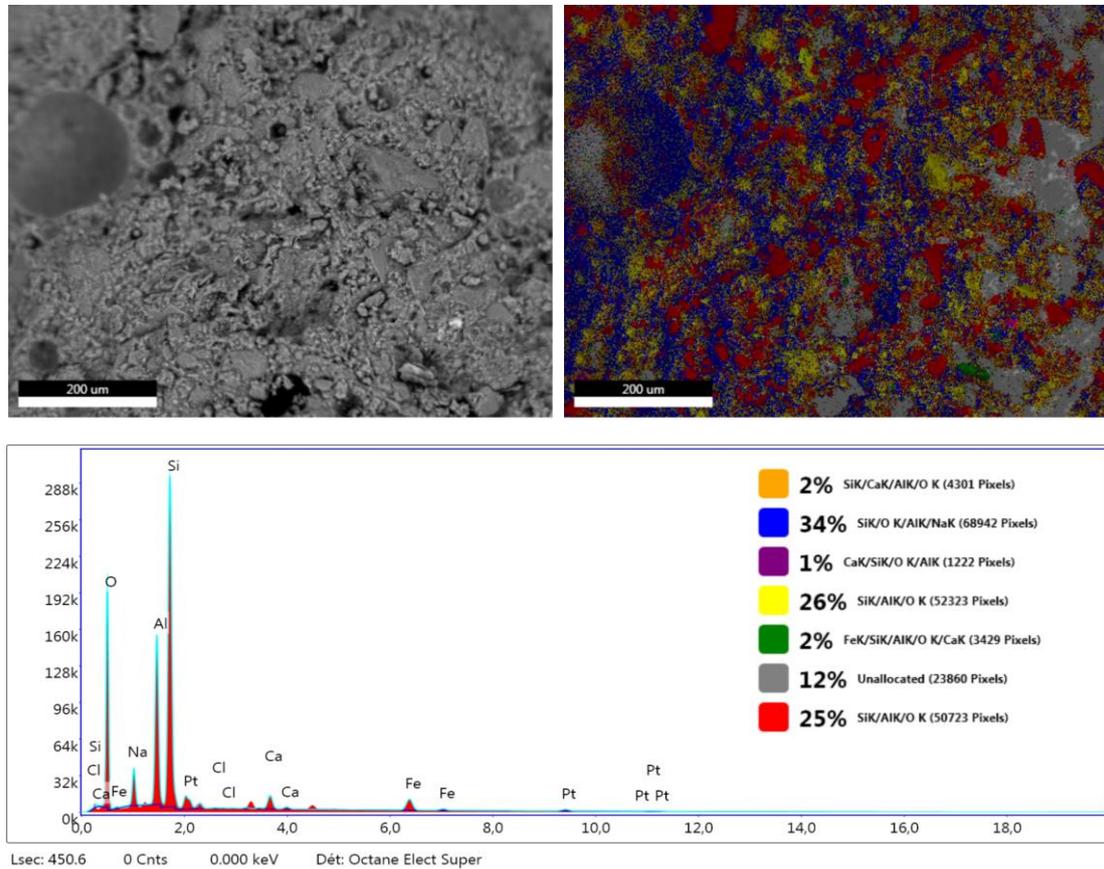


Figure 5-25 : Cartographie GSB_MK50 exposée aux attaques sulfatiques pendant 28 jours

Les dégradations liées à l'eau de mer sur les matrices à base de GGBFS sont présentées en **Figure 5-26**. La formation de gel C-A-S-H est représentée par plusieurs couleurs distinctes sur les images MEB. La plus visible, en bleu, montre la formation de gel C-A-S-H lié à l'interaction entre les réactifs alcalins, le GGBFS et les sédiments. Cette phase représente 16% de la composition totale de la matrice. Les sédiments, considérés comme inertes dans ces matrices, participeraient alors aux réactions. Cependant la formation de gel lié aux réactions avec le GGBFS est majoritaire (42%) et est représentée en jaune et en rouge. L'analyse EDS ne présente pas de pic important lié aux chlorures (Cl^-) présente dans l'eau de mer. Néanmoins, elle met en avant la formation d'un gel aluminosilicaté riche en calcium mixte avec du magnésium (Mg^{2+}). Les matrices géopolymères sont donc plus sensibles au magnésium présent dans l'eau de mer qu'aux chlorures. Zhang et al. [220] ont étudié l'influence du magnésium sur des matrices géopolymères à base de kaolin. Ils observent que la résistance à la compression du géopolymère diminue progressivement avec l'augmentation de la concentration en sel induit par la formation d'Halite dans les matrices. Cette formation cause

l'augmentation du diamètre et du volume des pores et réduit la concentration des ions Si^{4+} incorporé dans la matrice géopolymère. Comme observé dans notre étude, le Mg^{2+} est plus préjudiciable aux propriétés mécaniques et à la durabilité des géopolymères à base de GGBFS et de sédiments de dragages.

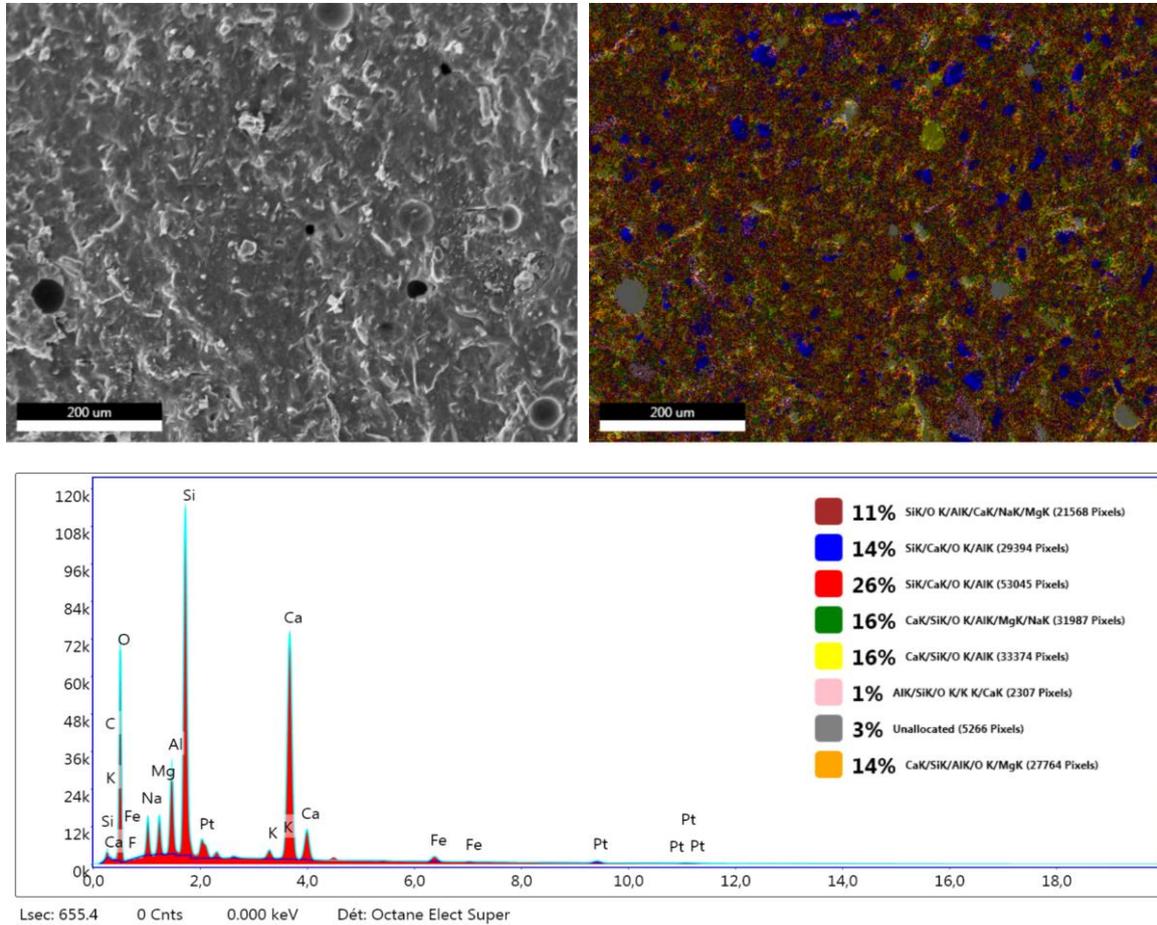


Figure 5-26 : Cartographie GSB_GGBFS50 exposée à l'eau de mer pendant 28 jours

Les résultats EDS de l'éprouvette GSB_MK face aux efflorescences sont présentés en Figure 5-27. Le gel N-A-S-H compose majoritairement la matrice avec un pourcentage plus important que GSB_MK50. La cartographie met en avant que GSB_MK est composé à 49% de gel N-A-S-H contre 34% pour GSB_MK50. L'ajout de métakaolin à hauteur de 50% de la proportion de précurseurs a augmenté la quantité de particules n'ayant pas réagi et conduit à la défaillance des propriétés lors des essais de durabilité. L'augmentation du pourcentage de coproduit ne mène donc pas forcément à l'amélioration des matrices. Pour les géopolymères à base de sédiments de dragage non traités, un optimum pourrait être trouvé entre 10% et 30% d'ajout de métakaolin. Au-delà de ces pourcentages le métakaolin ne réagit pas et augmente la quantité de particules non réagies dans les systèmes. L'apparition d'une phase C-A-S-H dans les mêmes proportions (3%) est aussi observable et est peut-être liée à la formation de cristaux de carbonate en surface et au sein de la matrice liée au phénomène d'efflorescence. Pour GSB_MK, les particules n'ayant pas réagi permettent aux ions de sodium libre

de migrer avec l'eau et de s'évaporer à la surface de l'échantillon formant ainsi des cristaux. Comme observé sur la **Figure 5-23**, la formation de carbonate de sodium, avec de formes et de tailles différentes mais en grande partie sous forme de cristaux allongés sont liés à la disponibilité du sodium, du dioxyde de carbone dissous mais aussi de la quantité d'eau libre qui est importante dans les matrices géopolymères.

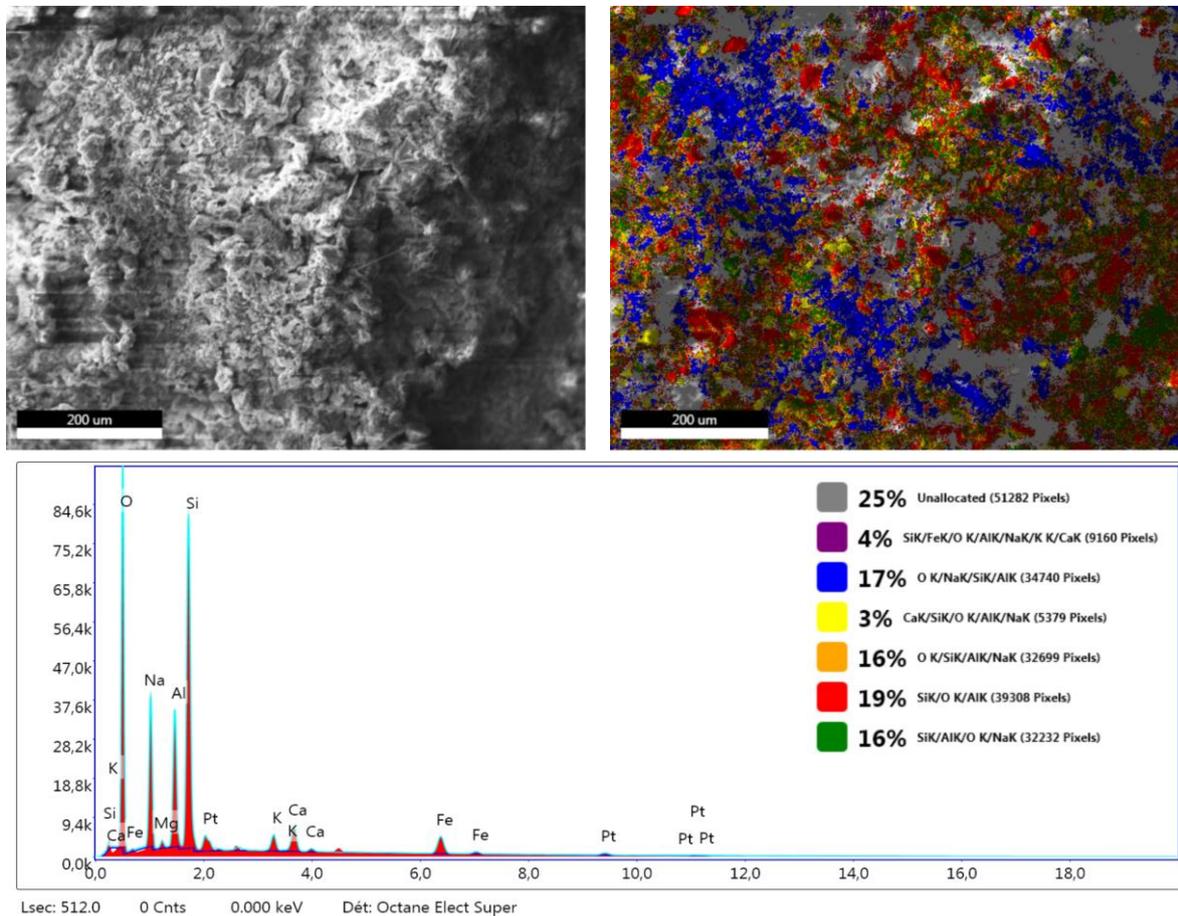


Figure 5-27 : Cartographie GSB_MK après 28 jours exposée aux efflorescences

Résumé du chapitre

À l'issue du **Chapitre 5**, la durabilité des liants géopolymères développés aux **Chapitre 3** et **Chapitre 4**, a pu être vérifiée. Les pertes de masse, de volume et de résistance ont été mesurées dans l'objectif d'apporter une réponse supplémentaire sur la viabilité mécanique des liants. Le **Tableau 5-3** résume les comportements observés des éprouvettes face aux différentes expositions et attaques.

Tableau 5-3 : Résumé des résultats de durabilité

Essais	Résumé des observations
Retrait linéaire	<ul style="list-style-type: none"> - Les éprouvettes géopolymères ont un retrait plus important qui se stabilise plus lentement qu'OPC - Le retrait diminue avec l'ajout de coproduits : Retrait minimal pour GSB_MK - Retrait dû à l'excès d'eau et au pourcentage de mésopores - Fissures importantes dans les éprouvettes GSB_OPC et GSB_GGBFS
Stabilité dans l'eau	<ul style="list-style-type: none"> - Rupture des liaisons structurelles pour GSB_OPC, gel C-S-H pauvre, et pour GSB_GGBFS, gel N-(C)-S-H instable - Bonne tenue dans l'eau pour GSB et GSB_MK
Efflorescence	<ul style="list-style-type: none"> - Efflorescence à la surface de toutes les éprouvettes sauf avec cure HR - Forte détérioration de l'éprouvette GSB_MK due à la présence d'alcalis libres : amélioration lorsque le pourcentage de MK augmente à 50%
Attaque sulfatique	<ul style="list-style-type: none"> - Perte de masse de -2,5% à +0,5% pour les matrices avec MK et de -0,5% en moyenne pour les éprouvettes à base de GGBFS - Bonne stabilité dimensionnelle et de résistance pour GSB_GGBFS50 et GSB_GGBFS50_HR - Perte de résistance importante pour éprouvette à base de MK liée à la formation partielle de gel N-A-S-H - Meilleure durabilité pour GSB_MK que GSB_MK50 : confirmation par cartographie MEB d'une plus grande quantité de gel N-A-S-H formé à faible pourcentage en MK (10%) qu'à 50%
Attaque eau de mer	<ul style="list-style-type: none"> - Bonne stabilité dimensionnelle pour toutes les éprouvettes - Tâche blanche à la surface de GSB_GGBFS50 et GSB_GGBFS50_HR due à la réaction de Ca^{2+} avec SO_4^{2-} - Même tendance pour les pertes de résistance que les attaques sulfatiques mais perte moindre - Augmentation de la porosité et diminution de la perméabilité de à l'intrusion de cristaux de sels. Présence confirmée par MEB - Formation d'un gel aluminosilicaté modifié avec le Mg^{2+}. Pas d'impact direct des chlorures sur les gels.

Conclusion

La durabilité des liants géopolymères a été étudiée dans ce chapitre. Préalablement aux essais de durabilité, les liants ont été immergés dans l'eau afin de vérifier leur stabilité. Seules les éprouvettes à faible teneur en calcium ayant développé des phases N-A-S-H sont restées stables. GSB_OPC et GSB_GGBFS se sont dissous après 48 d'immersion due à un gel C-S-H pauvre en Ca^{2+} et à la formation d'un gel modifié N-(C)-A-S-H instable. L'augmentation des teneurs en coproduits a permis au système à base de GGBFS de transitionner d'un produit N-(C)-A-S-H instable vers la formation de C-A-S-H améliorant ainsi la durabilité de matériaux à base de GGBFS. L'augmentation des teneurs en MK mène à une faible amélioration de la durabilité.

Les valeurs de retrait mesurées montrent que le développement de produit cristallin (C-S-H ou C-A-S-H) au sein des matrices géopolymères permet de réduire le retrait. Cependant, le retrait le plus faible est observé pour GSB_MK dû à la diminution des mésopores. Face aux attaques sulfatiques et eau de mer, les éprouvettes sont stables dimensionnellement. Les pertes de masses et de longueur mesurées restent faibles comparées à la littérature. Pour tous les échantillons, des pertes de résistance sont observées. Pour les matrices à base de MK elles sont de l'ordre de 38% à 75% ce qui est supérieur au béton OPC. La présence d'ions alcalis libres dans les structures fragilise les matrices lors des essais de durabilité. L'augmentation de la porosité et l'augmentation de la perméabilité ont conduit à ces pertes. Pour les systèmes à base de GGBFS, les pertes de masse sont moindres 13%-38% et sont de l'ordre des pertes observées pour les bétons OPC soumis à ces attaques. Les observations MEB ont permis de conclure que l'augmentation du pourcentage de MK dans les systèmes conduits à l'augmentation de particules non réagit. Cela conduit à la défaillance des systèmes lors des essais de durabilité. De plus GSB_MK qui possède le pourcentage le plus faible de MK (10%) a produit plus de N-A-S-H que GSB_MK50 indiquant ainsi un optimum d'ajout du MK à hauteur de 10%. Pour GGBFS, il a été observé que les matériaux géopolymères sont plus sensibles à l'intrusion du Mg^{2+} que du Cl^- présent dans l'eau de mer.

Suite aux essais de durabilité, il apparaît clair que le manque de réactivité des matrices à base de MK diminue leur durabilité. La présence d'ions libres n'ayant pas réagi aux réactifs alcalins facilite les réactions entre les différents ions introduits dans les systèmes lors des essais de durabilité et fragilise les liaisons N-A-S-H formées. La molarité des solutions NaOH devra être augmentée par la suite pour favoriser une meilleure dissolution des ions. Si les matrices à base de sédiments et 10% de GGBFS sont défaillantes dans l'eau, l'augmentation du pourcentage de GGBFS à hauteur de 50% permet de développer de matrices durables pour le développement d'application à condition que les cures des éprouvettes se fassent en condition humide pour limiter l'apparition des fissures. Deux formulations optimales (GSB_MK et GSB_GGBFS50) se détachent donc de cette étude et pourront être utilisées pour la définition de nouveaux matériaux dans le génie-civil.

PARTIE 2
Étude environnementale, économique et
technique

6. Analyse environnementale et économique des liants

Les études mécaniques, chimiques et de durabilité auxquels les liants ont été soumis ont démontré le potentiel de commercialisation des liants. L'objectif du **Chapitre 6** est de justifier désormais du caractère écologique de ces solutions. La **Section 1** définit les objectifs et les limites du système étudié permettant ainsi de délimiter le champ de l'étude. Suite à la définition d'un cadre, l'inventaire des procédés et la méthode de calcul seront présentés. La **Section 2** est le résultat de l'ACV, qui évalue l'impact sur l'environnement des émissions et extractions inventoriées. Les résultats seront interprétés et une première conclusion sur l'impact environnemental des liants pourra être émise. Une étude de sensibilité a été menée et est présentée **Section 3** pour définir les incertitudes liées à aux choix des scénarios. Finalement la **Section 4** présente l'analyse économique des liants en fonction des coûts communiqués dans la littérature et par retour d'expérience.

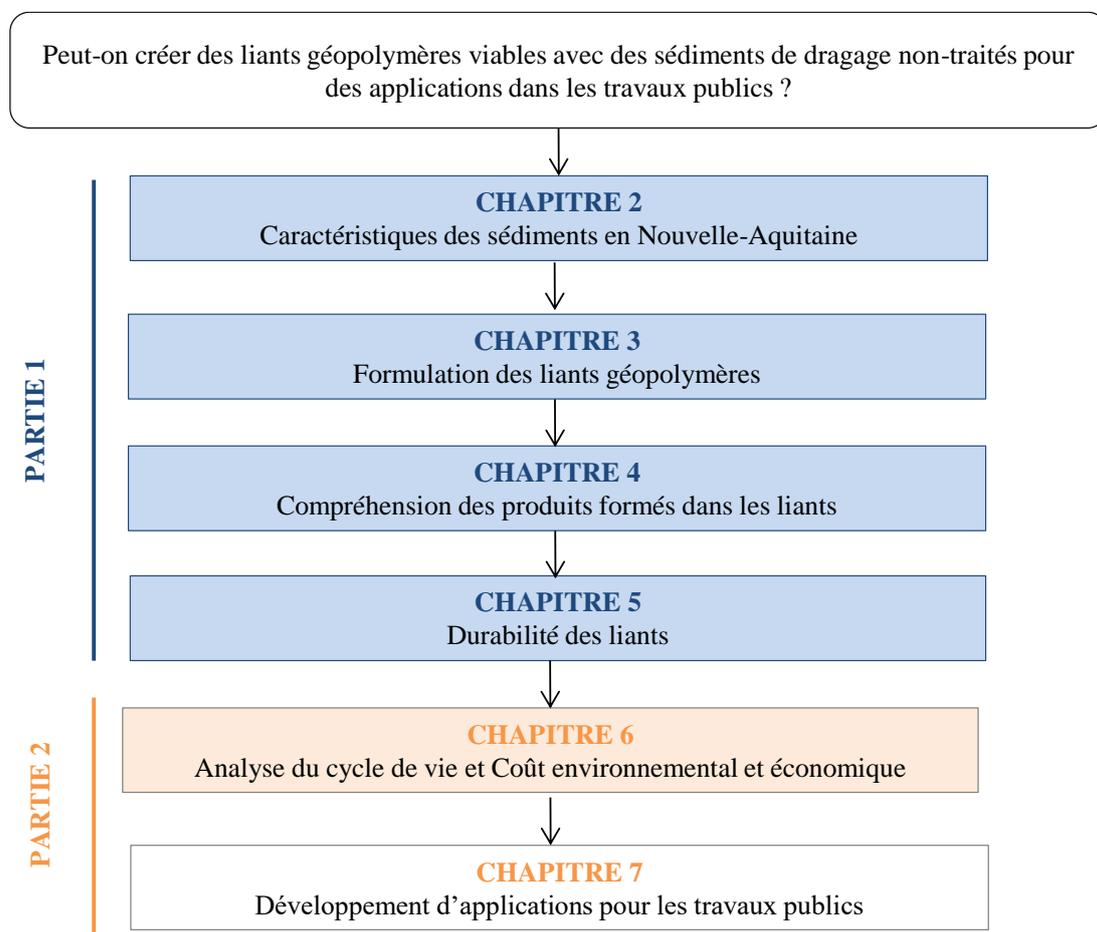


Figure 6-1 : Organisation du manuscrit de thèse

1. Scope de l'étude et méthodologie

La première étape de l'ACV est la définition d'une unité fonctionnelle. Une Unité Fonctionnelle (UF) est définie dans la norme internationale ACV ISO 14040/44 [223], comme la « performance quantifiée d'un système de produits, destiné à être utilisé comme unité de référence dans une ACV ». Elle doit être clairement définie, mesurable et cohérente avec l'objectif et la portée de l'étude. Un produit fourni par l'industrie de la construction est fondamentalement différent de celui de toute autre industrie comparable. Pour les matériaux du génie civil, l'inclusion d'exigences de résistance, en particulier de résistance à la compression, est essentielle pour garantir une équivalence fonctionnelle entre les produits. Ainsi, les ACV sur les bétons « verts » utilisent le volume et la résistance à la compression pour définir leur unité fonctionnelle. Une des limites de cette UF est qu'elle ne tient pas compte de la diminution de la résistance associée à la vie du produit. Néanmoins, pour une première étude, une approche basée sur la résistance mécanique a été adoptée afin de mesurer l'impact environnemental des liants.

Pour cette étude, l'objectif est d'obtenir une résistance à la compression de 4 MPa à 28 jours. Le choix de cette résistance est motivé par le fait que, par la suite, le liant à base de sédiment sera utilisé dans différentes applications des travaux publics telles que le coulis de remplissage ou le béton à base routière. Ainsi l'UF est définie comme 1 m³ de liant à résistance à la compression à 28 jours de 4 MPa. Les formulations choisies pour cette étude sont GSB, OPC, GSB_MK et GSB_GGBFS. Leur formulation varie de celle présentée au **Chapitre 3**. Afin d'obtenir des résistances mécaniques équivalentes. En effet, les formulations possèdent des valeurs de résistance à la compression différentes et sont donc difficilement comparables en ACV. Le taux de coproduit a été modifié jusqu'à satisfaire l'UF choisie. En conséquence, les pourcentages en ciment ont été augmentés à 50% et les pourcentages de GGBFS ont été augmentés à 20% pour atteindre 4 MPa à 28 jours. Pour GSB et GSB_MK, les formulations initiales ont permis d'atteindre les résistances souhaitées. L'ajout de MK se fait donc à hauteur de 10% comme définie précédemment.

Une fois l'unité fonctionnelle fixée, les limites de l'étude doivent être définies. L'ACV se réalise sur tout le cycle de vie d'un projet. On parle souvent d'analyse du berceau vers la tombe soit de l'extraction des matières premières nécessaires à la fabrication du produit jusqu'aux filières d'élimination pour sa fin de vie. Les étapes ACV sont schématisées par la **Figure 6-2**. L'analyse des liants sur toute leur durée de vie n'est pas prise en compte dans cette étude car il a été décidé de se concentrer sur les premières parties du cycle de vie avec une approche « du berceau à la porte ». Les limites du système sont donc l'extraction et la production des matériaux, le dragage et le traitement des sédiments ainsi que l'énergie de transport et de fabrication nécessaire pour produire 1 m³ de mortier. Les autres processus liés à la mise en œuvre sur site, à la durabilité, à la fin de vie et au recyclage n'ont pas été pris en compte dans cette étude. Ce choix est motivé par le peu, voire l'absence, de description

du recyclage et de la fin de vie des géopolymères dans la littérature. Des analyses de sensibilité ont été réalisées pour tenir compte des évolutions du marché concernant la géopolymérisation et des changements circonstanciels dans les distances de transport des réactifs alcalins.

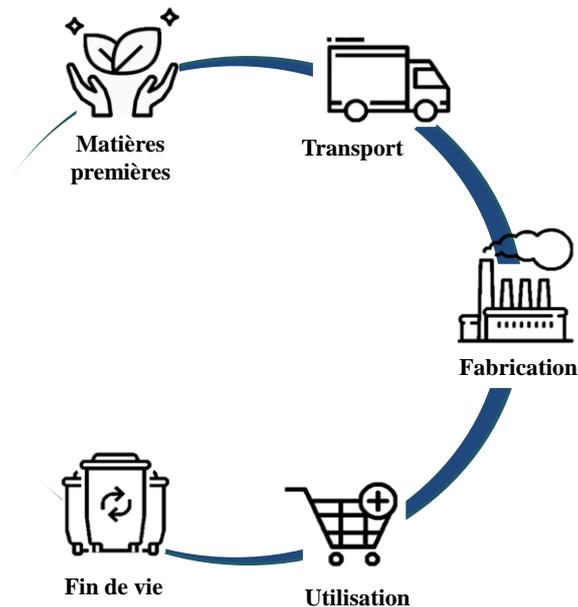


Figure 6-2 : Schématisation des étapes de cycle de vie d'un matériau du génie civil

Chaque étape du cycle de vie correspond à des flux ou des processus. L'inventaire des procédés de la présente ACV sont détaillés ci-dessous et sont résumés dans le **Tableau 6-3**. Ils sont issus de la base de données EcoInvent [224] ou de Diogen (2011) [225]. EcoInvent est développée par le Centre suisse des inventaires du cycle de vie. La base de données Diogen [225] a été développée par un groupe de travail de l'Association française du génie civil.

Ciment

Les données pour le ciment Portland (OPC) sont issues de la base de données EcoInvent. Elles correspondent à la production de ciment constitué de 0,9 kg de clinker pour un kilogramme de ciment. Ces données prennent en compte toutes les activités en amont de la production de ciment comme l'extraction du calcaire, les déchets calcaires issus du traitement des fumées jusqu'à la production de ciment en cimenterie. L'ensemble de données n'inclut pas l'emballage et l'administration. Le choix d'un ciment de type CEM I se justifie par son utilisation actuellement généralisée dans le traitement des sédiments marins [7], [53], [226], [227]. Le CEM I est connu comme étant le ciment le plus impactant en termes d'émission CO₂. La comparaison avec une conception de mélange utilisant un ciment alternatif, tel que le ciment de clinker à base de GGBFS ou de cendres volantes (CV) [27], peut être pertinente pour des études ultérieures.

Réactifs alcalins

La molarité de la solution de NaOH a été considérée en fonction de la masse de pastilles ajoutée, qui correspond dans la base de données EcoInvent [228], à la soude à l'état solide produite par électrolyse. Les activités incluses sont, outre le procédé d'électrolyse en cellule à diaphragme, la production de la saumure, la purification de la saumure, la resaturation de la saumure ainsi que la manipulation finale des produits de l'électrolyse, sans liquéfaction du chlore. Pour le silicate de sodium (Na_2SiO_3), seule la fraction solide du silicate est considérée dans cette étude, le procédé choisi correspond donc à la production de 1 kg de solution de silicate de sodium (48%) à partir du procédé hydrothermal. Les activités incluses commencent par la réception de l'hydroxyde de sodium, du sable siliceux et des produits chimiques généraux à l'entrée de l'usine. Ils se terminent par la production de 1 kg de solution de silicate de sodium. L'ensemble de données comprend les apports de matières et d'énergie, la production de déchets et les émissions nécessaires à la production de phosphate de sodium à partir de l'acide phosphorique, des transports et des infrastructures.

Métakaolin et Laitier de Haut Fourneau

La base de données EcoInvent [228] ne contient aucune information sur les processus pour le MK et le GGBFS utilisés pour la formulation des liants de cette étude. Les valeurs d'impact pour la fabrication d'une tonne de MK et de GGBFS telles que fournies par Argeco et Ecocem qui sont les fournisseurs de ces matériaux ont été extraites de la base de données Diogen. Elles prennent en compte la phase de production des matériaux depuis l'extraction des matières premières jusqu'à la sortie de l'usine. Néanmoins, les données de Diogen sont calculées selon la norme NF EN 15804+A1 [26]. Les méthodes d'analyse du cycle de vie devront donc être compatibles avec les indicateurs donnés par la norme. Le **Tableau 6-1** montre les valeurs de MK et GGBFS dans notre étude. Les données de MK correspondent à la production du MK flash rose produit à Flumel en France par Argeco. Les données du GGBFS correspondent à la production de laitier Ecocem composé à 100 % de laitier de haut fourneau granulé fabriqué à Fos-sur-Mer en France.

Tableau 6-1 : Impacts environnementaux du MK et du GGBFS utilisés dans l'étude issus de la base de données Diogen

Données Diogen		MK	GGBFS
Acidification (A)	kg.SO ₂ .eq.	1,87E-01	7,08E-02
Appauvrissement de la couche d'ozone (OD)	kg.CFC-11.eq.	2,74E-05	5,02E-06
Eutrophisation (E)	kg.PO ₄ .eq.	1,70E-02	7,05E-03
Formation photochimique d'ozone (POF)	kg.ethylene.eq.	1,06E-02	4,01E-03
Pollution de l'eau (WP)	m ³	12,7	-
Réchauffement climatique (CC)	kg.CO ₂ .eq.	129	15,7
Utilisation des ressources, fossiles (RUF)	MJ	2,45E+03	2,27E+02
Utilisation des ressources, minéraux et métaux (RUM)	kg.Sb.eq.	3,77E-06	8,82E-02

Extraction et traitement des sédiments

Les sédiments de dragage étant considérés comme des déchets dès lors sortis de l'eau, la question de la prise en compte de l'impact des sédiments dans les scénarios se pose. Dans cette étude, il a été choisi de prendre en compte chaque étape du processus de dragage et de traitement afin d'avoir le cas le plus empirique possible. Ainsi, le procédé d'extraction et de traitement des sédiments est construit avec les étapes suivantes : 1) déplacement de la drague dans l'estuaire vers la zone de dragage de Pauillac, 2) opération de dragage par aspiration hydraulique, 3) dispositions des sédiments en décharge avec des pelles et des bennes, 4) assèchement naturels des sédiments dans les zones de dépôt à terre. Pour leur gestion à terre, les sédiments de dragage sont déposés et séchés dans une zone de traitement, constituée d'un bassin étanche, nécessitant des phases de manutention et du transport. Les méthodes de déshydratation reposent sur le drainage naturel et l'évaporation de la lumière du soleil, ne nécessitant qu'une utilisation occasionnelle de la pelle pour mélanger les sédiments pendant le processus de séchage, qui dure entre un et deux mois. Lorsque les sédiments sont à une teneur en eau d'environ 30 %, ils sont transportés par camion jusqu'à la centrale à béton. La lixiviation des métaux lourds (Cuivre (Cu), Zinc (Zn), Fer (Fe), Nickel (Ni) et Chrome (Cr)) contenus dans les sédiments n'a pas été prise en compte puisque les sédiments de Pauillac montrent l'absence de contamination. Les analyses ont été réalisées conformément à l'arrêté ministériel du 9 août 2006 [12] puis à l'arrêté du 23 décembre 2009 [13]. L'impact potentiel des sédiments de Pauillac est considéré comme neutre ou négligeable selon ces normes (quantité de polluant inférieure aux seuils) et leur élimination à terre nécessite la pose d'un géotextile pour empêcher toute infiltration dans la nappe phréatique ou le sol.

Il n'existe pas de procédé de dragage sur EcoInvent mais le procédé d'extraction du sable de rivière est similaire aux opérations de dragage réalisées sur l'estuaire de la Garonne et a été choisi comme procédé pour l'étude.

Transport

À l'heure actuelle, il n'existe pas d'implémentation de filière ou d'entreprise valorisant les sédiments de dragage sur les sites des Ports associés au projet. Afin de prendre en compte les coûts environnementaux du transport et de l'exportation des matériaux, on suppose l'existence d'une filière de développement de béton géopolymère à Bordeaux. Les hypothèses de transport suivantes ont été établies :

- L'usine de fabrication de béton est située à Bassens à côté du Port de Bordeaux,
- Le dragage des sédiments se situe dans la zone de Pauillac en amont de l'estuaire. Le transport lié au déplacement de la drague correspond au trajet du Port à la zone de dragage, puis de la zone de dragage à la plateforme terrestre située face aux quais et enfin du retour aux quais de Bassens,

- Les fournisseurs de matériaux ont été choisis au plus près de l'usine de production de béton.

Ce scénario a été choisi comme scénario de base pour l'étude. La comparaison de l'utilisation du ciment, dont les usines sont nombreuses et dont le marché est ancien, avec celle des réactifs alcalins et de la géopolymérisation en France est biaisée par leur faible utilisation sur le marché aujourd'hui. Ainsi, dans un deuxième temps, une analyse de sensibilité a été réalisée qui prend en compte des distances de transport similaires pour le ciment et les alcalis. L'unité utilisée pour ce calcul est la tonne par km. Un inventaire des transports et la localisation géographique sont présentés respectivement dans le **Tableau 6-2** et la **Figure 6-3**.

Tableau 6-2 : Inventaire des transports

Matériaux	Fournisseurs	Distance	Mode
CEM I (OPC)	Lafarge (France - Bassens)	1,4km	Route
NaOH	Sigma Aldrich (Allemagne)	1146km	Route
Na ₂ SiO ₃	Xatico (Espagne - Sant Gugat del Vallès)	638km	Route
Métakaolin	Argeco (France - Fumel)	173km	Route
Laitier de Haut Fourneau	Ecocem (France - Fos sur mer)	604km	Route
Sédiment			
Aller retour du Terminal de Bassens vers Pauillac	-	75km	Estuaire
Plateforme de déchargement - Dépôt à terre	-	0,2km	Route
Dépôt à terre - Centrale à béton	-	48.8km	Route

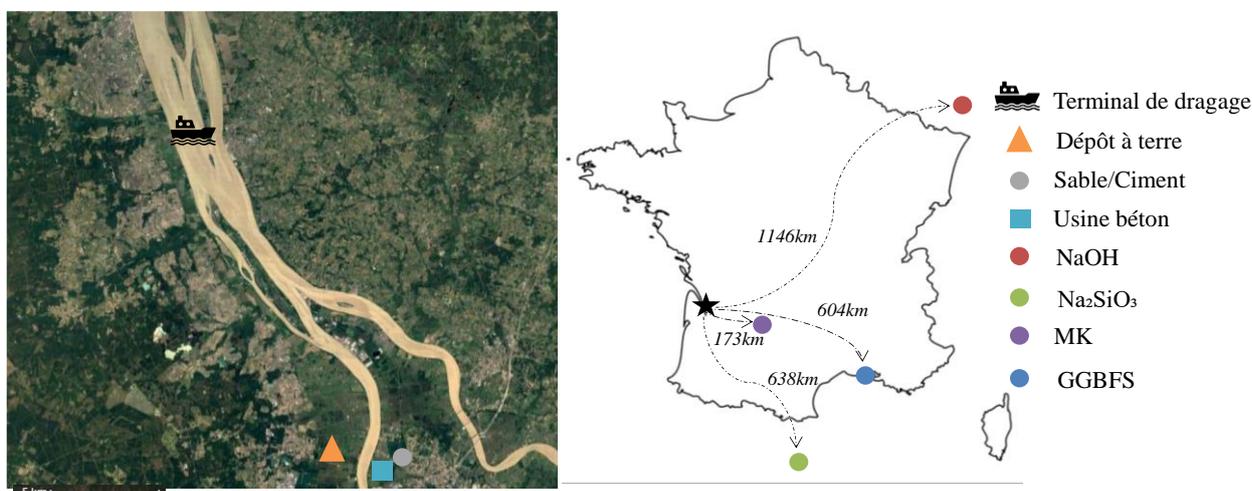


Figure 6-3 : Estuaire de Bordeaux (à gauche) et Carte de France (à droite) avec hypothèses de transport et de production

Fabrication des liants

La méthode proposée est basée sur une mise à l'échelle du malaxeur de laboratoire à une usine de fabrication de béton. La fabrication des mortiers a été modélisée par la consommation électrique nécessaire au malaxage de 1 m³ de mortier et est estimée à 3,57 kWh. Ces données ont été extraites du procédé « Béton 25 MPa » dans EcoInvent qui définit cette quantité d'énergie pour produire 1m³ de béton C25 avec du ciment Portland.

L'ensemble des processus décrits ci-dessus et les fournisseurs pour chaque étape de l'analyse de cycle de vie sont présentés dans le **Tableau 6-3**. Les procédés ainsi que les données fournisseurs n'ont pas été traduits afin de correspondre aux données présentes sur EcoInvent.

Tableau 6-3 : Inventaire des procédés

Activité	Unité	Procédé EcoInvent	Fournisseur
<i>Extraction et production des matériaux</i>			
Ciment Portlant	kg	<i>cement, Portland</i>	<i>cement production, Portland cement, Portland Cutoff, S - Europe without Switzerland</i>
Eau	kg	<i>tap water</i>	<i>market for tap water tap water Cutoff, S - Europe without Switzerland</i>
NaOH	kg	<i>sodium hydroxide, without water, in 50% solution state</i>	<i>chlor-alkali electrolysis, diaphragm cell sodium hydroxide, without water, in 50% solution state Cutoff, S - RER</i>
Na ₂ SiO ₃	kg	<i>sodium silicate, without water, in 48% solution state</i>	<i>sodium silicate production, hydrothermal liquor, product in 48% solution state sodium silicate, without water, in 48% solution state Cutoff, S - RER</i>
MK	kg	-	-
GGBFS	kg	-	-
<i>Extraction et transport des sédiments</i>			
Transport de la drague	t.km	<i>transport, freight, sea, bulk carrier for dry goods</i>	<i>transport, freight, inland waterways, barge transport, freight, inland waterways, barge Cutoff, S - RER</i>
Opération de dragage	kg	<i>sand quarry operation, extraction from river bed</i>	<i>sand quarry operation, extraction from river bed sand Cutoff, S - RoW</i>
Déchargement dans les bassins	m ³	<i>excavation, hydraulic digger</i>	<i>excavation, hydraulic digger excavation, hydraulic digger Cutoff, S - RER</i>
Décantation naturelle	kg	<i>process-specific burdens, inert material landfill</i>	<i>process-specific burdens, inert material landfill process-specific burdens, inert material landfill Cutoff, S - RoW</i>
Extraction des sédiments du bassin	m ³	<i>excavation, hydraulic digger</i>	<i>excavation, hydraulic digger excavation, hydraulic digger Cutoff, S - RER</i>
<i>Production des liants</i>			
Frêt routier	t.km	<i>transport, freight, lorry 16-32 metric ton, EURO5</i>	<i>transport, freight, lorry 16-32 metric ton, EURO5 transport, freight, lorry 16-32 metric ton, EURO5 Cutoff, S - RER</i>
Fabrication	kWh	<i>electricity, medium voltage</i>	<i>market for electricity, medium voltage electricity, medium voltage Cutoff, S - FR</i>

Une fois l'ensemble des processus défini, les impacts environnementaux peuvent être mesurés par le moyen d'une méthode d'évaluation d'impact. Le choix d'une méthode particulière est une étape importante dans le processus d'ACV, notamment parce qu'il n'existe pas de consensus scientifique sur la meilleure méthode à utiliser. Ceci explique notamment que pas moins de dix méthodes ont été publiées depuis 1984. Les scénarios de fabrication pour les différents liants ont été établis selon les normes NF EN ISO 14040 [25] et NF EN ISO 14044 [37] et ont été modélisés sur le logiciel SimaPro à l'aide de la base de données EcoInvent 3.2. Le modèle d'allocation EcoInvent Cut-off a été choisi. Les données pour MK et GGBFS étant dépendantes de la NF EN 15804+A1 [232], les calculs ont été effectués selon la méthode de référence CML-IA [233] car les indicateurs étaient compatibles avec ceux donnés par Diogen. Cette méthode a été proposée par un groupe de scientifiques sous la direction du CML (Centre des Sciences Environnementales de l'Université de Leiden). Premièrement, les

calculs ont été effectués avec la méthode CML-IA dans SimaPro et deuxièmement, les valeurs d'impact pour MK et GGBFS, conformément aux scénarios, ont été ajoutées manuellement. L'hypothèse de production locale a été considérée uniquement pour les données de transport. Les données de cycle de vie moyen des matériaux ont été reprises d'EcoInvent en choisissant le cas échéant des fournisseurs français ou européens. Les impacts suivants ont été pris en compte pour les analyses :

- Acidification (A) (kg.SO₂.eq.) : le potentiel d'acidification est décrit comme la capacité de certaines substances à produire et libérer des ions H⁺, ce qui entraîne une acidification des sols et des eaux en transformant les polluants de l'air en acides,
- Appauvrissement de la couche d'ozone (OD) (kg.CFC-11.eq.) : le potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone est représenté par une valeur relative qui indique le potentiel d'une substance à détruire l'ozone gazeux par rapport au potentiel du chlorofluorocarbène-11 auquel est attribuée une valeur de référence de 1, ce qui entraîne un état stable d'appauvrissement total de la couche d'ozone,
- Eutrophisation (E) (kg.PO₄.eq.) : c'est un enrichissement en nutriments d'un milieu aquatique ou terrestre. Toutes les émissions d'azote et de phosphore dans l'air, l'eau et le sol ainsi que celles de matière organique sont incluses,
- Formation photochimique d'ozone (POF) (kg éthylène eq.) : le rayonnement solaire produit des produits de réaction agressifs, comme l'ozone, en présence d'oxydes d'azote et d'hydrocarbures,
- Changement climatique (CC) (kg.CO₂.eq.) : le potentiel de réchauffement climatique est une mesure relative de la quantité de chaleur qu'un gaz à effet de serre emprisonné dans l'atmosphère,
- Utilisation des ressources fossiles (RUF) (MJ) et Utilisation des ressources, minéraux et métaux (RUM) (kg.Sb.eq.) : ils décrivent la réduction de la quantité globale de matières premières non renouvelables et sont déterminés pour chacun. Extraction de minéraux et de combustibles fossiles en fonction des réserves restantes et du taux d'extraction.

2. Analyse de cycle de vie des liants

Le **Tableau 6-4** présente les valeurs d'impact calculées pour chaque catégorie liée à la production de 1 m³ de liants comparés dans cette étude. La **Figure 6-4** montre la comparaison des valeurs en termes relatifs pour chaque catégorie d'impact.

Tableau 6-4 : Résultats pour chaque catégorie d'impact

Catégorie d'impact	Unité	OPC	GSB	GSB_MK	GSB_GGBFS
Acidification (A)	kg.SO ₂ .eq.	1,219	1,064	1,076	1,088
Appauvrissement de la couche d'ozone (OD)	kg.CFC-11.eq.	1,83E-05	7,48E-05	7,64E-05	7,58E-05
Eutrophisation (E)	kg.PO ₄ .eq.	0,286	0,436	0,431	0,435
Formation d'ozone photochimique (POF)	kg C ₂ H ₄ .eq.	0,0466	0,0458	0,0466	0,0471
Réchauffement climatique (CC)	kg.CO ₂ .eq.	530,51	180,06	191,88	187,88
Utilisation des ressources, fossiles (RUM)	MJ	14184,82	2180,72	2387,01	2202,15
Utilisation des ressources, minéraux et métaux (RUM)	kg.Sb.eq.	1,21E-02	1,27E-03	1,26E-03	9,60E-03

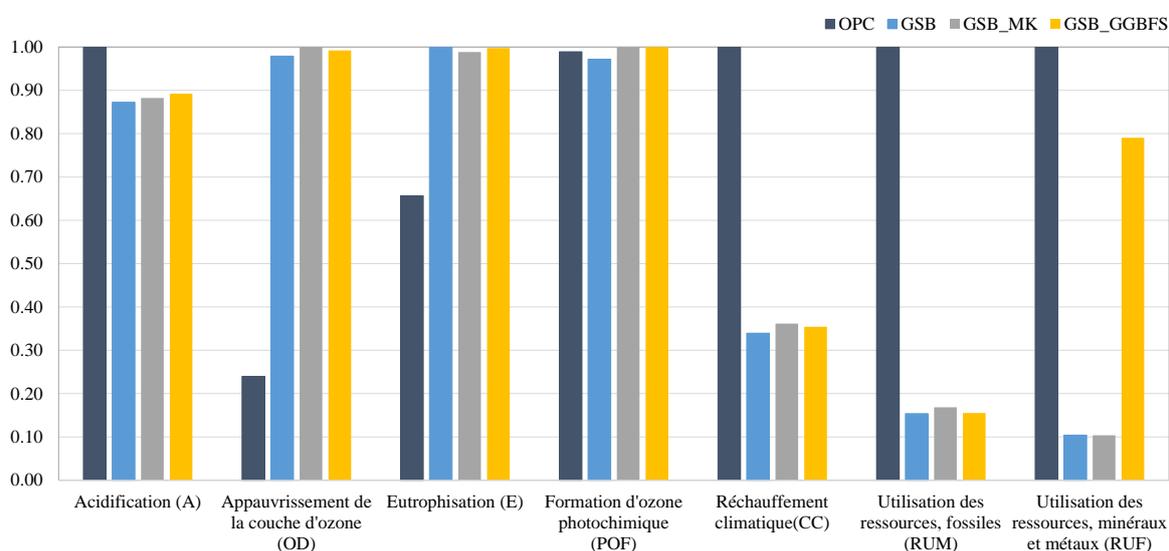


Figure 6-4 : Impacts globaux des liants pour chaque catégorie

D'après les résultats, des différences importantes peuvent être observées pour les catégories d'impact CC, RUF et RUM. Tout d'abord, si l'on s'intéresse à l'impact CC, qui représente les émissions de CO₂ émis pour 1 m³ de mortier produit, on constate une forte diminution pour les solutions géopolymérisées. L'OPC émet 530,5 kg·CO₂ eq. contre 180,1 kg·CO₂.eq, 191,9 kg·CO₂.eq. et 187,9 kg·CO₂.eq pour GSB, GSB_MK et GSB_GGBFS respectivement, ce qui représente une diminution des émissions de 66%, 64% et 65%. GSB_MK et GSB_GGBFS émettent plus d'émissions que GSB en raison de deux facteurs : la production de MK qui nécessite une calcination à 750°C pendant 5 heures et un transport supplémentaire pour le GGBFS. Komkova et al. [234] ont signalé un gain similaire en comparant des bétons géopolymères à base de métakaolin avec du béton OPC. Les catégories d'impact RUF et RUM présentent également un gain important lors de l'utilisation d'alcalis au lieu du ciment pour le traitement des sédiments. Une diminution similaire d'environ 84 % est obtenue dans les catégories RUF en comparant l'OPC avec les mortiers à base de géopolymère.

Concernant les catégories RUM, les GSB et GSB_MK ont des émissions de kg.Sb.eq jusqu'à 90% inférieures à celles de l'OPC. GSB_GGBFS diffère avec un gain de 21%. Même si le GGBFS est considéré comme un coproduit des industries sidérurgiques, sa production nécessite néanmoins l'utilisation de matières premières minérales comme le minerai de fer qui sont injectées dans le haut fourneau pour produire de la fonte et donc du GGBFS. Les pénuries de ressources minérales et fossiles pour l'OPC sont liées à la consommation de matières premières pour la production de clinker et à la nécessité de brûler du combustible [235].

Même si les scores sont donc avantageux pour les mortiers géopolymères, deux impacts environnementaux présentent une tendance différente dans les résultats. Les différences les plus significatives sont observées pour les catégories OD et E. GSB, GSB_MK et GSB_GGBFS ($7,48E^{-05}$; $7,64E^{-05}$; $7,58E^{-05}$) ont un potentiel d'épuisement 4 fois supérieur à l'OPC ($1,83E^{-05}$), pour la catégorie OD, et 2 fois supérieures à l'OPC, pour la catégorie E. Les scores élevés en OD sont souvent liés à la production d'hydroxyde de sodium qui, par le processus d'électrolyse, à l'aide d'une cellule à diaphragme, émet une certaine quantité de tétrachlorométhane (CCl_4) dans l'atmosphère, ce qui a un impact direct sur la couche d'ozone [236]. Néanmoins, en raison de la faible quantité de NaOH utilisée dans les formulations (2%), il est très probable qu'un autre composant soit responsable de ces émissions élevées.

L'analyse d'impact global des mortiers a montré des conclusions similaires à celles de la littérature existante puisque GSB, GSB_MK et GSB_GGBFS ont montré des performances bien inférieures pour la plupart des catégories considérées. Cependant, ces résultats ont également mis en évidence le fait que la production de géopolymères a un impact environnemental plus élevé concernant les catégories E et OD. Afin d'identifier les points d'amélioration pour réduire davantage l'impact global des mortiers à base de géopolymères, une analyse de contribution a été réalisée dans la section suivante.

Dans le but de visualiser l'impact de chaque étape du cycle de vie sur les valeurs mesurées, une analyse des contributions a été réalisée. La **Figure 6-5** détaille le taux d'apport des étapes : fabrication et extraction des matériaux, transport et énergie nécessaires au malaxage pour 1 m^3 de liant. On constate qu'une grande partie des impacts est liée à l'extraction et à la production des matériaux nécessaires à la fabrication des mortiers. Pour le mortier OPC, la production de matériaux représente en moyenne 91% des impacts totaux pour chaque catégorie. Le transport a très peu d'impact puisque les fournisseurs de ciment et de sédiments sont proches de l'usine de fabrication. Pour les mortiers GSB, GSB_MK et GSB_GGBFS, les matériaux représentent l'essentiel des valeurs d'impact avec une contribution moyenne de 89 %, tandis que le transport a une part légèrement plus importante, variant entre 10 et 11 % du total des impacts. Malgré les longues distances liées à l'importation des réactifs alcalins, les faibles quantités utilisées en formulation permettent de limiter l'impact du transport.

L'analyse des contributions par étape du cycle de vie montre, pour les trois formulations, la contribution des matériaux aux calculs d'analyse du cycle de vie.

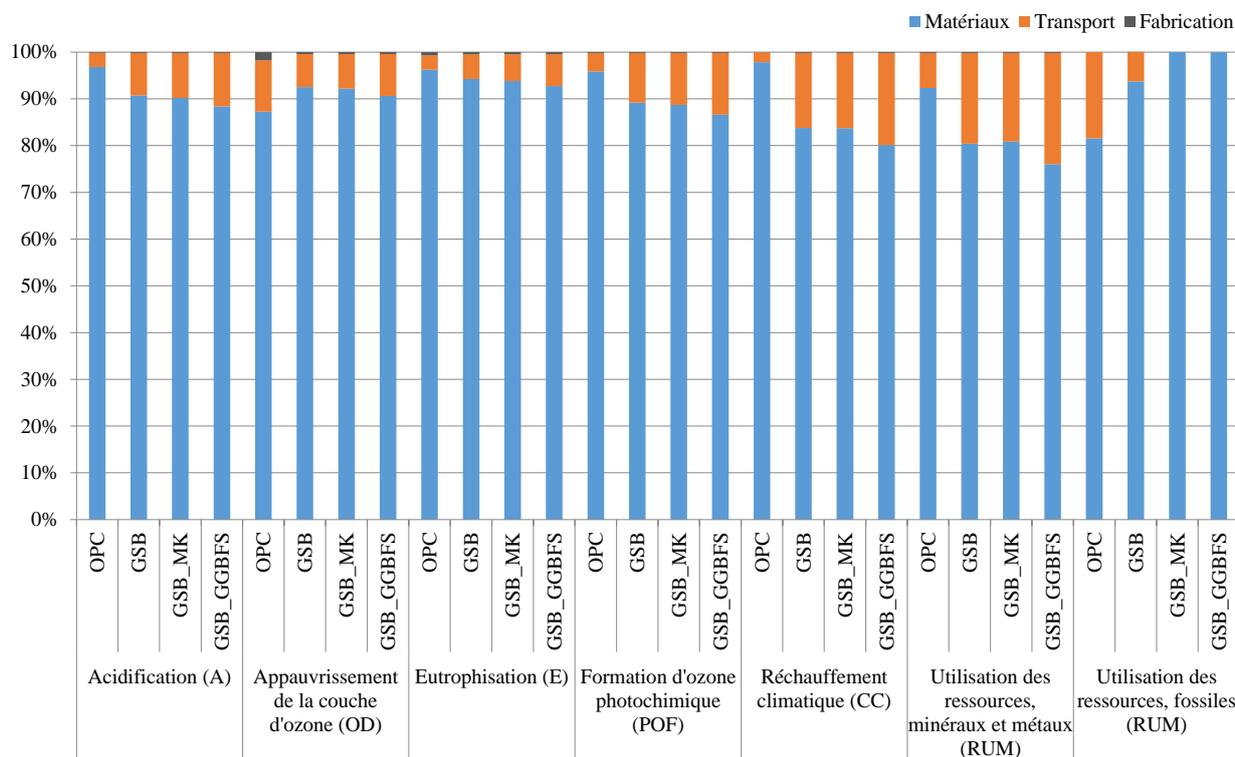


Figure 6-5 : Contribution de chaque phase sur les impacts totaux pour les mortiers étudiés

Comme identifié lors de l'analyse précédente, les matériaux constituent la principale source d'émissions des mortiers développés. La Figure 6-6 montre la contribution de chaque matériau aux résultats d'impact des mortiers étudiés.

Pour OPC, il est évident que le ciment est la matière première ayant le plus grand impact environnemental, générant entre 74 et 97 % des impacts totaux. Le maximum de 97% est atteint pour la catégorie CC et s'explique par l'utilisation de températures élevées (1450°C) nécessaires au processus de clinkérisation qui libèrent de grandes quantités de CO₂ dans l'atmosphère en raison de la décomposition chimique du calcaire au cours du processus [31]. Pour la catégorie RUM, les sédiments contribuent à 25 % des émissions.

Pour le GSB, le silicate apparaît clairement comme le contributeur le plus important, sa contribution allant de 73% pour la catégorie E à 81% pour la catégorie RUF avec une contribution moyenne globale de 82%. NaOH représente 7 à 21 % des émissions. L'analyse globale des impacts a montré des résultats très élevés pour les catégories OD et E, ce qui s'explique par la production d'hydroxyde de sodium (NaOH). L'analyse par contribution montre que, pour la catégorie OD, NaOH est responsable de 16% des valeurs contre 81% pour les silicates. On pourrait en conclure que le silicate est donc responsable du score OD élevé. Il faut cependant tenir compte du fait que l'hydroxyde

de sodium est l'une des principales matières premières, avec le sable de silice, dans la fabrication du silicate de sodium et représente 36 % du poids de la solution de silicate [237]. Cela signifie qu'indirectement, grâce à l'utilisation du silicate de sodium, l'hydroxyde de sodium pourrait également être le principal contributeur aux résultats de l'analyse du cycle de vie.

Les mêmes conclusions peuvent être tirées pour le GSB_MK où l'ajout de MK ne contribue que de 0,35% à 10%, ce qui représente une contribution moyenne de 3,5% des émissions totales par rapport à la moyenne de 80% du silicate et de la moyenne de 10% de l'hydroxyde de sodium. L'utilisation de GGBFS est moins nocive que celle de MK pour presque tous les facteurs d'impact. En considérant uniquement la contribution matérielle, GGBFS semble avoir un impact inférieur à celui de MK, mais sa distance de transport plus élevée conduit finalement à des résultats plus élevés. Il convient également de noter que l'utilisation du GGBFS peut impliquer des scores RUM élevés concernant sa production issue de l'industrie sidérurgique.

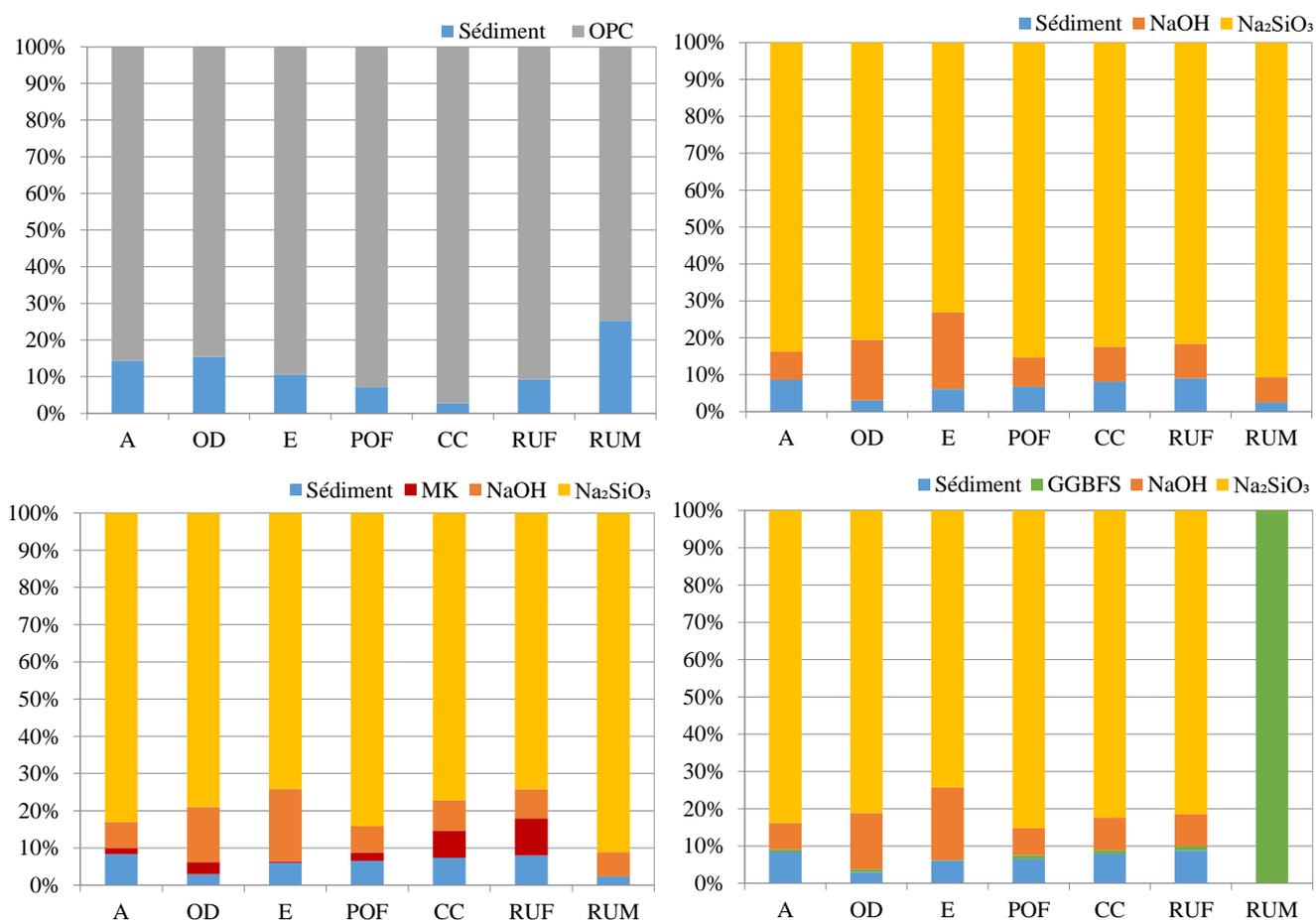


Figure 6-6 : Apport matériaux pour chaque mortier étudié : OPC (a), GSB (b), GSB_MK (c) et GSB_GGBFS (d)

L'impact des mortiers géopolymères est donc principalement dû à l'utilisation de réactifs et principalement de silicate, ce qui est un résultat courant dans la littérature. La production de silicate de sodium nécessite une consommation d'énergie élevée en termes d'électricité et d'énergie thermique et

génère d'importantes émissions dans l'air, l'eau et la production de déchets solides. L'impact des réactifs dans ce type de matériau a également été rapporté par d'autres auteurs. Robayo-Salazar et al. [31] mentionnent la nécessité de trouver des alternatives au NaOH et au Na_2SiO_3 avec d'autres, réactifs, solides comme le sulfate de sodium (Na_2SO_4), le carbonate de sodium (Na_2CO_3) ou en utilisant uniquement du NaOH pour réduire l'impact des réactifs. D'autres auteurs ont proposé l'utilisation de sources alternatives de silice (cendres de balle de riz, déchets de verre, fumé de silice) pour remplacer le silicate de sodium. Passuello et al. [238] ont montré que l'utilisation de cendres de balle de riz comme alternative au silicate de sodium peut réduire les impacts environnementaux des géopolymères de plus de 60 % dans 6 des 9 catégories évaluées, concluant que ce coproduit pourrait devenir une alternative favorable dans les régions où il est disponible localement. Néanmoins, une diminution de la résistance mécanique est observée avec l'utilisation de réactifs alternatifs. Bien que l'utilisation de silicate ait été limitée dans cette étude, la quantité de réactifs alcalins a été ajustée en fonction de la réactivité des sédiments pour atteindre un niveau de performance attendu. L'utilisation d'un précurseur plus réactif pourrait également limiter l'utilisation du silicate.

La modélisation d'un mortier conçu en laboratoire à l'échelle industrielle permet d'observer dans un cas réel l'impact d'une fabrication à grande échelle. Il permet de prendre en compte l'impact du transport dans les résultats finaux. En moyenne, le transport contribue à hauteur de 11 % aux résultats globaux de l'impact. Mais en regardant plus précisément chaque mortier, le transport ne contribue qu'à hauteur de 5% à l'impact CC pour l'OPC, contre 16%, 17% et 20% pour GSB, GSB_MK et GSB_GGBFS. L'importation des réactifs alcalins contribue à cet écart d'impact. Comme le souligne Davidovits [239], ce résultat est logique. Il est évident que la fabrication de mortiers à partir de ciment est moins émettrice en termes de transport puisque l'industrie cimentière est implantée en France depuis plusieurs décennies, avec aujourd'hui des centaines de cimenteries et de terminaux de transport qui impliquent un approvisionnement de proximité aisé en France. Dans un souci de comparaison et en prévision des forces du marché, le nouvel impact des mortiers géopolymériques doit être calculé en supposant des fournisseurs proches. La **Figure 6-7** montre la comparaison entre les solutions géopolymères avec des distances de transport calculées ci-dessus et entre les solutions pour lesquelles les distances sont supposées aussi proches pour les fournisseurs de ciment que pour les réactifs.

Il est logique d'observer une diminution des impacts lorsque les distances de transport sont réduites. Les réductions les plus importantes sont observées pour l'impact CC et correspondent à 16% pour GSB et GSB_MK. Pour l'impact RUF, la réduction est de 19% pour le GSB et le GSB_MK. Les réductions les plus faibles sont observées pour E, 5% pour les GSB et GSB_MK, OD, 7% pour les GSB et GSB_MK et RUM, 6%. Considérer un transport inférieur diminue les impacts A et POF de 10%.

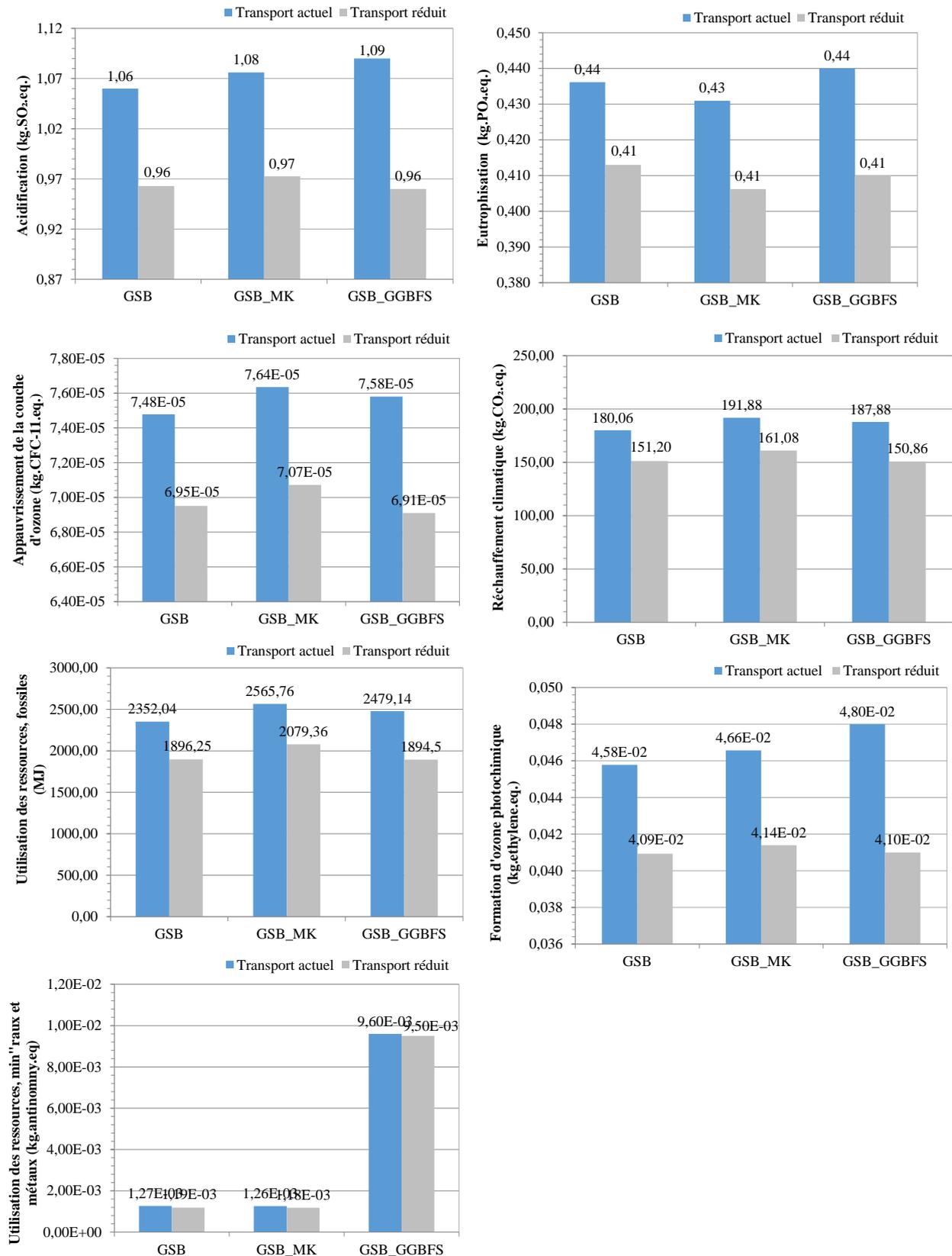


Figure 6-7 : Comparaison des scénarios avec la distance de transport réelle et la distance de transport prévisionnelle

Cette section traite des résultats obtenus pour la catégorie CC uniquement, afin de donner des références et une comparaison avec les résultats antérieurs dans la littérature.

La **Figure 6-8** présente plus en détail les résultats obtenus pour l'impact CC avec un détail des apports de chaque procédé pour chaque formulation. L'OPC a un facteur d'impact de 530,51 kg·CO₂.eq dont la grande majorité est représentée par le ciment qui émet 504,95 kg·CO₂.eq par m³ de mortier produit. Comme évoqué précédemment, la part du transport et de l'extraction des sédiments est moins importante puisqu'ils sont responsables respectivement de 10,99 kg·CO₂.eq (4,83%) et 14,19 kg·CO₂.eq (6,24%).

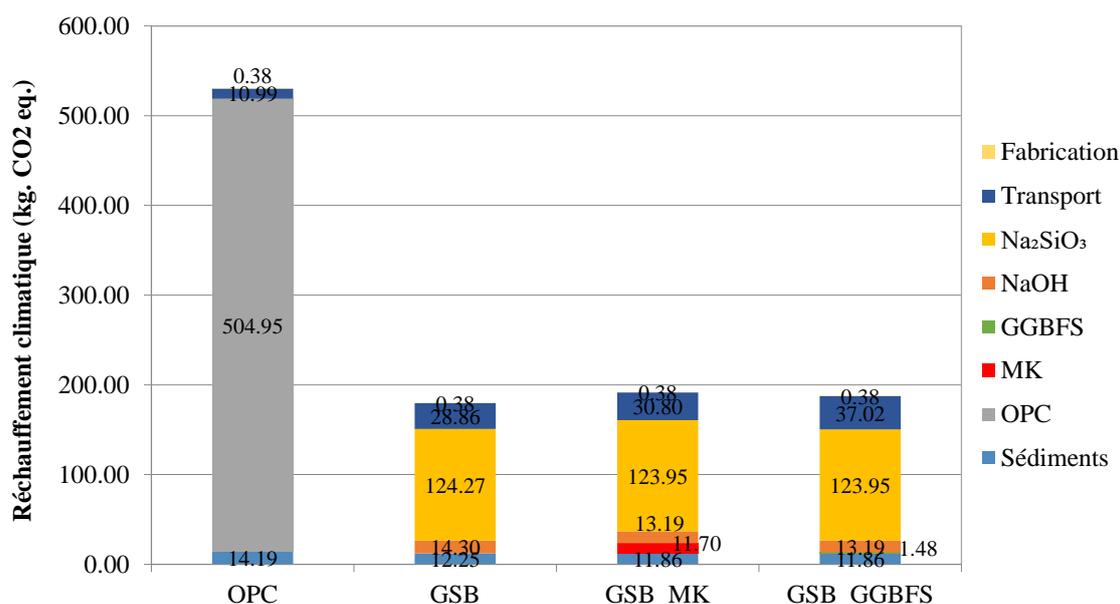


Figure 6-8 : Contribution de chaque procédé sur le changement climatique pour les mortiers étudiés

Pour les mortiers à base de réactifs alcalins, le silicate représente la plus grande source de kg·CO₂.eq. Le GSB émet 180,062 kg·CO₂.eq, 124,27 kg·CO₂.eq émis par le silicate, 28,86 kg·CO₂.eq par transport, 14,30 kg·CO₂.eq par NaOH et 12,25 kg·CO₂.eq par extraction des sédiments. La somme des taux de contribution des deux alcalis représente un total de 138,57 kg·CO₂.eq par mètre cube de mortier et représente ainsi 77 % des émissions totales. Un résultat similaire a été trouvé dans l'étude de Fernando et al. [240], où les réactifs alcalins ont contribué à 74 % des émissions totales de CC. L'analyse de sensibilité est ici pertinente puisque la part du transport n'est pas négligeable. D'un autre côté, le facteur le plus important sur lequel des études ultérieures devront se concentrer afin de diminuer l'impact global des géopolymères est le silicate. Ces résultats concordent avec ceux rapportés dans la littérature [238], [241], qui indiquent que des réductions des impacts sur le cycle de vie des géopolymères peuvent être obtenues par la substitution du verre soluble commercial par une alternative au silicate de sodium. Selon l'étude proposée par Habert et Ouellet-Plamondon [241] dans la plupart des systèmes analysés, il a été constaté que la solution de silicate de sodium est le matériau ayant le plus grand impact, produisant des quantités considérables de CO₂.

Les mêmes observations s'appliquent au GSB_MK où l'ajout de MK augmente l'impact carbone de 11,82 kg-CO₂.eq. L'utilisation du GGBFS pourrait être une meilleure alternative au MK car sa contribution ne conduit qu'à 1,48% kg-CO₂.eq par rapport au GSB, cependant, une distance de transport importante conduit à des résultats plus élevés que le GSB_MK. Les résistances mécaniques étaient également plus élevées pour GSB_MK pour quasiment le même résultat CC.

Afin de situer les résultats obtenus dans cette étude, la **Figure 6-9** présente les résultats de l'impact Réchauffement Climatique (CC) (kg-CO₂.eq.) des applications des géopolymères trouvées dans la littérature.

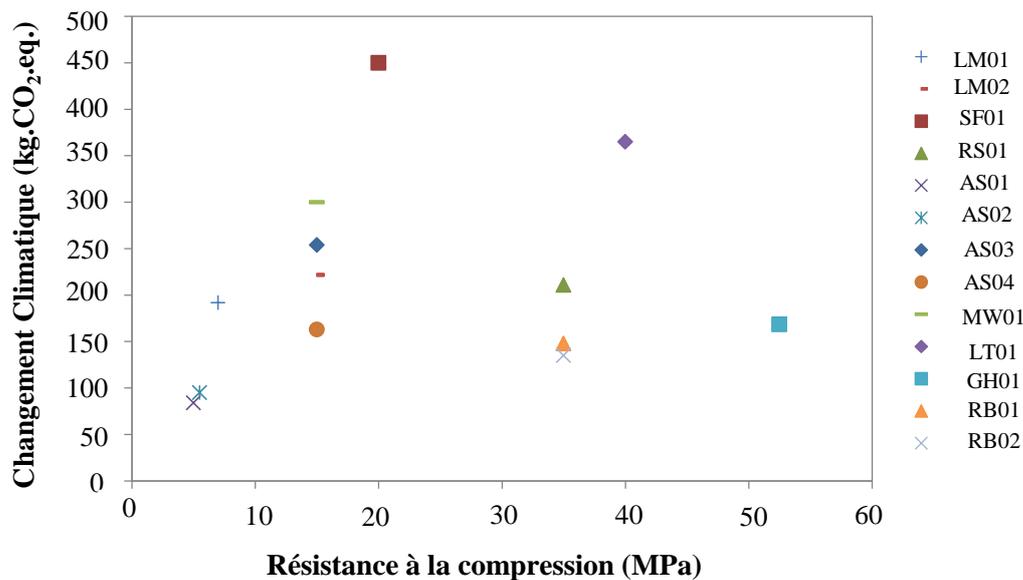


Figure 6-9 : Comparaison de la résistance à la compression concernant l'impact du changement climatique pour différentes études. La légende correspond aux initiales des auteurs : LM, SF [240], RS [31], AS [36], MW [242], LT [37], GH [241] et RB [243]

Comme le proposent Salas et al. (AS01, AS02 et AS03) [36], une étude comparative mettant en avant la résistance mécanique à la compression en fonction des résultats d'émission de CO₂ a permis d'obtenir une référence pour la comparaison. On peut constater que les résultats sont du même ordre que ceux trouvés par Salas et al. [36] où les fournisseurs étaient supposés être locaux. Malgré le choix d'une comparaison kg-CO₂.eq./MPa, il est complexe de comparer les résultats puisque certaines études ne prennent en compte que l'extraction des matières premières pour l'ACV [242]. En effet, les résultats d'ACV issus d'applications utilisées et développées dans des situations réelles à grande échelle font encore défaut. Robayo-Salazar et al. [31], Bajpai et al. [32] et Habert et Ouellet-Plamondon [241] ont obtenu des mortiers avec un impact plus faible et une meilleure résistance que les mortiers présentés dans cette étude. Cette différence s'explique par l'utilisation de précurseurs plus réactifs à la géopolymérisation et nécessitant moins d'ajouts de silicates (pouzzolane volcanique naturelle et GGBFS [31], CV et GGBFS [241] et CV et fumée de silice [32]). En effet, les sédiments utilisés dans cette étude ont de faibles teneurs en SiO₂ par rapport aux autres précurseurs connus, ce qui implique

des choix de formulation différents. Afin de réduire l'impact environnemental du GSB et du GSB_MK, il pourrait être envisagé de cibler des applications nécessitant des résistances mécaniques différentes et pour lesquelles l'ajout de silicate pourrait être limité. Le développement de coulis pour remplissage routier ou sous-couche pourrait être intéressant car ce sont des applications qui nécessitent une faible résistance mécanique (< 5 MPa). La différence entre les résultats tient également à la prise en compte de la distance locale [31], [242] ou à la non-inclusion des transports [32], mais aussi aux recours à des procédés plus écologiques comme la production de soude avec du sel solaire et un mix électrique avec une part d'hydroélectricité [36].

L'utilisation de sédiments de dragage non traités pour la fabrication de liant géopolymère a été présentée comme un point d'entrée possible pour le développement d'un futur liant alternatif au ciment. Compte tenu de ce qui précède, l'ACV a permis de conclure sur les impacts environnementaux d'un tel liant. Cependant, en raison du manque de données disponibles sur le processus de production du géopolymère, la transposition de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle est incomplète du fait de l'exclusion de la partie utilisation, maintenance et recyclage du cycle de vie du liant. Bien que les résultats aient clarifié le processus de laboratoire d'un point de vue environnemental, ils ne donnent que des indications limitées sur l'impact environnemental possible de ce même matériau ou processus lors de la production industrielle [244]. D'autres considérations doivent être prises en compte afin que des références puissent être établies dans l'intérêt des parties prenantes. Comme le soulignent La Scalia et al. [245], les résultats d'ACV à l'échelle du laboratoire pour les géopolymères ont souvent un impact plus élevé par rapport aux matériaux disponibles dans le commerce car les effets d'échelle pourraient entraîner des efficacités énergétiques, des avantages économiques et des avantages environnementaux. Dans son étude, un processus de production à grande échelle industrielle de mortiers géopolymères utilisant des déchets a été proposé. Les résultats ont montré que, contrairement à l'OPC, un mortier géopolymère à base de déchets pourrait conduire à des économies d'énergie dans la construction grâce à une production d'énergie grise de 645 MJ/tonne pour le géopolymère, contre 3 765 MJ/tonne pour l'OPC [246]. Cependant, la gestion des eaux de gâchage ou tout rejet pouvant survenir au cours du procédé n'a pas été évalué.

3. Analyse de sensibilité

Une analyse de sensibilité déterministe a été réalisée afin de juger de la robustesse des résultats et de leur sensibilité aux hypothèses initiales retenues. L'objectif est de définir les valeurs limites de l'étude afin de pouvoir étudier la sensibilité des résultats liés aux paramètres d'entrée. Parmi les hypothèses définies dans l'étude, sont considérées les distances de transport et l'extraction des sédiments. Pour Davidovits [239], il est difficile de comparer l'industrie cimentière, implantée en France depuis plusieurs années déjà avec des centaines de cimenteries ce qui implique un approvisionnement de proximité aisé en France, avec l'importation de réactif alcalin. Dans un souci de comparaison et en prévision des forces du marché, les nouveaux impacts des mortiers géopolymères doivent être calculés en supposant des fournisseurs proches. Concernant les sédiments, on peut supposer que, les sédiments étant considérés comme des déchets et parce que leur extraction est liée aux activités portuaires, la prise en compte de ce processus peut être négligée dans l'analyse de sensibilité. Le **Tableau 6-5** et la **Figure 6-10** présentent les résultats pour les catégories d'impact de l'OPC et du GSB lorsque les distances de transport du GSB sont considérées comme similaires à celles du ciment et lorsque l'extraction des sédiments n'est pas prise en compte pour les deux mélanges.

Tableau 6-5 : Résultats pour chaque catégorie d'impact après analyse de sensibilité

Catégorie d'impact	Unité	OPC	GSB	GSB_MK	GSB_GGBFS
Acidification (A)	kg.SO ₂ .eq.	1,123	0,884	0,892	0,883
Appauvrissement de la couche d'ozone (OD)	kg.CFC-11.eq.	8,20E-06	6,74E-05	6,87E-05	6,70E-05
Eutrophisation (E)	kg.PO ₄ .eq.	0,286	0,387797884	0,381817697	0,381
Formation d'ozone photochimique (POF)	kg C ₂ H ₄ .eq.	0,04	0,04	0,04	0,04
Réchauffement climatique (CC)	kg.CO ₂ .eq.	516,31	138,95	149,22	176,02
Utilisation des ressources, fossiles (RUM)	MJ	13986,28	1724,92	1913,45	2036,24
Utilisation des ressources, minéraux et métaux (RUM)	kg.Sb.eq.	1,21E-02	1,16E-03	1,15E-03	9,58E-03

Concernant l'analyse de sensibilité ci-dessus, les résultats obtenus montrent qu'il existe une forte dépendance entre le score final de la catégorie d'impact et le choix subjectif des paramètres d'entrée. On peut estimer que pour les OPC, CC est la catégorie la moins sensible avec une plage de variation de 3% par rapport à la valeur de référence de 530,51 kg.CO₂.eq, suivi de A qui peut varier de 7% par rapport à une valeur initiale de 1,219 kg.SO₂.eq. E présente la valeur de plage la plus élevée puisqu'une variation de 11 % a été observée. Quant aux mortiers géopolymérisés, les résultats montrent que E se caractérise par une faible variation (11 à 12 %) suivie d'OD (10 % à 11 %). Cependant, l'analyse de sensibilité a augmenté la différence de kg·CO₂.eq. entre l'OPC et les alcalis. La réduction du transport et le bénéfice de la récupération des sédiments ont conduit à un gain environnemental pour le CC pour GSB, GSB_MK et GSB_GGBFS de respectivement 26%, 20% et 8%. Ainsi, les sédiments à base de géopolymères pourraient entraîner une diminution de 76 % kg.CO₂.eq. par rapport à l'OPC. Pour le RUF et le RUM, des gains similaires ont été observés. Une

sensibilité élevée a également été observée pour les impacts A et POF avec une variation moyenne de 21 % et 27 %.

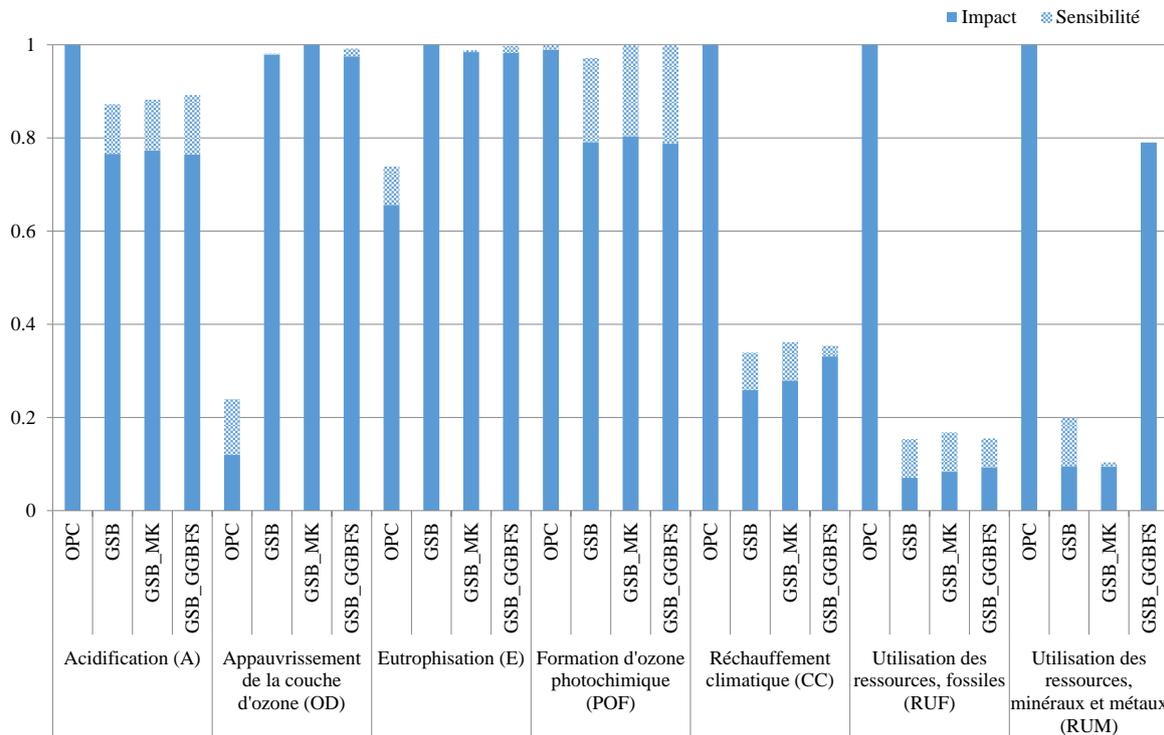


Figure 6-10 : Sensibilité associée à la prise en compte du transport et des sédiments pour chaque catégorie d'impact

Les tendances globales restent inchangées. L'impact des mortiers à base de réactif alcalins ne s'explique pas par le transport lourd ou l'extraction de sédiments, mais par l'utilisation de réactifs alcalins tels que le silicate et l'hydroxyde de sodium, qui sont les principaux contributeurs aux valeurs calculées dans cette étude.

Afin d'observer la sensibilité des émissions pour les différentes catégories d'impact du **Tableau 6-5**, trois scénarios, y_{sci} , sont considérés. Seule la sensibilité d'OPC et de GSB a été étudiée. La sensibilité mesurée pour GSB pouvant être appliquée à GSB_MK et GSB_GGBFS ayant un seul paramètre fixe (la quantité de MK ou de GGBFS). La méthode CML-IA est définie par chaque flux élémentaire multiplié par son facteur de caractérisation correspondant. Chaque scénario est donc défini comme suivant :

$$y_{sci} = \sum_1^k F_j \cdot X_j$$

Où F_j est le facteur d'émission (défini dans la base de données EcoInvent 3.2) pour chaque paramètre d'entrée X_j , qui sont indiqués pour le liant OPC comme suit :

- X_{OPC1} : quantité de ciment (kg)
- X_{OPC2} : quantité d'électricité (kWh)

- X_{OPC3} : quantité d'excavation (m^3)
- X_{OPC4} : quantité de sédiments mis à terre dans les bassins de décantation (kg)
- X_{OPC5} : quantité de sédiments extraits des bassins de décantation (kg)
- X_{OPC6} : transport, fret, voies navigables intérieures, barges (t.km)
- X_{OPC7} : transport, fret, camion 16-32 tonnes (t.km)
- X_{OPC8} : transport, fret, camion 3,5-7,5 tonnes (t.km)

Et pour le liant GSB :

- X_{GSB1} : quantité d'électricité (kWh)
- X_{GSB2} : quantité d'excavation (m^3)
- X_{GSB3} : quantité de sédiments mis à terre dans les bassins de décantation (kg)
- X_{GSB4} : quantité de sédiments extraits des bassins de décantation (kg)
- X_{GSB5} : quantité de NaOH (kg)
- X_{GSB6} : quantité de Na_2SiO_3 (kg)
- X_{GSB7} : transport, fret, voies navigables intérieures, barges (t.km)
- X_{GSB8} : transport, fret, camion 16-32 tonnes (t.km)
- X_{GSB9} : transport, fret, camion 3,5-7,5 tonnes (t.km)

Les trois scénarios y_{sci} sont définis comme suit :

- y_{sc1} : ce scénario est considéré comme le scénario de référence avec tous les paramètres d'entrée où la distance actuelle par rapport aux fournisseurs de matières premières pour les activateurs (**Tableau 6-2**) est prise en compte,
- y_{sc2} : ce scénario est similaire à y_{sc1} pour le liant OPC mais pour GSB nous considérons un marché de fournisseurs de matières premières localisé dans la région, l'impact du transport (X_{GSB8}) étant donc minime,
- y_{sc3} : ce scénario considère que l'extraction de sédiments est une action nécessaire à l'entretien des cours d'eau et n'est donc pas une source d'émission allouée à la production des liants à partir des sédiments dragués (X_{OPC5} et X_{OPC6} pour OPC et X_{GSB4} et X_{GSB7} pour GSB ne sont donc pas pris en compte dans l'équation).

Pour les paramètres d'entrée suivants, X_j , une plage d'incertitude a été identifiée qui nous a permis de les définir comme des variables aléatoires : X_{OPC5} , X_{OPC6} , X_{OPC7} , X_{GSB4} , X_{GSB7} et X_{GSB8} . En effet, grâce à la méthode Monte-Carlo, nous effectuons une analyse de sensibilité probabiliste pour mesurer leur impact sur le calcul des différents scénarios définis ci-dessus. Après avoir identifié trois valeurs caractérisant l'incertitude : une valeur minimale, une valeur la plus probable et une valeur maximale, comme le montre le **Tableau 6-6**, nous avons modélisé ces variables avec des distributions de probabilité bêta. Par exemple, la **Figure 6-11** montre les distributions de probabilité pour les variables

X_{OPC5} et X_{OPC6} en considérant un coefficient de variation (rapport entre l'écart type et la valeur moyenne), $COV = 10\%$. Les valeurs d'intervalle correspondent, pour le transport (t.km), aux distances minimales et maximales que doit parcourir le camion pour transporter les matériaux. Pour X_{OPC5} et X_{GSB4} , le minimum correspond à la non-prise en compte des sédiments dans l'analyse, la valeur la plus probable représente le minimum à draguer pour 1 m^3 de la formulation définie et la valeur maximale correspond à la quantité totale de sédiments dragués par opération.

Tableau 6-6 : Paramètres d'entrée incertains avec leurs intervalles de valeurs

Variable aléatoire	Intervalles de valeur		
	Minimum	Le plus probable	Maximum
X_{OPC5} (kg)	0,00	1319,00	4350,00
X_{OPC6} (t.km)	0,00	98,93	172,60
X_{OPC7} (t.km)	0,12	64,69	83,97
X_{GSB4} (kg)	0,00	1138,18	4350,00
X_{GSB7} (t.km)	0,00	85,36	149,01
X_{GSB8}^* (t.km)	55,79	169,76	225,79

* cette variable n'est pas aléatoire mais déterministe avec la valeur minimale

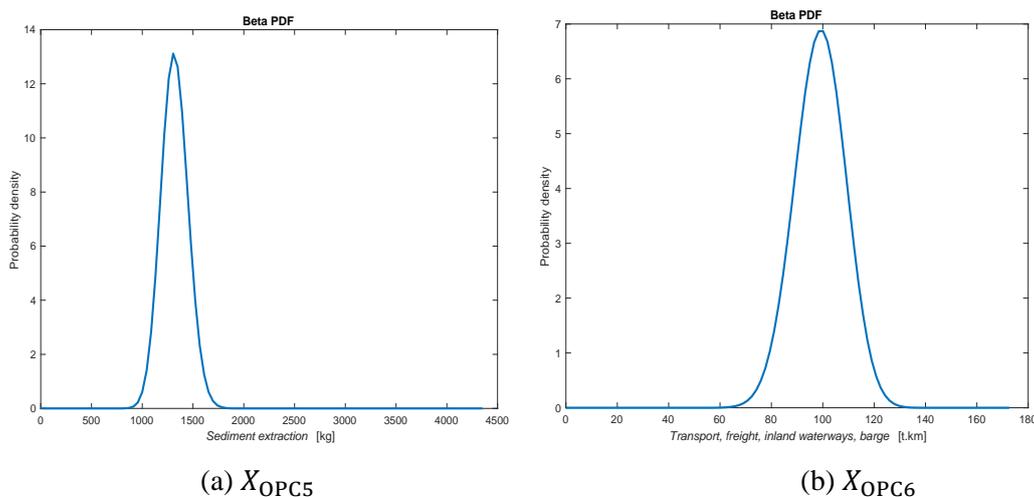


Figure 6-11 : Distributions de probabilité bêta pour les variables X_{OPC5} et X_{OPC6} , $COV = 10\%$

1000 simulations Monte-Carlo ont été réalisées pour évaluer la sensibilité de chaque scénario, à l'aide du modèle de l'équation, pour chaque liant et pour les différentes catégories d'impact. Une incertitude de $\pm 5\%$ a été supposée pour le facteur d'émission, F_j . Une distribution de probabilité uniforme a été utilisée pour modéliser cette incertitude. Le **Tableau 6-7** (pour un $COV = 30\%$) présente les résultats globaux obtenus, où μ et σ sont respectivement les valeurs moyennes et l'écart type, et les valeurs entre crochets correspondent à l'intervalle de confiance à 95 %.

Tableau 6-7 : Résultats de l'analyse de sensibilité pour chaque catégorie d'impact, COV = 10%

Catégorie d'impact	OPC			GSB		
	Y _{sc1}	Y _{sc2}	Y _{sc3}	Y _{sc1}	Y _{sc2}	Y _{sc3}
A (kg.SO ₂ .eq.)	$\mu = 1,219$	$\mu = 1,220$	$\mu = 1,163$	$\mu = 1,063$	$\mu = 0,999$	$\mu = 1,015$
	$\sigma = 0,016$	$\sigma = 0,017$	$\sigma = 0,011$	$\sigma = 0,032$	$\sigma = 0,011$	$\sigma = 0,029$
	[1,186; 1,248]	[1,183; 1,248]	[1,136; 1,174]	[0,999; 1,108]	[0,978; 1,020]	[0,954; 1,048]
OD (kg.CFC-11.eq.)	$\mu = 1,83E-05$	$\mu = 1,83E-05$	$\mu = 1,69E-05$	$\mu = 7,48E-05$	$\mu = 7,12E-05$	$\mu = 7,35E-05$
	$\sigma = 2,26E-07$	$\sigma = 2,38E-07$	$\sigma = 2,08E-07$	$\sigma = 1,60E-06$	$\sigma = 2,62E-07$	$\sigma = 1,59E-06$
	[1,78E-05; 1,87E-05]	[1,78E-05; 1,87E-05]	[1,64E-05; 1,72E-05]	[7,15E-05; 7,68E-05]	[7,07E-05; 7,18E-05]	[7,02E-05; 7,53E-05]
E (kg.PO ₄ .eq.)	$\mu = 0,286$	$\mu = 0,286$	$\mu = 0,266$	$\mu = 0,436$	$\mu = 0,420$	$\mu = 0,419$
	$\sigma = 0,005$	$\sigma = 0,005$	$\sigma = 0,003$	$\sigma = 0,008$	$\sigma = 0,004$	$\sigma = 0,007$
	[0,276; 0,295]	[0,276; 0,296]	[0,260; 0,269]	[0,420; 0,449]	[0,413; 0,428]	[0,405; 0,427]
POF (kg.C ₂ H ₄ .eq.)	$\mu = 0,0465$	$\mu = 0,0465$	$\mu = 0,0449$	$\mu = 0,0465$	$\mu = 0,0465$	$\mu = 0,0449$
	$\sigma = 0,0006$	$\sigma = 0,0007$	$\sigma = 0,0005$	$\sigma = 0,0006$	$\sigma = 0,0007$	$\sigma = 0,0005$
	[0,0451; 0,0475]	[0,0451; 0,0476]	[0,0436; 0,0455]	[0,0451; 0,0475]	[0,0451; 0,0476]	[0,0436; 0,0455]
CC (kg.CO ₂ .eq.)	$\mu = 530,762$	$\mu = 530,415$	$\mu = 522,171$	$\mu = 180,152$	$\mu = 160,559$	$\mu = 173,323$
	$\sigma = 3,862$	$\sigma = 3,607$	$\sigma = 3,254$	$\sigma = 8,757$	$\sigma = 1,529$	$\sigma = 8,611$
	[521,372; 536,363]	[522,526; 536,150]	[514,449; 525,509]	[161,571; 190,987]	[157,601; 163,474]	[155,433; 182,786]
RUF (MJ)	$\mu = 14170,331$	$\mu = 14169,898$	$\mu = 14059,236$	$\mu = 2348,245$	$\mu = 2046,781$	$\mu = 2260,254$
	$\sigma = 55,739$	$\sigma = 54,763$	$\sigma = 52,384$	$\sigma = 139,394$	$\sigma = 21,018$	$\sigma = 136,899$
	[14038,954; 14249,600]	[14037,973; 14250,750]	[13928,224; 14110,205]	[2066,468; 2520,844]	[2005,978; 2087,276]	[1973,456; 2406,912]
RUM (kg.Sb.eq.)	$\mu = 1,21E-02$	$\mu = 1,21E-02$	$\mu = 1,21E-02$	$\mu = 1,26E-03$	$\mu = 1,21E-03$	$\mu = 1,24E-03$
	$\sigma = 1,18E-05$	$\sigma = 1,17E-05$	$\sigma = 9,02E-06$	$\sigma = 2,52E-05$	$\sigma = 6,21E-06$	$\sigma = 2,43E-05$
	[1,21E-02; 1,22E-02]	[1,21E-02; 1,22E-02]	[1,21E-02; 1,21E-02]	[1,21E-03; 1,30E-03]	[1,20E-03; 1,22E-03]	[1,19E-03; 1,27E-03]

En ce qui concerne l'analyse de sensibilité présentée ci-dessus, les résultats obtenus montrent qu'il existe une forte dépendance entre le score final de la catégorie d'impact et le choix subjectif des paramètres d'entrée. Selon la prise en compte ou non des transports et de l'extraction des sédiments,

les impacts des différentes catégories évoluent. De plus, les résultats trouvés par l'analyse de sensibilité du modèle aléatoire sont proches à ceux calculés avec l'approche déterministe lorsque le coefficient de variation est fixé à 30 % ce qui justifie le choix de présenter uniquement, les résultats pour ce coefficient (**Tableau 6-7**).

On peut estimer que pour OPC, l'utilisation en ressource fossile (RUF) est la catégorie la moins sensible avec une plage de variation de -1% à -0,1% par rapport à la valeur de référence de 14184 MJ, suivi de l'utilisation en ressources minérales et métal (RUM) et réchauffement climatique (CC) qui varient respectivement de -0,4% à -0,3% et de -2% à 0%. L'acidification (A) et la formation d'ozone photochimique (POF) présentent des variations similaires allant de -4% à 0%. Les choix de scénario impactent principalement les catégories d'appauvrissement de la couche d'ozone (OD) (-1% à 8%) et eutrophisation (E) (-7% à -1%). Ce sont les deux catégories d'impacts pour lesquels OPC avait un impact inférieur aux solutions GSB. Cela montre leur dépendance aux paramètres liés à la prise en compte ou non des sédiments. Néanmoins, pour tous les impacts, les variations restent faibles allant au minimum de -7% jusqu'à 8%.

Pour GSB, les sensibilités sont du même ordre de grandeur que pour OPC et varient entre -10% et 8%. Les catégories d'impacts les plus sensibles changent malgré tout et les résultats montrent que l'impact d'utilisation en ressource fossile (RUF) se caractérise par la plus forte variation (-6 % à 8 %) suivie du réchauffement climatique (CC) (-10 % à 0 %) et de l'acidification (A) (-6 % à 0 %). Les catégories d'impact les moins impactées sont la formation d'ozone photochimique (POF) (-2% à 2%), l'utilisation en ressource minéraux et métaux (RUM) (-4% à 0%), l'eutrophisation (E) (-4% à 0%) et l'appauvrissement de la couche d'ozone (OD) (-5% à 0%). Dans ce scénario, la considération d'un transport moindre et de proximité similaire à celui du ciment pour les réactifs alcalins, permet de diminuer les valeurs de toutes les catégories d'impact. Néanmoins, cette analyse de sensibilité illustre bien que la variation du paramètre transport ne permet de réduire que faiblement les impacts. Les scores obtenus pour toutes les catégories sont fortement dépendants du choix et de la quantité des matériaux plus que de leurs distances de transport.

Ainsi cette analyse de sensibilité permet de confirmer la faible dépendance des valeurs finales vis-à-vis des distances de transport et de la prise en compte ou non du dragage des sédiments. Le choix des décideurs peut alors rester subjectif quant à ces paramètres. Les facteurs les plus impactant sont les matériaux dont les quantités et les processus sont fixes. Malgré les variations observées dans les résultats finaux de l'analyse du cycle de vie, les conclusions restent les mêmes. Dans les trois scénarios, le GSB présente un impact plus faible sur la majorité des impacts excepté pour les catégories d'appauvrissement de la couche d'ozone (OD) et eutrophisation (E).

4. Étude économique

L'évaluation économique des nouveaux matériaux comme les géopolymères est un facteur clé pour la prise de décision sur les scénarios de gestion et de valorisation des sédiments. Dans cet objectif une analyse économique a été réalisée en prenant uniquement en compte le coût de matières premières obtenues auprès des fournisseurs et de l'étude de Youssef et al. [247]. Le coût de 1 m³ des différents liants a été calculé. Les sédiments ont été considérés avec une valeur marchande nulle afin de correspondre au scénario y_{SC3} présenté précédemment. On suppose que le coût de dragage et de gestion des sédiments est inhérent aux Ports. De plus, les coûts liés au fret routier n'ont pas été pris en compte dans cette première étude afin de comparer uniquement les coûts liés aux matériaux. Etant donné les distances de transport de NaOH et Na₂SiO₃ présentés **Tableau 6-2** et le prix moyen du fret routier (~ 0,10€/km), le coût du fret actuel pour les géopolymères se situerait entre 100€ et 200€ contre 10€ pour le ciment dont les usines sont à proximité du port. Une fois encore ces valeurs ne prennent pas en compte l'évolution du marché actuel vers l'inclusion de ces nouveaux matériaux et on décide donc de ne pas les prendre en compte dans cette étude. Le **Tableau 6-8** présente l'inventaire des coûts recueillis pour l'étude.

Tableau 6-8 : Inventaire des coûts

Processus	Produit	Unité	Coûts	Unités	Référence
Extraction et production des matériaux	Ciment Portland (OPC)	kg	100,0	€/t	Prix fournisseur
	MK	kg	110,0	€/t	Prix fournisseur
	GGBFS	kg	65,0	€/t	Youssef et al. (2020)
	NaOH	kg	470,7	€/t	Youssef et al. (2020)
	Na ₂ SiO ₃	kg	268,2	€/t	Youssef et al. (2020)
	Eau	kg	3,0	€/t	Youssef et al. (2020)
Production des liants	Frêt routier	t.km	0,1	€/km	Prix fournisseur
	Fabrication	kWh	0,1	€/kWh	Youssef et al. (2020)

La **Tableau 6-9** présente les coûts pour 1 m³ des liants de l'étude. Les coûts ont été calculés en multipliant les quantités aux coûts unitaires présentés au **Tableau 6-8**.

En accord avec la littérature, les liants géopolymères formulés sont plus chers au m³ que le liant OPC. L'augmentation des coûts est à hauteur de 33% pour GSB, 63% pour GSB_GGBFS et de 59% pour GSB_MK. Il est évident que les coûts des ciments sont actuellement plus compétitifs que le coût des activateurs. Cependant, une variable essentielle, soulignée par Palomo et al. [248], est le prix du CO₂ dans le devenir d'industries actuelles. La tarification future des émissions de CO₂ en France et en Europe menacerait la survie de certains secteurs industriels notamment liés à la production de ciment.

En France, on estime qu'au total, avec un coût moyen du CO₂ estimé à 250 euros la tonne à l'horizon 2030, le surcoût global pour les entreprises émettrices s'élèverait en France à 58 milliards d'euros [249]. Cela va indiscutablement augmenter les coûts de production du ciment. En outre, dans la mesure où les règles sont fixées par le marché, les fabricants de clinker avec une capacité installée élevée mais pas entièrement utilisée, ont tendance à surproduire pour réduire les coûts de production et éliminer les excédentaires sur les marchés d'exportation. Cette pratique persisterait-elle si le prix de CO₂ devait augmenter considérablement et si une alternative au ciment Portland venait à exister sur le marché ?

Tableau 6-9 : Coûts des liants de l'étude

Produit	OPC	GSB	GSB_GGBFS	GSB_MK
Ciment Portland (OPC)	35,2 €	0,0 €	0,0 €	0,0 €
MK	0,0 €	0,0 €	0,0 €	9,1 €
GGBFS	0,0 €	0,0 €	10,3 €	0,0 €
NaOH	0,0 €	6,6 €	6,6 €	6,6 €
Na ₂ SiO ₃	0,0 €	41,0 €	41,0 €	41,0 €
Eau	0,5 €	0,0 €	0,2 €	0,1 €
Prix matériaux	35,7 €	47,7 €	58,1 €	56,9 €

La **Figure 6-12** présente l'empreinte CO₂ des liants en fonction de leur coût. Si les coûts sont presque deux fois plus élevés pour les liants géopolymères, les coûts CO₂ sont au contraire 3 fois moins élevés comparés à OPC.

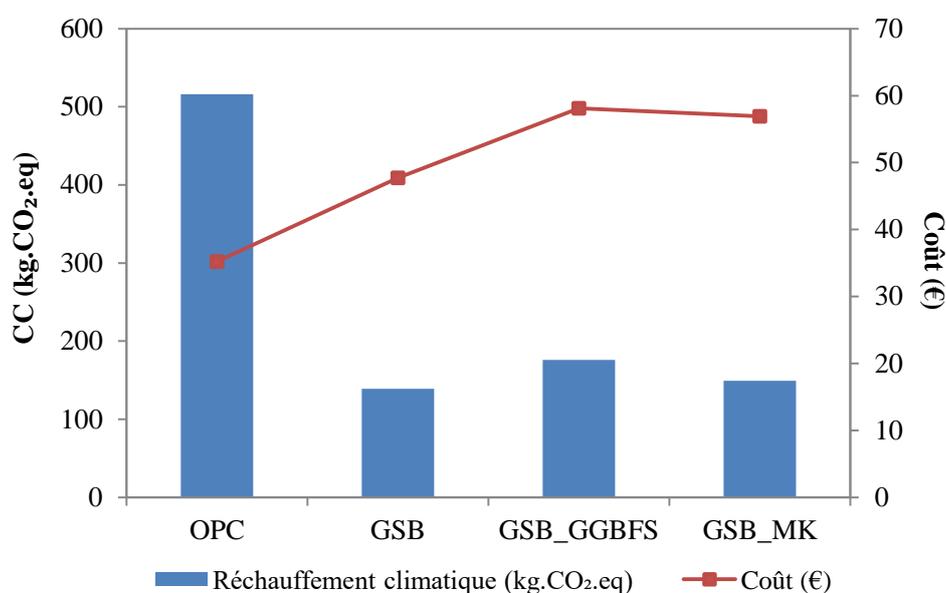


Figure 6-12 : Empreinte CO₂ et coût des liants

Résumé du chapitre

Suite aux résultats de l'analyse de cycle de vie et du coût des liants développés dans la thèse, le **Tableau 6-10** résume les conclusions du **Chapitre 6**. Les scores environnementaux et économiques des liants géopolymères GSB, GSB_GGBFS et GSB_MK ont été comparé à OPC. On considère « - » comme une réduction du score et à l'inverse « + » comme une augmentation.

Tableau 6-10 : Résumé des scores environnementaux et économiques des liants géopolymères de l'étude

	GSB	GSB_GGBFS	GSB_MK
Acidification (A)	-	-	-
Appauvrissement de la couche d'ozone (OD)	++	++	++
Eutrophisation (E)	+	+	+
Formation d'ozone photochimique (POF)	-	-	-
Réchauffement climatique (CC)	--	--	--
Utilisation des ressources, fossiles (RUF)	--	--	--
Utilisation des ressources, minéraux et métaux (RUM)	--	-	--
Coûts (€)	+	++	++

Conclusion

La demande croissante de béton à faible teneur en CO₂ attire de plus en plus l'intérêt sur la production à grande échelle des bétons géopolymères. Néanmoins, les coûts environnementaux et économiques liées à ces nouveaux produits mènent à différentes conclusions et divisent les avis sur une future industrialisation à grande échelle. Ainsi l'objectif de ce chapitre a été de réduire les coûts de la géopolymérisation à travers la valorisation des sédiments de dragage en tant que précurseur de la géopolymérisation. La présente étude a permis, pour la première fois, à travers une analyse de cycle de vie, d'évaluer et de comparer les impacts environnementaux de liants de dragage à base de sédiments.

L'analyse ayant été menée sur plusieurs catégories d'impact, on peut observer que l'utilisation d'une solution alcaline pour le développement des performances mécaniques est avantageuse pour les impacts sur l'acidification, la formation photochimique d'ozone, le changement climatique et l'utilisation des ressources, des fossiles et des minéraux. Conformément aux résultats obtenus pour le Changement Climatique des différents mortiers (530,31 kg·CO₂.eq pour OPC, 180,06 kg·CO₂.eq pour GSB, 191,88 kg·CO₂.eq pour GSB_MK et 187,88 kg·CO₂.eq pour GSB_GGBFS) la fabrication de 1 m³ de liant géopolymère à partir de sédiments de dragage pourrait devenir une alternative à l'utilisation du ciment avec une réduction de l'impact environnemental de 64% à 66% et dont les résistances mécaniques le rendent apte à être utilisé comme matériau écologique et performant pour le public travaux. Le mélange de silicate de sodium et d'hydroxyde de sodium utilisé comme réactif alcalin a été identifié comme le principal contributeur à l'impact du changement climatique, puisqu'il génère 85 % des émissions totales des systèmes géopolymères,

Une analyse de sensibilité a été réalisée pour améliorer les scores des liants géopolymères en supposant moins de transport pour les réactifs et en ajoutant un bénéfice pour la récupération des sédiments, ce qui a permis une diminution des résultats mais n'a pas inversé les tendances, la robustesse des scénarios et l'impact des réactifs alcalins. De plus, le traitement des géopolymères est plus coûteux à travers la géopolymérisation des sédiments qu'à travers l'utilisation de ciment. Cependant, au vu des gains CO₂ des géopolymères et de la taxe CO₂ de plus en plus grandissante pour les industries du ciment, cette tendance pourrait s'inverser.

En conclusion, le recours aux réactifs alcalins pour le développement de liant à base de sédiments de dragage non traités permet de réduire grandement les impacts environnementaux sur 5 des 7 catégories choisies ici. Néanmoins, cette étude souligne que malgré l'utilisation de précurseurs locaux alternatifs tels que les sédiments de dragage, la réduction des scores environnementaux et économiques des géopolymères nécessitera encore la recherche de nouveaux réactifs alcalins plus respectueux de l'environnement.

7. Développement d’applications pour les travaux publics

Dans le cadre du projet ValoSed®, une convention a été réalisée entre le laboratoire I2M et les différents partenaires industriels du projet afin de travailler sur la réalisation de plusieurs applications des travaux publics en dérivant les liants développés tout au long de la thèse. Ces collaborations ont fait l’objet de deux applications : un béton compacté routier avec Spie Batignolles et un coulis de comblement avec NGE. L’objectif du chapitre est de présenter les résultats obtenus. La **Section 1** présente les résultats obtenus pour le développement du béton compact routier (BCR) à partir de sédiments de dragage non traités du Bassin d’Arcachon. La **Section 2** décrit le développement du coulis de comblement. Les conclusions issues de ces deux parties permettront de mettre un point final à l’hypothèse posée initialement dans cette thèse à savoir : Peut-on créer des liants géopolymères viables avec des sédiments de dragage non traités pour des applications dans les travaux publics ?

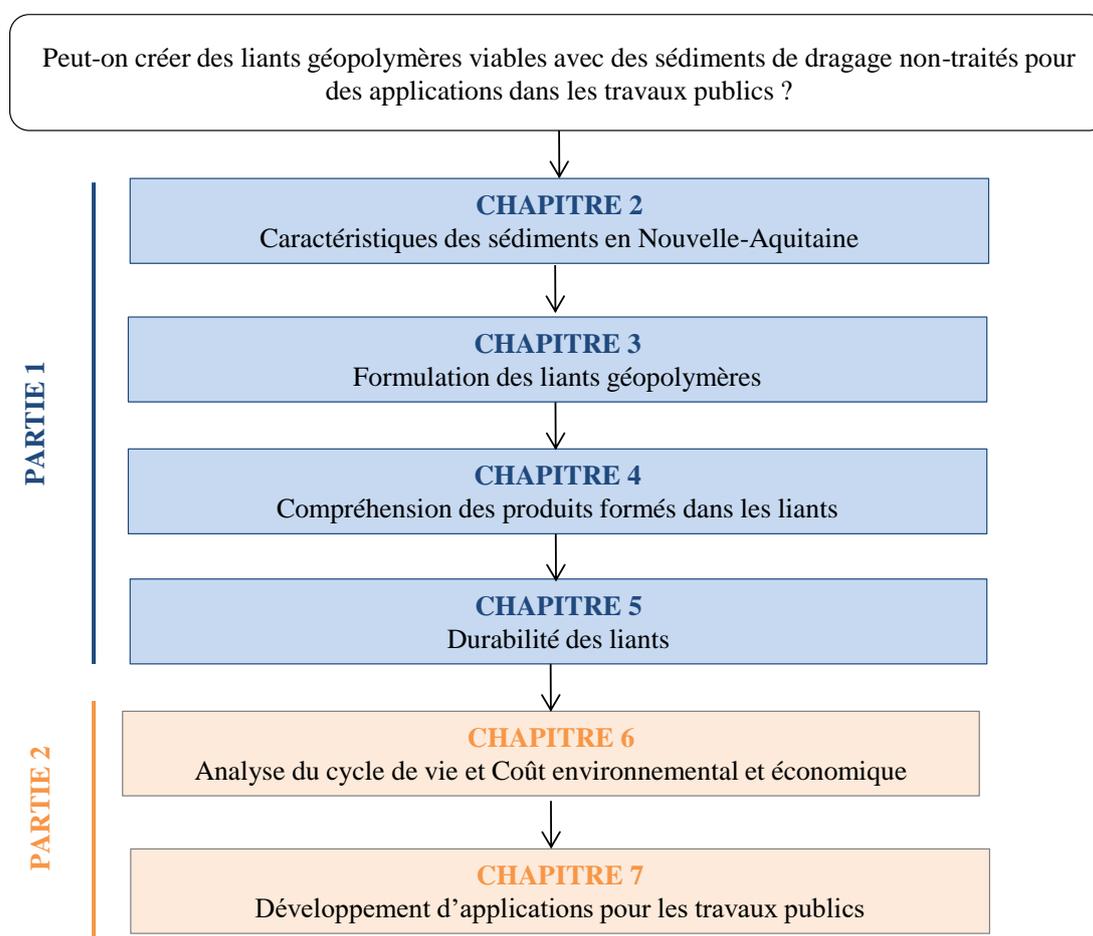


Figure 7-1 : Organisation du manuscrit de thèse

1. Béton compacté Spie Batignolles

La collaboration entre le laboratoire I2M et Spie Batignolles s'est organisée autour du développement d'un béton compacté routier (BCR) à partir des formulations de liants développées dans le cadre de la thèse. Ce type de béton permettrait l'application en couche de roulement d'une structure pour piste cyclable jusqu'à la réalisation d'une structure pour une plateforme circulé par des poids lourds. L'objectif est de formuler un BCR à partir des sédiments de dragages non traités avec des réactifs alcalins qui aurait la même résistance en fendage qu'un BCR formulé avec des sédiments traités au ciment.

Une plateforme d'essai a été identifiée autour des bassins d'Arcachon. Ainsi, les sédiments utilisés dans cette étude correspondent aux sédiments dragués du Port d'Audenge, déposés à Audenge (AUD) et des sédiments dragués du Port de Lanton, prélevé sur la zone de stockage de Titoune (TIT). Les caractéristiques des sédiments sont présentées au **Chapitre 2**. Pour les BCR, l'analyse granulométrique est nécessaire afin de vérifier le fuseau granulaire spécifié dans la norme NF P 98-128 [250]. Les sédiments d'AUD et de TIT sont caractérisés par une fraction granulométrique limoneuse importante entre 2 et 63 μm (63% à 83% respectivement). Les particules sableuses représentent 9% de la granulométrie totale pour les sédiments de TIT et 36 % pour les sédiments d'AUD. Pour la fraction argileuse : 1% pour AUD et 8% pour TIT. Les sédiments peuvent donc être caractérisés comme majoritairement limoneux mais leurs différents pourcentages en sable et en argile peuvent impacter les réactions de géopolymérisation. Afin d'améliorer les propriétés des BCR et la réactivité de la géopolymérisation, du métakaolin a été utilisé dans cette étude. La formulation de BCR s'est donc basée sur la formule GSB_MK décrite tout au long des travaux de thèse.

Une première étude a été menée en mélangeant le liant choisi avec les fines des BCR afin de comparer les performances seules des liants. Les résultats sont présentés en **Figure 7-2**. La formulation OPC_GN correspond à un mortier formulé avec du ciment et les fines des granulats nobles, la formulation OPC correspond au mortier à base de sédiments mélangés avec du ciment et le GSB_MK correspond au mortier à base de sédiments géopolymérisés. Les résistances à la compression pour l'OPC_GN et le GSB_MK sont similaires puisque les liants atteignent, à 28 jours, des valeurs de 6,86 MPa et 6,99 MPa respectivement. Le mortier OPC_SED présente une valeur en compression beaucoup plus faible de 1,67 MPa impliquant que l'utilisation d'activateurs pour développer des performances mécaniques est plus efficace que l'utilisation de ciment pour traiter les sédiments. Ces résultats confirment les valeurs obtenues au **Chapitre 3**. Cette première analyse a permis de comparer les différents liants et de justifier l'utilisation d'un liant GSB_SED pour la fabrication des BCR dans cette étude.

La formulation des BCR s'est basée sur des formulations existantes de BCR à base de ciment réalisé à Spie Batignolles.

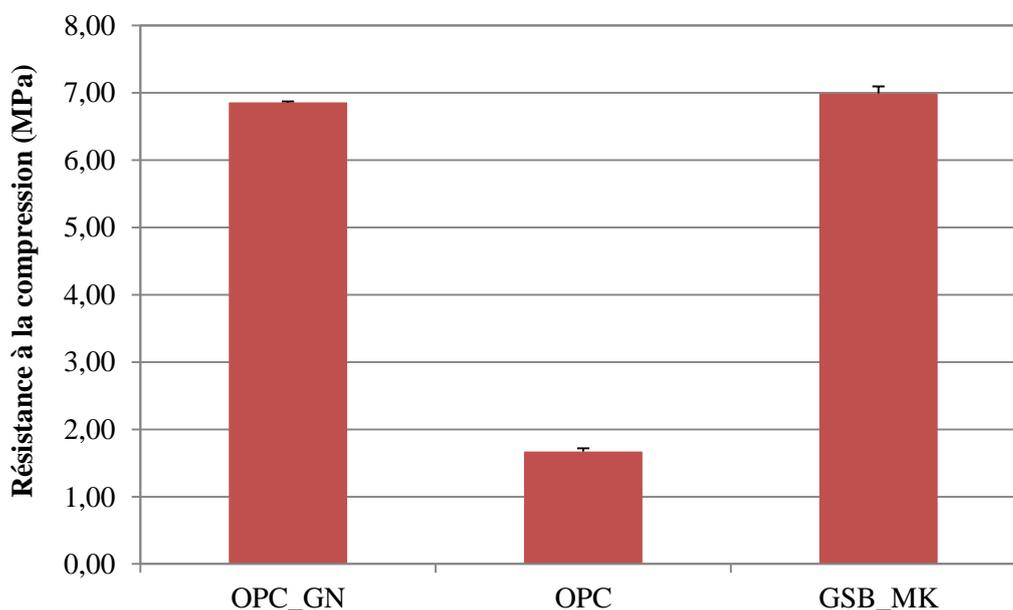


Figure 7-2 : Résistance à la compression des liants avec des fines de granulats

Une fois le liant choisi, GSB_MK, deux variantes de BCR ont été développées. Une première avec des granulats nobles (GN) et une deuxième avec des granulats recyclés (GR). Une formulation initiale a été proposée par Spie Batignolles.

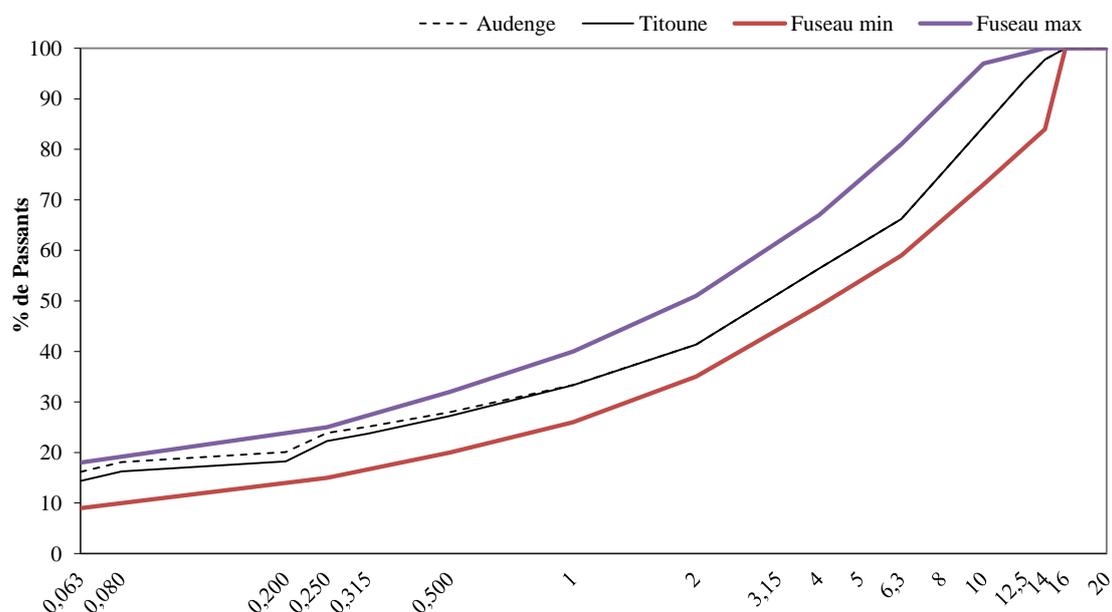
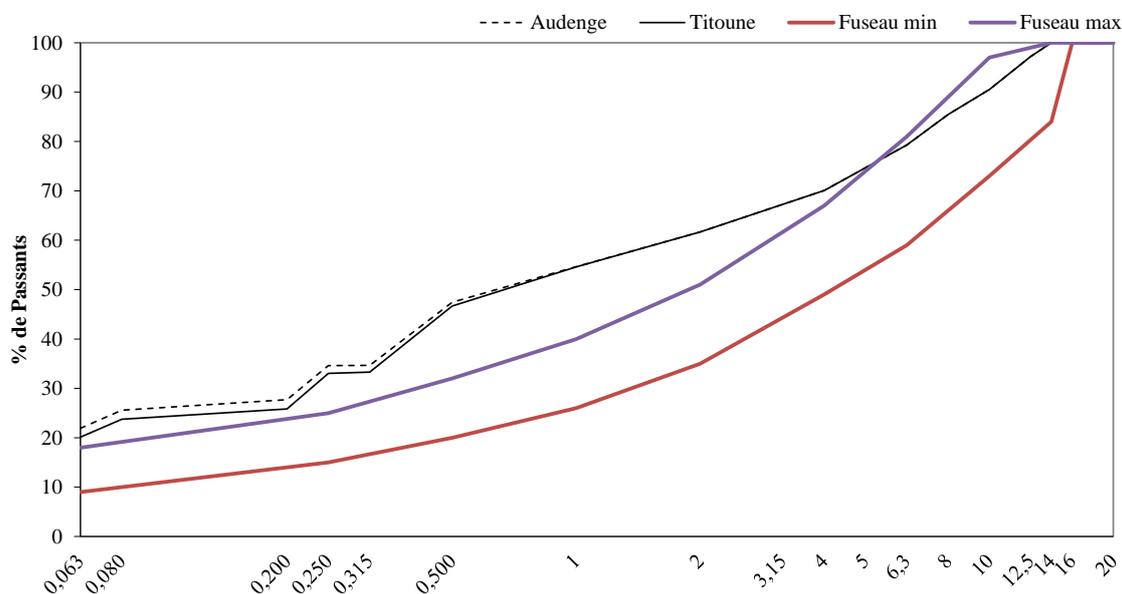
Pour les BCR avec GN, seuls les pourcentages de liant et de sable (0/2) ont été variés. Les pourcentages de granulats ont été gardés : 22% de 2/6CL, 18% de 6/10CL et 16% de 10/14CL. Le liant géopolymère substituant le ciment est composé de sédiments, de métakaolin et des réactifs alcalins. Les matériaux solides à savoir le métakaolin et les sédiments sont des matériaux fins et moins denses que le ciment. Ainsi, afin d'avoir le même volume de liant pour 1m^3 de BCR formulé, les pourcentages en liant ont été augmentés de 10% à 14% en substituant 4% de 0/2CL.

Pour les BCR avec GR, le pourcentage de liant a aussi été fixé à 14%. En revanche, les GR ayant été reçus en vrac et non en coupure, les formulations ont été faites en prenant 86% de la granulométrie du mélange recyclé donné. Les formulations des BCR sont présentées en **Tableau 7-1**. Les squelettes granulométriques des BCR sont présentés en **Figure 7-3** et **Figure 7-4**. Les courbes granulométriques pour les formulations BCR GN avec les sédiments d'AUD et de TIT respecte le fuseau granulométrique indiqué dans l'annexe A de la norme NF P 98-128 [250]. Cependant, les courbes granulométriques des formulations BCR GR dépassent le fuseau recommandé par la norme due à une quantité de fine importante. Il a été décidé de garder ces pourcentages afin de comparer l'influence directe avec les mêmes pourcentages de liant, de l'utilisation de granulats nobles comparés à l'utilisation de granulats recyclés.

Tableau 7-1 : Formulations BCR de l'étude

Quantité [kg]	0/2CF	2/6CL	6/10CL	10/14CL	OPC	Sédiments*	MK	NaOH	Na ₂ SiO ₃
Référence BCR	897,6	596,2	487,8	428,8	290,0	-	-	-	-
Géopolymère BCR	792,0	596,2	487,8	428,8	-	101,5	168,0	4,8	55,4

* AUD ou TIT

**Figure 7-3** : Courbes granulométriques des formulations BCR avec granulats nobles (GN)**Figure 7-4** : Courbes granulométriques des formulations BCR avec granulats recyclés (GR)

Les protocoles de fabrication pour les BCR avec GN et avec GR ont été les mêmes. Premièrement, la pâte de liant composé des sédiments, du MK et des réactifs alcalins ont été mélangés dans un malaxeur de 5L pour s'assurer que la solution d'alcalis réagisse avec 100% des sédiments et du métakaolin et non avec les fines des agrégats. Les sédiments ont été utilisés à une teneur en eau

d'environ 20% et ont été concassés pour former une poudre homogène. Les sédiments et le métakaolin sont ensuite ajoutés au malaxeur et on effectue un premier mélange pour homogénéiser. Une fois les précurseurs homogénéisés, les réactifs alcalins préparés ont été ajoutés à faible vitesse pendant 90 secondes. Le malaxeur a ensuite été arrêté pour retirer le mortier adhérant aux parois et au fond du bol puis repris à grande vitesse pendant 60s. Le liant ainsi fabriqué a ensuite été mélangé aux agrégats dans un malaxeur de 50L jusqu'à obtenir un mélange homogène. Les étapes de fabrication sont décrites en **Figure 7-5**.



Figure 7-5 : Étape de fabrication de gauche à droite : (1) Homogénéisation des sédiments (2) Malaxage de la pâte de liant avec les agrégats dans le malaxeur de 50L (3) Confection des BCR (4) Éprouvettes de BCR

Par la suite, les éprouvettes de BCR ont été fabriquées dans des moules cylindriques de 11x12cm par compactage en 3 couches en appliquant 25 coups par couches à l'aide d'une machine automatique Proctor. Les éprouvettes ont été préparées à différents teneurs en eau afin de déterminer l'optimum Proctor. Les teneurs en eau varient entre 4%, teneur en eau initiale du mélange et 10%, dosage en eau maximum préconisé. Une fois confectionné, les éprouvettes ont été conservées dans une salle maintenue à une humidité relative de $HR=60\%$ et $T=20^{\circ}C$. La machine Proctor utilisé est présentée en **Figure 7-6**.

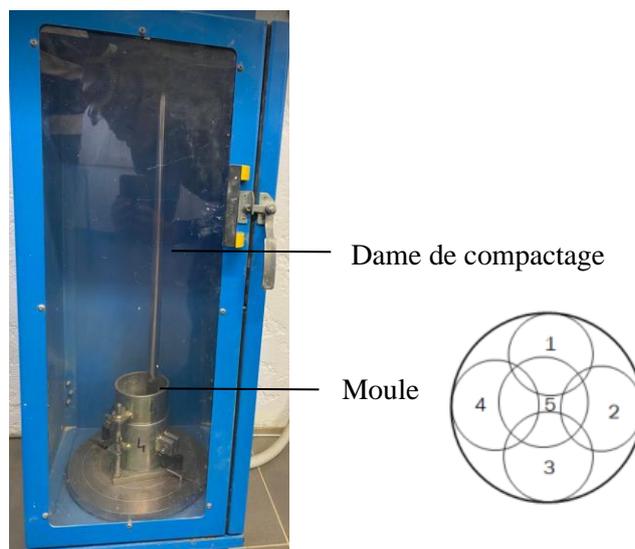


Figure 7-6 : Appareillage pour la fabrication Proctor

La **Figure 7-7** présente les valeurs Proctor optimales pour les formulations avec les GN. Une teneur en eau optimale de 7,80% pour les sédiments de TIT et de 6,10% pour les sédiments d'AUD est observée. En effet, les sédiments de TIT contiennent plus de fine ce qui augmente le besoin d'eau nécessaire pour un optimum de compactage. Les valeurs d'optimum sont semblables aux valeurs Proctor habituelle avec l'utilisation de ciment et qui se situent entre 5% et 10%.

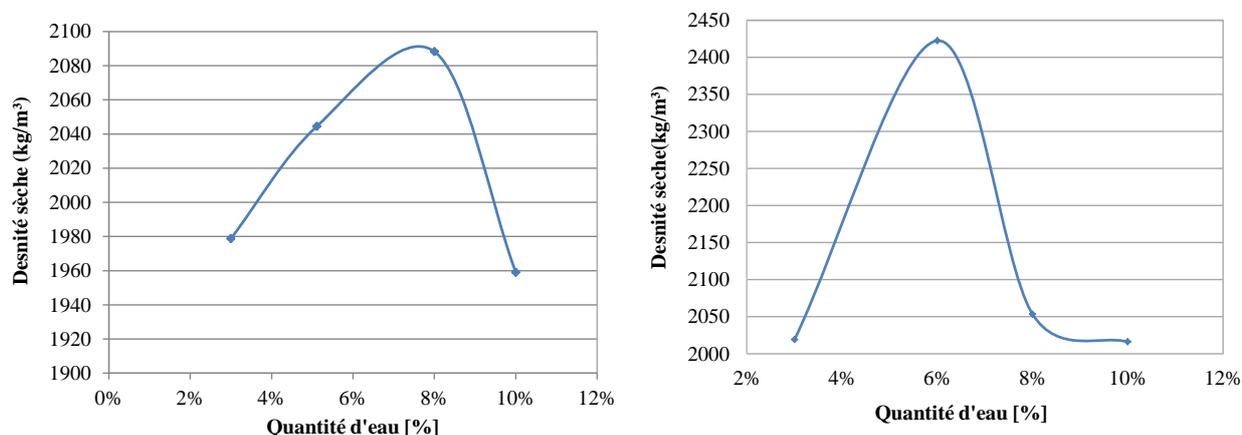


Figure 7-7 : Optimum Proctor pour les BCR avec GN : à gauche Titoune et à droite Audenge

Les résultats d'optimums Proctor pour les BCR avec des GR sont présentés en **Figure 7-8**. Pour les deux sédiments, la demande en eau pour un optimum de compactage est identique puisqu'elle est d'environ 10,5%. La difficulté majeure d'utilisation des GR est liée à leur forte absorption d'eau et à l'hétérogénéité de cette caractéristique qui implique l'utilisation de pourcentage plus élevé d'eau pour permettre d'atteindre un optimum. Cette forte absorption d'eau est liée à la quantité de particules fines plus importantes et à la présence de mortier lié aux granulats issus de béton de déconstruction. En conséquence, la confection des BCR avec GR nécessite plus d'eau ce qui aura un impact sur les propriétés mécaniques des BCR.

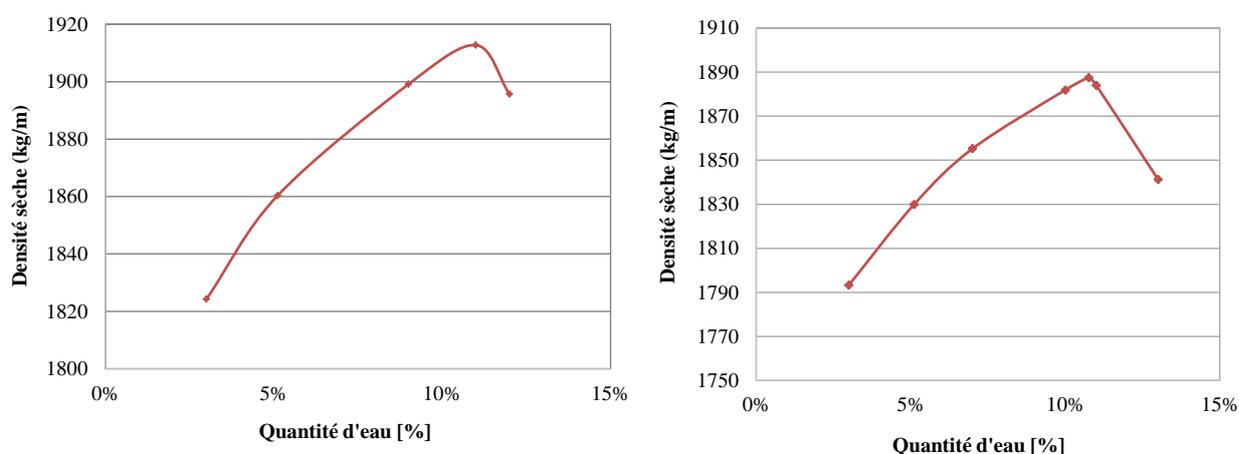


Figure 7-8 : Optimum Proctor pour les BCR avec GR : à gauche Titoune et à droite Audenge

Une première valeur de fendage à 28 jours de 2,1 MPa avait été considérée pour les éprouvettes de BCR comme une valeur minimale à atteindre. La validation de ce paramètre permettra de valider les formulations et d'effectuer des essais complémentaires pour définir les matériaux. Les éprouvettes cylindriques ont donc été soumises à un effort de compression appliqué sur la longueur des éprouvettes. Les mesures de résistance ont été réalisées selon la norme NF EN 12390-6 [2] avec une presse électromécanique d'une capacité de 100 kN à une vitesse de chargement constante de 2 mm/min. Les essais ont été répétés trois fois pour chaque formulation. La **Figure 7-9** présente le dispositif d'essais. La résistance en traction par fendage est donnée par la formule suivante :

$$R_{it} = \frac{2F}{\pi Ld}$$

Où R_{it} est la résistance en traction par fendage exprimée en MPa, F est la charge maximale exprimée en N, L est la longueur de la ligne de contact de l'éprouvette exprimée en mm et d est la dimension transversale nominale exprimée en mm.

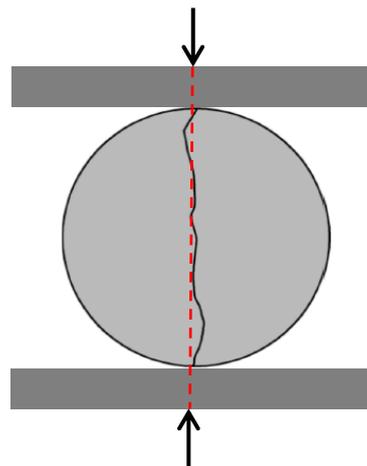


Figure 7-9: Photo et schéma du dispositif utilisé pour l'étude

Suite à ces essais, l'influence du pourcentage en eau dans les éprouvettes a d'abord été analysée et les résultats sont présentés en **Figure 7-10**.

Pour les éprouvettes avec des GN, les résistances mécaniques augmentent progressivement jusqu'à atteindre une valeur maximale à l'optimum de teneur en eau puis rechute lorsque cet optimum est dépassé. Les mêmes tendances sont observées pour les sédiments de Titoune et d'Audenge avec des valeurs maximales de 0,104 MPa et 0,074 MPa respectivement. Les BCR avec des GR présentent les mêmes résultats avec des valeurs maximales diminuées d'environ 30% puisque l'on obtient, pour Titoune, une valeur maximale de 0,074 MPa et 0,053 pour Audenge.

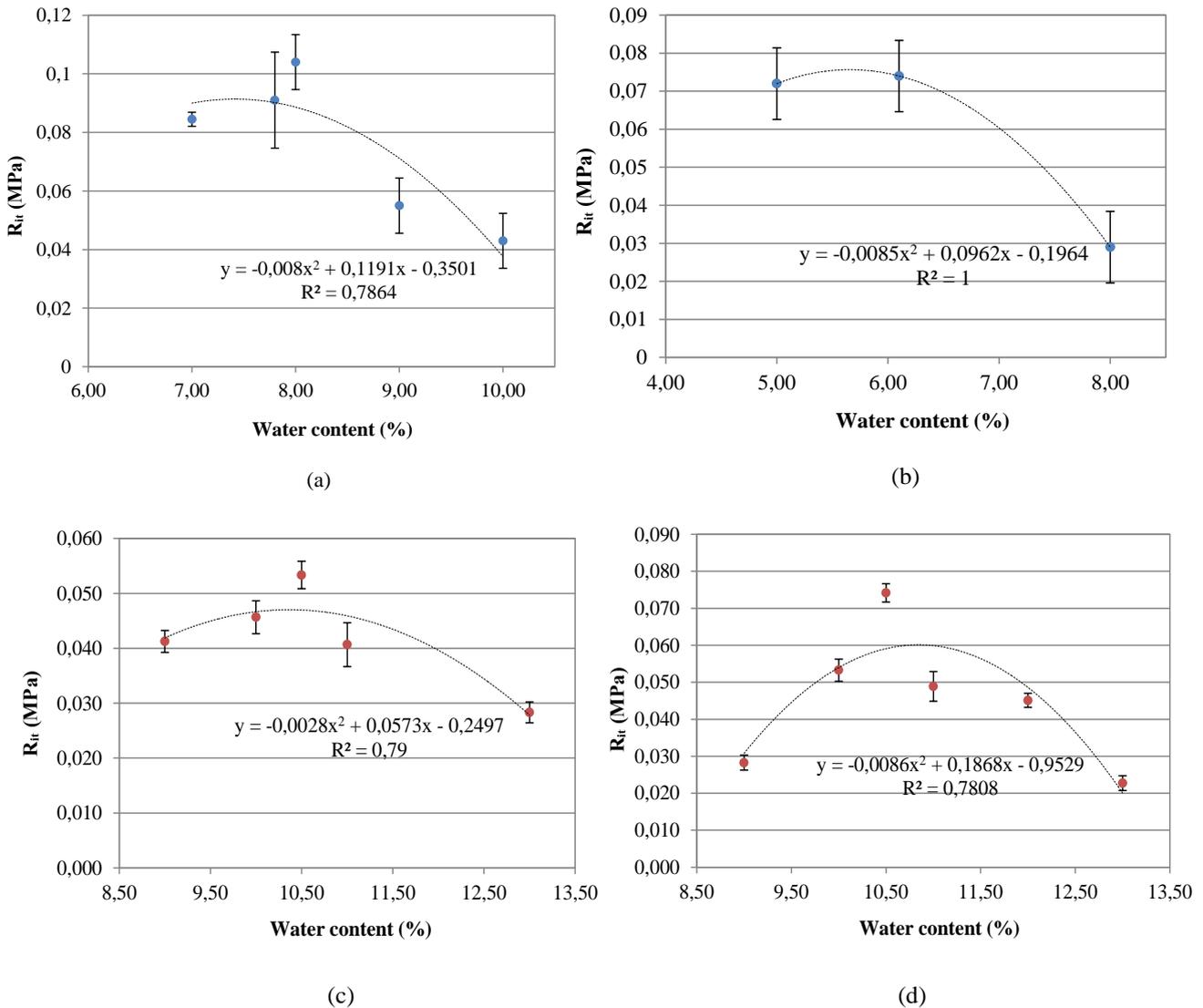


Figure 7-10 : Influence de la teneur en eau sur les BCR formulés : (a) Titoune GN (b) Audenge GN (c) Titoune GR (d) Audenge GR

La Figure 7-11 présente les valeurs en fendage pour les optimums Proctor. Les valeurs sont en dessous de valeurs attendues par le cahier des charges. L’éprouvette BCR avec la meilleure résistance en fendage est l’éprouvette formulée avec les sédiments de Titoune et des GN. En effet, la teneur importante en argile des sédiments et la teneur en fine contrôlée des agrégats ont permis de développer de meilleures résistances mécaniques néanmoins que ces valeurs ne permettent pas de répondre aux cahiers des charges. AUD_GN et TIT_GR possèdent aussi des valeurs similaires, la quantité en plus grande quantité d’argile a permis de compenser l’utilisation de granulats recyclés et de maintenir une résistance mécanique similaire à l’utilisation de GN.

L’obtention de ces faibles valeurs peut être attribuée à la faible liaison entre tous les grains de la matrice. La Figure 7-12 présente une photo de l’intérieur d’une éprouvette après fendage. L’observation visuelle montre une hétérogénéité à certains endroits de l’éprouvette. Certains granulats

semblent pris dans la matrice alors qu'à d'autres endroits de la poudre, qui est un mélange de fines et de métakaolin, n'est pas comprise dans la matrice. Plusieurs paramètres de formulation peuvent être responsables de ces observations, notamment la quantité de liant qui n'est peut-être pas nécessaire pour assembler la matrice granulaire, la quantité de précurseurs réactifs qui ne permet pas une géopolymérisation complète ou la quantité d'activateurs trop faible pour permettre une attaque des précurseurs et ainsi de meilleures réactions.

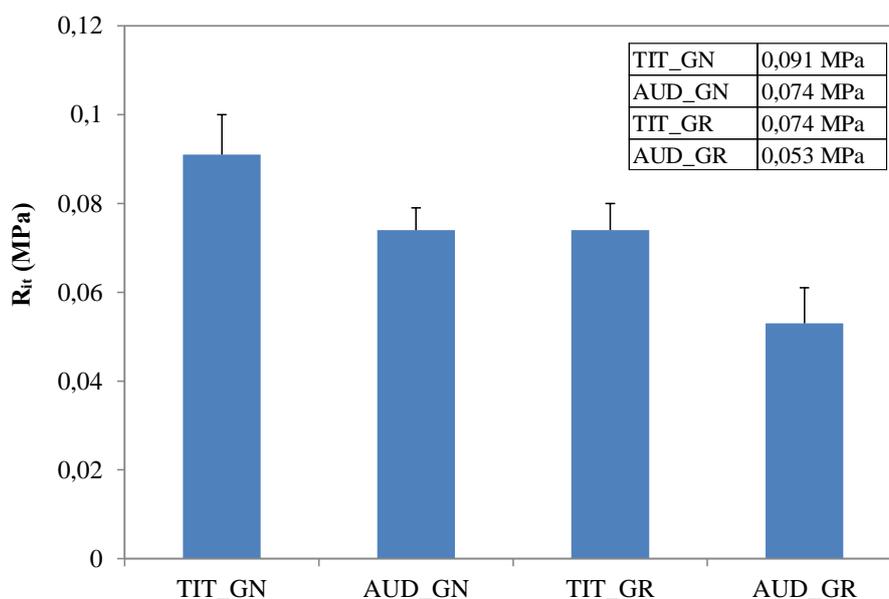


Figure 7-11 : Valeurs des résistances en fendage pour les BCR formulés avec les optimums Proctor

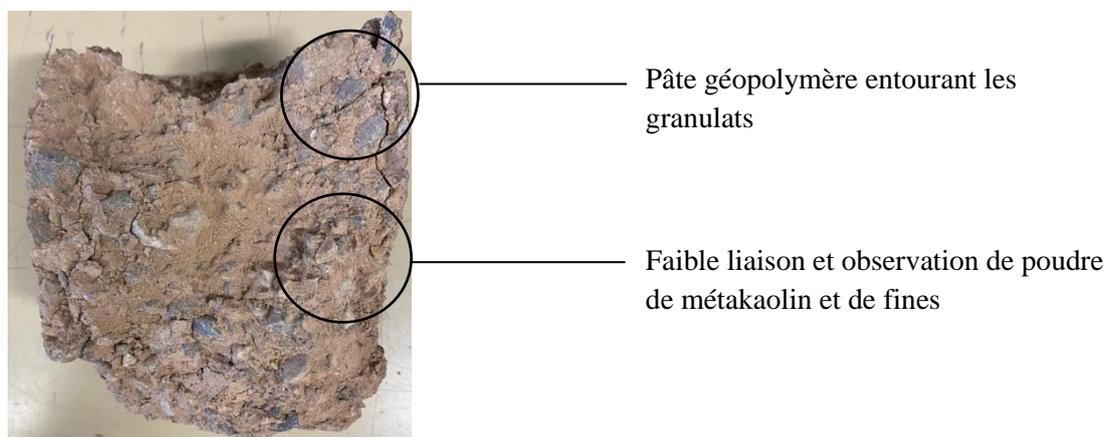


Figure 7-12 : Observation de l'intérieur d'une éprouvette de BCR

Afin de comparer les résultats obtenus avec la formulation de référence de BCR, trois éprouvettes de références ont été confectionnées et testées en fendage. Les résistances en fendage obtenues sont de 0,597 MPa (± 0.001) soient presque 6 fois supérieures au maximum obtenu pour les éprouvettes géopolymérisées avec Titoune et les granulats naturels (0,106 MPa). Deux observations peuvent être émises suite à ces résultats :

- Le cahier des charges doit être revu. La résistance demandée ne correspond pas au maximum atteignable par l’éprouvette de référence. Ainsi la résistance au fendage est redéfinie à 0,6 MPa minimum.
- Les éprouvettes géopolymérisées ne parviennent pas à atteindre les résistances demandées. Une étude supplémentaire devra être réalisée.

Suite à ces résultats et aux réunions menées entre Spie Batignolles et le laboratoire I2M, la nécessité d’une nouvelle campagne est mise en lumière notamment à travers les faibles résistances en fendage observé. Les paramètres suivants seront modifiés :

- Pré-saturation des agrégats recyclés pour limiter l’absorption d’eau,
- Augmentation du pourcentage de liant/pâte géopolymérisé dans le mélange – dépassement des 10% de liant indiqué dans le cahier des charges
- La fraction granulométrique 10/14 ne sera plus utilisée. On limite la confection à l’usage de 0/2, 2/6 et 6/10. Une étude avec uniquement des fines (sédiments + sable) sera aussi menée,
- Séchage des éprouvettes dans des sacs plastiques pour favoriser l’hydratation en continu du liant et limiter le séchage. Condition de cure modifiée avec une humidité relative de 90%.

La modification de ces paramètres a permis d’établir une nouvelle formulation. Celle-ci diffère de la précédente sur trois points : la suppression de la coupure granulométrique 10/14, l’augmentation du pourcentage de liant de 20% et l’utilisation d’un seul réactif alcalin composé du silicate de sodium. La nouvelle formulation est présentée en **Tableau 7-2**.

Tableau 7-2 : Formulations BCR améliorées

Quantité (kg)	0/2CF	2/6CL	6/10CL	Sédiments*	MK	NaOH	Na ₂ SiO ₃
Géopolymère BCR amélioré	792,00	596,20	487,80	217,50	336,00	9,66	110,88

*AUD ou TIT

Les résultats mécaniques sont présentés en **Figure 7-13**. Seuls les sédiments de Titoune ainsi que les granulats nobles ont été utilisés pour cette étude étant donné leur résistance mécanique supérieure à l’utilisation des sédiments d’Audenge et des granulats recyclés. La modification de la formulation et notamment l’augmentation du pourcentage de pâte géopolymère ont permis d’augmenter la résistance mécanique de l’éprouvette de BCR géopolymérisée. Cette formulation est donc validée pour des études futures.

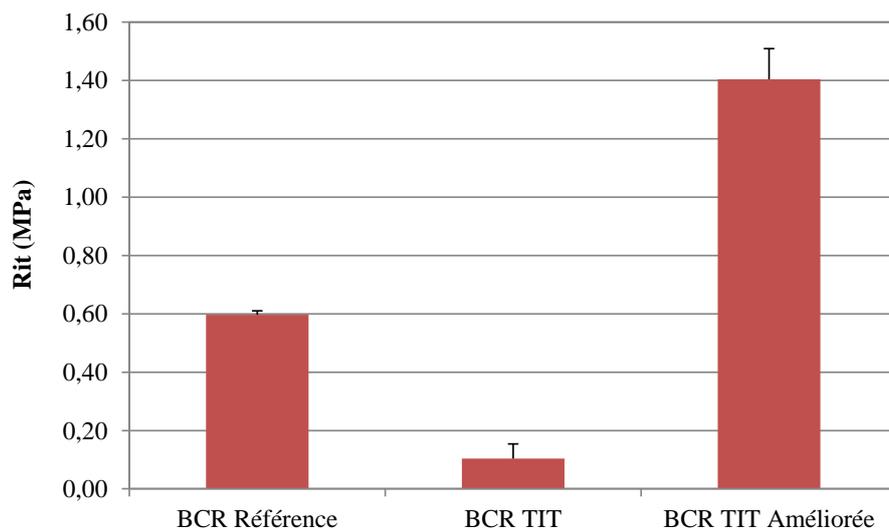


Figure 7-13 : Valeurs en fendage des éprouvettes de BCR de l'étude

Suite à la redéfinition des valeurs attendues par le cahier des charges en fonction de valeurs trouvées pour le BCR de référence, la formulation développée de BCR géopolymérisé est mécaniquement viable pour l'application ciblée. Des études de durabilité devront compléter cette étude afin de pouvoir réaliser une première planche d'essai sur le site des bassins d'Arcachon.

2. Coulis de comblement – NGE

Autre que les BCR, la collaboration entre le laboratoire et les industriels au sein du projet ValoSed® a permis une collaboration avec NGE Fondation. L'objectif de cette étude est le développement d'un coulis de comblement géopolymère et user-friendly à partir des sédiments de dragage non traités des ports de la Gironde. À cet effet, le cahier des charges du **Tableau 7-3** a été établi.

Tableau 7-3 : Cahier des charges NGE

État frais	État durci	Durabilité
Viscosité Marsh 8mm < 15s	Prise < 24 h	Efflorescences
Ressuée < 5% après 3 h	Résistance à la compression > 0.5 MPa à 28j	Gonflement eau douce/eau de mer - Résistance aux attaques sulfatiques
Maintien fluidité 30min max	Perméabilité à l'eau	Lixiviation

Pour cette étude les sédiments proviennent de la campagne de dragage réalisée par le GPMB dans l'estuaire de la Garonne et dont les propriétés physico-chimiques sont décrites dans le **Chapitre 2**. Pour le développement du coulis, les sédiments ont été utilisés à une teneur en eau de 50% volontairement plus élevée que pour les essais précédents afin d'obtenir un rapport Eau/Solide (E/S) plus important sans apport d'eau extérieure. Une première phase de l'étude est consacrée à l'étude des propriétés rhéologiques des coulis. Le premier objectif est d'adapter la formulation initiale du liant

GSB pour remplir le cahier des charges données par NGE. La formulation optimale est rappelée ci-dessous :

$$1 \text{ m}^3 \text{ liant} = 0,60m_{\text{Sédiments}} + 0,07m_{\text{Métakaolin}} + 0,6m_{\text{Réactifs alcalins}} + 0,27m_{\text{Eau}}$$

Le rapport E/S de cette formulation était de 0,37 or pour répondre au cahier des charges, le premier prérequis est la viscosité et la fluidité du mélange. Une première stratégie a donc été d’augmenter le rapport entre 0,80 et 1 en jouant sur la teneur en eau des sédiments. Le **Tableau 7-4** présente les formulations testées avec les valeurs correspondantes à l’état frais.

Tableau 7-4 : Formulations et valeurs à l’état frais pour les coulis avec un rapport E/S variable

E/S	Masse (g)					Essais au jeune âge				
	Sédiments		MK	NaOH	Na ₂ SiO ₃	Densité (g/cm ³)	Début prise (h)	Fin prise (h)	Marsh (s)	Fluidité (min)
	Solide	Eau								
0,80	849,0	725,0	84,9	13,3	152,7	1,41	>24h	>48h	15,96	20
0,85	849,0	775,0	84,9	13,3	152,7	1,37	>24h	>48h	12,64	40
0,90	849,0	825,0	84,9	13,3	152,7	1,36	>24h	>48h	11,4	45
0,95	849,0	875,0	84,9	13,3	152,7	1,34	>24h	>48h	10,88	45
1,00	849,0	935,0	84,9	13,3	152,7	1,32	>24h	>48h	10,28	45

La densité à l’état frais des formulations est mesurée à l’aide d’une balance Baroïde directement après malaxage. On mesure ensuite la densité à 28 jours des éprouvettes selon la norme NF EN 1015-6 [251] en mesurant leurs volumes et leur poids. Les mesures des temps de prise ont été effectuées à l’aide de l’appareil Vicat manuellement selon la norme NF EN 196-3 [112]. L’enfoncement de l’aiguille est mesuré toutes les heures. 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 $6 \pm 0,3\text{mm}$, 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. La viscosité Marsh a été mesurée selon la norme suivie est l’ASTM D6910/D6910M – 09 [252]. Elle consiste à placer 1,5 litre de coulis dans le cône et de chronométrer le temps nécessaire pour l’écoulement de 500 mL. Ce temps, dénommé viscosité Marsh, est d’autant plus grand que le fluide testé est visqueux. Le ressuage a été suivi à l’aide d’une procédure classique visuelle. Elle consiste à remplir des éprouvettes graduées de 500 ou 1000mL avec le coulis frais juste après le malaxage. Les éprouvettes sont ensuite placées sur un support stable en veillant à ne pas les déplacer afin d’éviter de perturber la sédimentation potentielle. Ensuite, les valeurs de la ressuée sont mesurées 1 h puis 24 h après le malaxage en rapportant l’épaisseur de la couche d’eau à la hauteur totale de l’éprouvette, eau comprise. Les valeurs de ressuage étant nul pour tous nos essais en variant plusieurs paramètres, elles sont validées et ne sont pas présentées ici (**Figure 7-14**).



Figure 7-14 : Apparence visuelle des coulis pour l’essai de ressuage

Ces premiers essais ont permis de valider la majorité des propriétés au jeune âge, en revanche, les temps de prise ne sont pas respectés et l’ajout d’eau ne permet pas de répondre à un début de prise en dessous de 24 h. L’augmentation du rapport E/S donne une viscosité et une fluidité satisfaisante mais les temps de prise désirés ne sont pas atteints. Ainsi, une deuxième étape de l’étude a consisté à ajouter du métakaolin à différents pourcentages en bloquant un rapport E/S de 0,90. Les pourcentages d’ajout de métakaolin ont été de 10%, 20% et 30% (**Tableau 7-5**).

Tableau 7-5 : Formulations et valeurs à l’état frais pour les coulis avec un %Métakaolin variables

E/S	Masse (g)					Essais au jeune âge				
	Sédiments		MK	NaOH	Na ₂ SiO ₃	Densité (g/cm ³)	Début prise (h)	Fin prise (h)	Marsh (s)	Fluidité (min)
Solide	Eau									
0,90	849,0	825,0	84,9	13,3	152,7	1,44	>24h	>48h	14,53	30
0,90	849,0	910,0	174,0	13,3	152,7	1,47	>24h	>48h	13,93	20
0,90	849,0	985,0	261,0	13,3	152,7	1,5	>24h	>48h	10,96	20

À mesure que le pourcentage de métakaolin augmente, le coulis se fluidifie dû à la taille de particule plus fine du métakaolin. Les propriétés rhéologiques répondent au cahier des charges mais l’ajout de métakaolin n’a pas permis de diminuer les temps de prise pour atteindre les valeurs attendues. L’ajout de superplastifiant a aussi été développé mais les temps de prise demeuraient insuffisants. Une compréhension des mécanismes en jeu lors de l’ajout d’eau dans une matrice géopolymère est essentielle afin d’adapter au mieux la formulation. L’eau a deux rôles majeurs lors de la géopolymérisation :

- Un rôle de milieu réactionnel qui permet le développement du gel géopolymère N-A-S-H,
- Un rôle structurel dans la formation du gel N-A-S-H dont la structure est physiquement et chimiquement liée à la structure Si-Al par la formation des liaisons Si-OH, Al-OH et Na-OH.

Cependant et à la différence du ciment, le géopolymère présente des propriétés hydrophobes et est insensible à l’eau. Ainsi, les géopolymères ne s’hydratent pas et ne consomment pas l’eau de façon

nette comme le fait le ciment pour développer des propriétés mécaniques liées à la formation de C-S-H. Le terme « hydrater » dans l'hydrate d'aluminosilicate de sodium (N-A-S-H) qui implique une hydratation est superflu. Mécaniquement, la réaction hydrolytique affaiblit les performances mécaniques du géopolymères par deux mécanismes, qui favorisent la dépolymérisation de la charpente Si-Al empêchant la repolymérisation du cadre [106]. En résumé, l'eau fournit principalement un milieu facilitant les réactions de géopolymérisation. À des rapports E/S élevés, les particules de silice restent ou précipitent après la réaction et une partie de l'eau reste non évaporable. L'eau (liée chimiquement) à l'intérieur de la structure demeure en tant que précipités ou préexistants silice. L'eau nécessite une plus grande quantité d'énergie pour l'évaporation. Les retards de prise dans cette étude sont donc liés à un ajout trop important d'eau qui limite la prise en raison de temps d'évaporation de l'eau très long.

Ces compréhensions ont permis de faire évoluer la formulation fixée en modifiant le rapport Précurseur/Activateur pour augmenter la formation de gel en proportion de l'ajout d'eau. Trois nouvelles formulations ont été établies sur la base d'essais préliminaires et des résultats obtenus par Idrissi et al. [109]. Les formulations ainsi que les résultats sont présentés au **Tableau 7-6**. Le rapport E/S a été gardé fixe à 0,80, les quantités de silicates ont été augmentées et la répartition du pourcentage de précurseur a été variée en ajoutant 50%, 40% et 20% de métakaolin. La formulation MK 50% correspond à une formulation où la fraction de précurseurs est composée à 50% de sédiments et 50% de métakaolin, la MK 40% correspondent à 60% de sédiments et 40% de métakaolin et la MK 20% correspondent à 80% de sédiments et 20% de métakaolin.

Tableau 7-6 : Formulations finales pour les coulis de comblement

%Métakaolin	Masse (g)					Essais au jeune âge				
	Sédiments		MK	NaOH	Na ₂ SiO ₃	Densité (g/cm ³)	Début prise (h)	Fin prise (h)	Marsh (s)	Fluidité (min)
	Solide	Eau								
50%	283,0	280,0	470,0	67,0	455,0	1,68	10	12	15,67	30
40%	340,0	280,0	375,0	67,0	455,0	1,6	20	24	12,1	30
20%	454,0	280,0	282,0	67,0	455,0	1,57	32	40	13,81	30

Ces formulations valident le cahier des charges à l'état frais ainsi qu'à l'état durci. Des essais de compression ont été menés sur les éprouvettes à 7 jours et 28 jours et sont présentés en **Figure 7-15**.

L'éprouvette avec 20% de MK n'a pas pu être testée dû à un temps de séchage trop long. L'éprouvette MK 50% atteint à 7 jours les meilleures résistances à la compression (2,2 MPa) et surpasse les valeurs attendues à 28 jours de 0,5 MPa. À 28 jours, les trois formulations remplissent les conditions du cahier des charges. Cependant, les valeurs de résistance à la compression sont surperformantes et atteignent des valeurs jusqu'à 7 fois plus élevées que les valeurs demandées. Cela implique des coûts économiques et environnementaux non nécessaires.

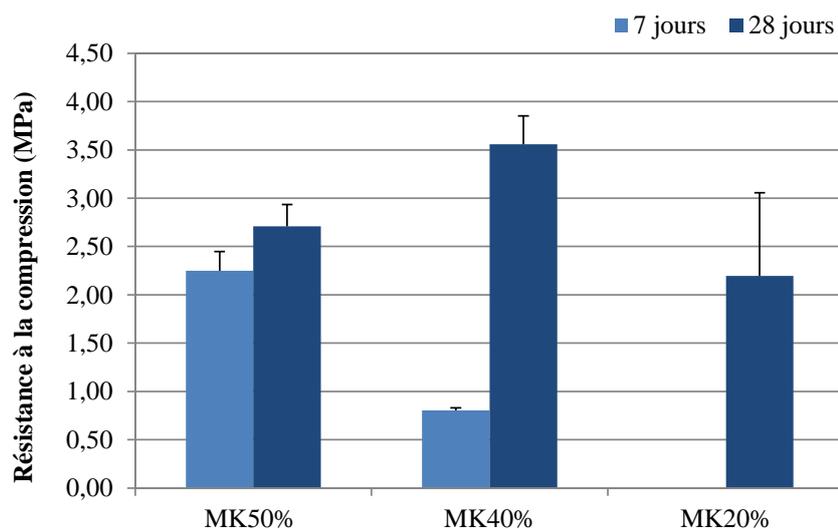


Figure 7-15 : Valeurs à 7 et 28 jours des éprouvettes de coulis

De plus, comme observé en Figure 7-16, les éprouvettes MK 40% et MK 50% présentent de fortes fissurations et un retrait important.

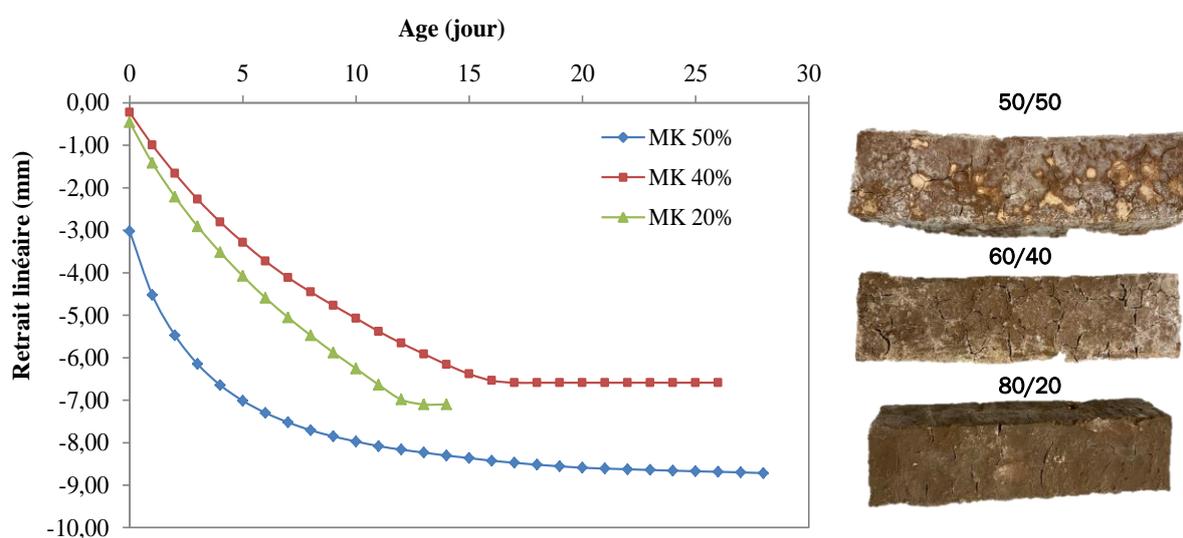


Figure 7-16 : Valeurs au retrait des éprouvettes et apparence visuelle des éprouvettes

Cette étude préalable a permis de valider les paramètres du cahier des charges à l'état frais et durci. L'utilisation de silicate et de métakaolin en plus grande quantité que dans les formulations initiales, permet d'atteindre les temps de prise adéquats, de valider les résistances et de limiter le retrait. Cependant la présence de fissurations importantes et les surperformances des coulis dus à une utilisation trop importante du silicate ne permettent pas de valider les formulations à l'heure actuelle. Il y a donc une nécessité de relancer un programme expérimental en limitant l'ajout de silicate et en modifiant le cahier des charges pour avoir des temps de prise plus longs et permettre ainsi de limiter l'ajout de silicate. Des essais seront menés autour de la formulation 80/20 pour trouver un dosage minimum de silicate.

Après plusieurs essais expérimentaux, une formulation optimale a été fixée. Elle a été formulée à la partie de la formulation 80/20 à laquelle les quantités de silicate ont été réduites pour limiter le retrait et les fissurations et obtenir une résistance mécanique plus adéquate. De plus, seul le silicate a été ajouté pour faciliter une utilisation sur chantier. Les sédiments ont été utilisés avec une teneur en eau de 50%, on considère ainsi que sur les 63% de sédiments dans la formulation, il y a environ 25% d'eau. La formulation suivante, appelée 80/20, a été définie comme suivant :

$$1 \text{ m}^3 \text{ coulis} = 0,63.m_{\text{sédiments}} + 0,16m_{\text{Métakaolin}} + 0,16m_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}$$

L'optimisation de la formule de coulis a permis de tester l'impact de la variabilité des sédiments sur les propriétés mécaniques. Ainsi, trois différents sédiments avec la même teneur en eau ont été utilisés dans la suite de l'étude : les sédiments de Pauillac, récupéré à Bordeaux (PAU), les sédiments du Bassins d'Arcachon, récupérés à Audenge (AUD) et les sédiments de La Rochelle (LR). Les modes de prélèvements sont restés similaires à ceux présentés au **Chapitre 2**.

La **Figure 7-17** présente les valeurs de résistance à la compression pour la même formulation de coulis avec différents sédiments. Premièrement, la formulation PAU valide le cahier des charges tout en diminuant sa résistance à la compression, auparavant autour de 2 MPa. La diminution des quantités de silicate a permis donc de diminuer les résistances sans modifier les attentes du cahier des charges. De plus, les éprouvettes ne présentent plus de fissures et de dégradation importante. Plus de détails ont été apportés avec l'étude de l'efflorescence dans la partie durabilité. Pour la variabilité, les coulis atteignent des performances similaires, et ainsi les sédiments de La Rochelle ainsi que d'Audenge pourraient être utilisés pour la formulation de coulis de comblement.

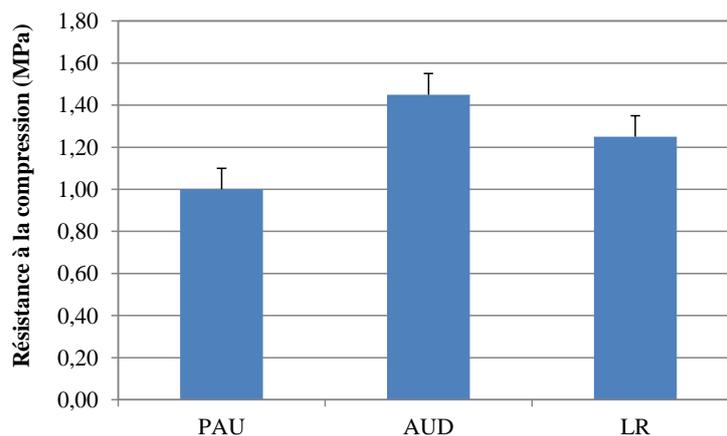


Figure 7-17 : Résistance à la compression des coulis avec différents sédiments.

Conclusion

Ce dernier chapitre permet d'apporter de premières solutions à développer suite aux travaux menés tout au long de cette thèse. Les travaux menés avec Spie Batignolles et NGE montrent tous deux, la possibilité de formuler des BCR routiers ainsi que des coulis de comblement avec les liants géopolymères utilisant des sédiments de dragage non traités comme précurseurs. Les rôles prépondérants de l'eau dans ces solutions et des méthodes de confection ont été détaillés.

Bien que les études de durabilité soient à réaliser, les perspectives pour ces applications sont multiples et peuvent être développées à proximité des Ports pour divers travaux. Des filières pérennes pour la valorisation des sédiments de dragage se dessinent donc avec le recours à la géopolymérisation pour développer diverses applications. En perspective des travaux présentés, les études de durabilité demeurent nécessaires avant d'envisager leur mise en place sur chantier. De plus, si les sédiments du Bassin d'Arcachon sont facilement utilisables directement pour ces solutions, certains Ports, comme le Grand Port Maritime de Bordeaux ou de La Rochelle, doivent engager les réflexions sur la mise à terre possible de leurs sédiments pour de futures valorisations.

CONCLUSION & PERSPECTIVES

Conclusion Générale

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse s'inscrivent dans le cadre du projet ValoSed® dont l'objectif est d'apporter une solution pérenne de valorisation des sédiments en Nouvelle-Aquitaine. Conformément aux dynamiques nationales, la filière de valorisation choisie s'est orientée vers les travaux publics.

La valorisation des sédiments étant largement exploitée en France, l'étude bibliographique, présentée en Chapitre 1, a permis de définir les pistes d'originalités du projet et d'identifier les limites actuelles auxquelles les présents travaux pourraient répondre. Dès lors, il a été choisi d'orienter l'étude vers l'utilisation des sédiments de dragage non-traités pour la fabrication de liant géopolymère à visée d'application des travaux publics. Cette étude permet de lever plusieurs verrous comme : le recours à des sédiments sans traitement thermique ou chimique, leur utilisation en tant que précurseur dans des matrices géopolymères, les méthodes de formulations des géopolymères avec des déchets, l'impact de la variabilité des sédiments sur les propriétés des liants et encore, l'impact environnemental de tel liant. Utiliser les sédiments de dragage non-traités dans des liants géopolymères est une réponse multiple aux problématiques de gestion des sédiments pour les Ports, à la nécessité pour les travaux publics de réduire leur empreinte environnementale et dernièrement, à la réduction du coût et à la facilité d'implémentation des matériaux géopolymères.

Basée sur l'étude bibliographique, la question interrogée tout au long du manuscrit a été : peut-on créer des liants géopolymères viables avec des sédiments de dragage non traités pour des applications dans les travaux publics ? Pour répondre à cette question, la thèse a été divisée en deux parties dont la première concernait le développement des liants et la deuxième, qui questionnait la viabilité d'une mise en œuvre réelle des liants développés. Chaque aspect entourant le développement des liants géopolymères à base de sédiments de dragage marins a été interrogé et les conclusions suivantes ont pu être établies :

- **Viabilité des sédiments de Nouvelle-Aquitaine à être utilisés comme précurseur de la géopolymérisation**

Treize sédiments issus des ports partenaires du projet (La Rochelle, Bordeaux, Bayonne et le Bassin d'Arcachon) ont été échantillonnés et caractérisés au **Chapitre 2**. Deux catégories distinctes ont pu être observées : les sédiments sableux et les sédiments limoneux vaseux. La difficulté de gestion des sédiments s'axant sur les sédiments fins dus à leur capacité à retenir les polluants, le reste de l'étude s'est concentré sur les sédiments dits « vaseux ». Bien que présentant des similitudes, les propriétés des sédiments vaseux varient selon les Ports. Il n'a donc pas été possible de créer un stock global en mélangeant les sédiments pour les travaux de thèse. Leur variabilité doit être étudiée pour définir leur

impact possible sur les propriétés des liants. Dès lors, une première étape a été, en fonction des critères définis par la littérature, de prédire quel sédiment sera un précurseur viable pour la géopolymérisation.

L'analyse en composantes principales couplée à la régression linéaire multiple menée au **Chapitre 3** a confirmé les prédictions émises précédemment au vu des résistances à la compression des liants. Selon les sédiments utilisés, les résistances des liants géopolymères formulés à partir des sédiments avec des réactifs alcalins, variaient entre 0,3 MPa et 3,5 MPa. Les différences de résistance ont été expliquées selon un modèle, défini avec huit observations, en fonction des teneurs en matière organique, en Cadmium, en argile et par la surface spécifique. Bien que le nombre d'observations soit faible pour prédire la résistance à la compression de tout liant géopolymère à partir de sédiments de dragage, l'étude a permis d'expliquer les différences de résistances liées à la variabilité des sédiments et de verrouiller l'utilisation des sédiments de PAU récupérés à Bordeaux pour la suite de l'étude.

- **Viabilité mécanique, microscopique et durable des liants géopolymères avec des sédiments non-traités**

Même si l'utilisation des sédiments de dragage n'est pas nouvelle dans les matrices géopolymères, leur valorisation sans traitement et en les considérant à 100% comme des précurseurs et non comme des matériaux inertes ou filler, est une idée nouvelle. Dès lors, l'absence de norme pour la formulation des géopolymères combinée à l'utilisation des sédiments, dont les compositions multiples rendent leur utilisation complexe, a nécessité une première étape d'étude de la formulation présentée au **Chapitre 3**. L'effet simultané des rapports Réactifs Alcalins/Précurseurs et $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ sur les résistances à la compression ont été étudiés à l'aide d'une analyse par plan de mélange. Cette étude a défini des optimums pour les ratios de 0,3 et 1,5 respectivement. À la suite de cette étude, l'influence de l'ajout des coproduits sur les liants ainsi que leurs propriétés à multi-échelle ont été caractérisés.

Les résultats obtenus en **Chapitre 3** et **Chapitre 4** ont prouvé que les sédiments non-traités n'ont pas un comportement inerte et peuvent être utilisés comme précurseur pour le développement de liants, car ils atteignent une résistance à la compression similaire à celle des études utilisant la calcination avant l'utilisation des sédiments. La méthodologie de formulation développée au **Chapitre 3** est donc adéquate pour définir une formulation géopolymère à partir de sédiments non traités. Par la suite, différentes cinétiques liées au gain mécanique des liants ont pu être observées par ATG, DRX, MEB ou encore RMN. Pour les liants à forte teneur en aluminosilicate, le produit formé est un gel de géopolymère N-A-S-H. Pour les GGBFS, l'introduction d'une couche d'aluminosilicate dans la matrice a permis d'obtenir un gain mécanique. Pour le GGBFS, l'introduction de calcium en faible quantité conduit à son absorption par le réseau N-A-S-H formé par les sédiments et à la formation d'un gel N-(C)-A-S-H modifié. Pour le GSB_OPC, la forte teneur en calcium conduit à la coexistence de deux

gels : C-S-H et N-A-S-H. Au vu des résistances mécaniques, les liants développés dans cette partie ont été jugés viables pour le développement de différentes applications dans les travaux publics.

Le **Chapitre 5** a été une dernière étape expérimentale vers la validation de la viabilité des liants développés dans les chapitres précédents. Les éprouvettes ont été analysées au regard de leur retrait linéaire et de leur résistance face à l'efflorescence, aux attaques sulfatiques et aux attaques d'eau de mer. L'étape préalable d'immersion dans l'eau des éprouvettes a montré que la formation de gel C-S-H faible pour GSB_OPC et de gel modifié N-(C)-S-H pour GSB_GGBFS n'ont pas permis de maintenir une stabilité suffisante pour le reste des études. La caractérisation s'est concentrée sur les éprouvettes à base de métakaolin au pourcentage de 10% et 50% et de laitier au pourcentage plus élevé de 50% qui a permis de transitionner des gels N-(C)-S-H faible vers des gels C-A-S-H. L'évolution des propriétés dimensionnelles et des propriétés mécaniques a permis de définir deux formulations viables (GSB_MK et GSB_GGBFS50) qui pourront être utilisées pour le développement d'applications dans les travaux publics. L'étude de durabilité a aussi mis en avant que les molarités pour la solution NaOH choisie ne permettent pas d'attaquer dans leur totalité les précurseurs causant ainsi la présence d'ions libres fragilisant les liaisons N-A-S-H formées. La molarité des solutions NaOH devra être augmentée par la suite pour favoriser une meilleure dissolution des ions.

- **Viabilité environnementale et économique des liants**

La viabilité mécanique, microscopique et durable des liants développés précédemment ayant été caractérisée, le caractère environnemental et économique de liants a été étudié au **Chapitre 6**. Les liants optimums ont été jugés, à résistance mécanique équivalente, au regard de leur score environnemental selon plusieurs catégories d'impacts. Les résultats de l'étude montrent que l'utilisation de précurseurs locaux et alternatifs, tels que les sédiments de dragage, pourrait conduire à la création de nouvelles sources écologiques de précurseurs pour la géopolymérisation. Pour la première fois, les impacts environnementaux des mortiers à base de sédiments de dragage ont été évalués et comparés par le biais d'une analyse du cycle de vie. Comme l'analyse a été réalisée sur plusieurs catégories d'impact, on peut observer que l'utilisation d'une solution alcaline pour le développement des performances mécaniques est avantageuse pour les impacts sur l'acidification, la formation d'ozone photochimique, le changement climatique et l'utilisation des ressources, des fossiles et des minéraux. Selon les résultats obtenus pour le changement climatique des différents mortiers, la production de 1 m³ de mortier géopolymère à partir de sédiments de dragage pourrait devenir une alternative à l'utilisation du ciment avec une réduction de l'impact environnemental de 64% à 66% et dont les résistances mécaniques le rendent apte à être utilisé comme matériau écologique et performant pour les travaux publics. Cependant, le mélange de silicate de sodium et d'hydroxyde de sodium utilisé comme réactif alcalin a été identifié comme le principal contributeur à l'impact sur le changement climatique. De plus, à l'heure actuelle, le coût des liants géopolymères a été évalué jusqu'à deux fois

plus élevées que celui d'un liant à base de ciment OPC classique. Néanmoins, en prévision de la taxe et les coûts CO₂ des géopolymères étant 3 fois moins élevés comparés à OPC, une inversion des tendances pourrait être observée à l'avenir.

Les liants géopolymères à base de sédiments sont écologiquement viables et pourraient répondre aux limites de la géopolymérisation mentionnées dans le **Chapitre 1**. Cependant, les résultats soulignent également que la commercialisation globale des géopolymères nécessitera encore la recherche de nouveaux activateurs plus respectueux de l'environnement. Si ces résultats sont concluants en termes d'émissions de carbone et pourraient faire des géopolymères des concurrents viables du ciment, il convient, en perspective, d'étudier l'utilisation de silicates alternatifs pour améliorer les scores environnementaux des mortiers géopolymérisés à partir de sédiments de dragage.

- **Viabilité technique des liants pour des applications des travaux publics**

Dernièrement, le développement préliminaire de deux applications dans les travaux publics, un béton compacté routier et un coulis de comblement, a permis d'apporter une dernière réflexion sur la viabilité des liants. Le **Chapitre 7**, a permis de créer des ponts entre les formulations développées lors de la thèse et les acteurs industriels du projet. Les formulations de liants géopolymères à partir de sédiments de dragage ont été utilisées avec succès pour la création de ces deux filières. Les résultats mécaniques obtenus sont une première étape de validation vers les essais à plus grande échelle.

Tous ces résultats mènent à la conclusion que les sédiments de dragage de Nouvelle-Aquitaine peuvent être utilisés comme précurseurs pour le développement de liant géopolymère sans traitement préalable. Leurs propriétés mécaniques, microscopiques, durables, environnementales et économiques témoignent de leur fort potentiel à répondre aux problématiques soulevées lors de la thèse. Les travaux menés dans la thèse visent à la considération des sédiments comme une ressource pérenne et intéressante pour les travaux publics. De plus, ils sont une première étape vers l'implémentation à grande échelle d'une filière de valorisation des sédiments de dragage dans les travaux publics en Nouvelle-Aquitaine. Si certains verrous ont pu être levés à travers le manuscrit, l'apport de la connaissance de géopolymère formulé à partir de sédiments de dragage non traité apporté ouvre la voie à des perspectives concernant leur application industrielle future déjà engagée.

Perspectives

Les conclusions des chapitres de la thèse permettent de définir trois grandes perspectives pour la suite des travaux et pour la validation des liants :

- La première est l'amélioration des liants à travers la dissolution totale des sédiments et des coproduits lors de l'attaque alcaline. Pour ce faire, l'utilisation de sédiments avec des pourcentages plus élevés en argiles peut être considérée de même qu'un recours à des défloculant d'argiles pour faciliter les réactions. De plus, l'impact de la composition des sédiments peut être amélioré en complétant l'étude ACP et RLM réalisée avec de nouveaux sédiments. Le modèle défini permettra d'étendre les connaissances sur la géopolymérisation des sédiments sans traitement et d'améliorer les propriétés.
- La deuxième perspective concerne l'approfondissement des essais de durabilité pour les liants avec des tests de lixiviations. Avant toute application réelle, il est nécessaire d'évaluer la capacité des liants à relarguer les contaminants présents dans les sédiments. Les données des tests de lixiviation permettront aussi d'étendre l'analyse ACV vers l'étape d'utilisation des matériaux.
- Dernièrement, afin d'améliorer les aspects environnementaux et écologiques des liants, il conviendra d'étudier des réactifs alcalins alternatifs (sulfate de sodium (Na_2SO_4), carbonate de sodium (Na_2CO_3), cendres de balle de riz, déchets de verre, fumé de silice) afin de produire un mortier avec une résistance équivalente et des résultats d'impact inférieurs.

Les travaux présentés dans cette thèse sont un premier pas vers le développement à échelle industrielle de liant bas carbone pour l'industrie des travaux-publics. Les perspectives soulevées ici seront nécessaires pour mener à la création d'une voie de gestion pérenne pour les sédiments des ports de Nouvelle-Aquitaine.

Références

- [1] J.-R. Huguet, « Dynamique hydro-sédimentaire en milieu portuaire : application au port de plaisance de La Rochelle », These de doctorat, La Rochelle, 2019. Consulté le: 24 juin 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2019LAROS034>
- [2] N. Marriner et C. Morhange, « Geoarchaeological evidence for dredging in Tyre's ancient harbour, Levant », *Quaternary Research*, vol. 65, n° 1, p. 164-171, janv. 2006, doi: 10.1016/j.yqres.2005.07.004.
- [3] E. Langendoen, Flow patterns and transport of dissolved matter in tidal harbours, déc. 1992. Consulté le: 24 juin 2023.
- [4] Van Maren, D.S., Winterwerp, J.C., Sas, M., Vanlede, J., 2009. The effect of dock length on harbour siltation. *Continental Shelf Res.* 29 (11–12), 1410–1425.
- [5] F. Agostini, F. Skoczylas, et Z. Lafhaj, « About a possible valorisation in cementitious materials of polluted sediments after treatment », *Cement and Concrete Composites*, vol. 29, n° 4, p. 270-278, avr. 2007, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2006.11.012.
- [6] W. Gutt et R. J. Collins, « Sea-dredged aggregates in concrete ».
- [7] Z. Zhao, M. Benzerzour, N.-E. Abriak, D. Damidot, L. Courard, et D. Wang, « Use of uncontaminated marine sediments in mortar and concrete by partial substitution of cement », *Cement and Concrete Composites*, vol. 93, p. 155-162, oct. 2018, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2018.07.010.
- [8] M. L. Cazalet, « Caractérisation physico-chimique d'un sédiment marin traité aux liants hydrauliques: Évaluation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques », p. 267.
- [9] Artelia (2016). Elaboration du plan de gestion des sédiments de l'estuaire de la Gironde Etape 1 – Etat des lieux
- [10] C. Bonnet, « Développement de bioessais sur sédiments et applications à l'étude, en laboratoire, de la toxicité de sédiments dulçaquicoles contaminés », p. 327.
- [11] C. Alzieu, J. P. DELTREILf, et M. BORELf, « Tin Contamination in Arcachon Bay », *Marine Pollution Bulletin*, vol. 17, 1986.
- [12] Arrêté du 9 août 2006 relatif aux niveaux à prendre en compte lors d'une analyse de rejets dans les eaux de surface ou de sédiments marins, estuariens ou extraits de cours d'eau ou canaux relevant respectivement des rubriques 2.2.3.0, 4.1.3.0 et 3.2.1.0 de la nomenclature annexée à l'article R. 214-1 du code de l'environnement - Légifrance . Consulté le: 5 juin 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.legifrance.gouv.fr/loda/id/JORFTEXT000000423497/>
- [13] Arrêté du 23 novembre 2009 relatif à la contribution du locataire au partage des économies de charges issues des travaux d'économie d'énergie réalisés par un bailleur privé.
- [14] Notice Circulaire n° 2000-62 du 14 juin 2000 relative aux conditions d'utilisation du référentiel de qualité des sédiments marins ou estuariens présents en milieu naturel ou portuaire défini par

- l'arrêté interministériel (texte non paru au Journal officiel) . Consulté le: 24 juin 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.bulletin-officiel.developpement-durable.gouv.fr/notice?id=Bulletinofficiel-0008621&reqId=2bffbca1-2645-40dc-a639-57b37ee0a6dc&pos=8>
- [15] LOI n° 2016-816 du 20 juin 2016 pour l'économie bleue. 2016.
- [16] A. Hayet, A. Deram, et D. Bohain, « Contexte et cadre réglementaire de la gestion des sédiments de dragage. Premier chapitre de l'étude. Impacts écologiques de sédiments pollués extraits et déposés en milieux terrestres ».
- [17] F. Hamouche, "Influence des matières organiques sur les propriétés physiques et le comportement mécanique des sédiments de dragage en vue d'une valorisation dans les travaux publics "
- [18] Safhi, A. E. M., (2022). Valorization of Dredged Sediments as Sustainable Construction Resources [en ligne]. Boca Raton : CRC Press.
- [19] A. el M. Safhi, P. Rivard, A. Yahia, M. Benzerzour, et K. H. Khayat, « Valorization of dredged sediments in self-consolidating concrete: Fresh, hardened, and microstructural properties », *Journal of Cleaner Production*, vol. 263, p. 121472, août 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121472.
- [20] R. Snellings, Ö. Cizer, L. Horckmans, P. Nielsen, K. V. Balen, et L. Vandewalle, « Properties and pozzolanic reactivity of flash calcined dredging sediments », *Applied Clay Science*, p. 5, 2016.
- [21] A. Zeraoui, « Approche opérationnelle pour une gestion durable des sédiments de dragage dans des filières de génie civil », These de doctorat, Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Lille Douai, 2020. Consulté le: 24 juin 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2020MTLD0019>
- [22] J. Daher, J. Kleib, M. Benzerzour, N.-E. Abriak, et G. Aouad, « Recycling of Flash-Calcined Dredged Sediment for Concrete 3D Printing », *Buildings*, vol. 12, n° 9, Art. n° 9, sept. 2022, doi: 10.3390/buildings12091400.
- [23] M. Amar, « Durability of a cementitious matrix based on treated sediments », *Case Studies in Construction Materials*, p. 19, 2018.
- [24] J. Davidovits, *Why Alkali-Activated Materials (AAM) are NOT Geopolymers ?* 2018.
- [25] M. Nikravan, R. Firdous, et D. Stephan, « Life cycle assessment of alkali-activated materials: a systematic literature review », *Low-carbon Mater. Green Constr.*, vol. 1, n° 1, p. 13, avr. 2023, doi: 10.1007/s44242-023-00014-6.
- [26] L. N. Assi, K. Carter, E. Deaver, et P. Ziehl, « Review of availability of source materials for geopolymer/sustainable concrete », *Journal of Cleaner Production*, vol. 263, p. 121477, août 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121477.

- [27] Y. Rhaouti, Y. Taha, et M. Benzaazoua, « Assessment of the Environmental Performance of Blended Cements from a Life Cycle Perspective: A Systematic Review », *Sustainable Production and Consumption*, vol. 36, p. 32-48, mars 2023, doi: 10.1016/j.spc.2022.12.010.
- [28] D. J. Davidovits, « 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs. », p. 16.
- [29] B. C. McLellan, R. P. Williams, J. Lay, A. van Riessen, et G. D. Corder, « Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement », *Journal of Cleaner Production*, vol. 19, n° 9-10, p. 1080-1090, juin 2011, doi: 10.1016/j.jclepro.2011.02.010.
- [30] Dacić A, Kopecskó K, Fenyvesi O, Merta I. The Obstacles to a Broader Application of Alkali-Activated Binders as a Sustainable Alternative—A Review. *Materials*. 2023; 16(8):3121. <https://doi.org/10.3390/ma16083121>
- [31] R. Robayo-Salazar, J. Mejía-Arcila, R. Mejía de Gutiérrez, et E. Martínez, « Life cycle assessment (LCA) of an alkali-activated binary concrete based on natural volcanic pozzolan: A comparative analysis to OPC concrete », *Construction and Building Materials*, vol. 176, p. 103-111, juill. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.05.017.
- [32] R. Bajpai, K. Choudhary, A. Srivastava, K. S. Sangwan, et M. Singh, « Environmental impact assessment of fly ash and silica fume based geopolymer concrete », *Journal of Cleaner Production*, vol. 254, p. 120147, mai 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120147.
- [33] J. I. T. Garces, A. B. Beltran, R. R. Tan, J. M. C. Ongpeng, et M. A. B. Promentilla, « Carbon footprint of self-healing geopolymer concrete with variable mix model », *Cleaner Chemical Engineering*, vol. 2, p. 100027, juin 2022, doi: 10.1016/j.clce.2022.100027.
- [34] K. C. Gomes, M. Carvalho, D. de P. Diniz, R. de C. C. Abrantes, M. A. Branco, et P. R. O. de Carvalho Junior, « Carbon emissions associated with two types of foundations: CP-II Portland cement-based composite vs. geopolymer concrete », *Matéria (Rio J.)*, vol. 24, n° 4, p. e12525, 2019, doi: 10.1590/s1517-707620190004.0850.
- [35] R. B. Meshram et S. Kumar, « Comparative life cycle assessment (LCA) of geopolymer cement manufacturing with Portland cement in Indian context », *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 19, n° 6, p. 4791-4802, juin 2022, doi: 10.1007/s13762-021-03336-9.
- [36] D. A. Salas, A. D. Ramirez, N. Ulloa, H. Baykara, et A. J. Boero, « Life cycle assessment of geopolymer concrete », *Construction and Building Materials*, vol. 190, p. 170-177, nov. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.09.123.
- [37] L. K. Turner et F. G. Collins, « Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete », *Construction and Building Materials*, vol. 43, p. 125-130, juin 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.01.023.
- [38] GEODE. (2012). Suivis environnementaux des opérations de dragage et d'immersion. Guide méthodologique

- [39] B. Baudot, « INSTRUCTIONS TECHNIQUES PORTANT SUR LE PRÉLÈVEMENT ET L'ANALYSE DES DÉBLAIS DE DRAGAGE », p. 8.
- [40] A. Boustany, « Valorisation des matériaux issus de l'économie circulaire et évaluation de l'acceptabilité environnementale des produits élaborés », Rapport de stage, Bordeaux, 2020.
- [41] NF P94-050, Afnor EDITIONS. Consulté le: 18 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-p94050/sols-reconnaissance-et-essais-determination-de-la-teneur-en-eau-ponderale-d/fa038799/11081>
- [42] F. Ben Abdelghani, W. Maherezi, et M. Boutouil, « Caractérisation géotechnique des sédiments de dragage marins en vue de leur valorisation en techniques routières. », *Déchets, sciences et techniques*, n° 66, 2014, doi: 10.4267/dechets-sciences-techniques.269.
- [43] D. Damidot et N.-E. Abriak, « SEDIMATERIAUX : vers une gestion durable des sédiments à terre », janv. 2009, doi: 10.5150/cmcm.2009.023.
- [44] NF ISO 13320-1, Afnor EDITIONS. Consulté le: 18 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-iso-133201/analyse-granulometrique-methodes-par-diffraction-laser-partie-1-principes-g/fa027119/17679>
- [45] NF EN ISO 17892-3, Afnor EDITIONS. Consulté le: 18 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-en-iso-178923/reconnaissance-et-essais-geotechniques-essais-de-laboratoire-sur-les-sols-p/fa166641/82913>
- [46] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 1938, 60, 309–319
- [47] NF EN ISO 17892-1, Afnor EDITIONS. Consulté le: 26 septembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-en-iso-178921/reconnaissance-et-essais-geotechniques-essais-de-laboratoire-sur-les-sols-p/fa166639/82644>
- [48] NF P94-068, Afnor EDITIONS. Consulté le: 18 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-p94068/sols-reconnaissance-et-essais-mesure-de-la-capacite-dadsorption-de-bleu-de-/fa043689/394>
- [49] BS EN 12879:2000, Afnor EDITIONS. Consulté le: 18 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/bs-en-128792000/caracterisation-des-boues-determination-de-la-perte-au-feu-de-la-matiere-se/eu087843/200234>
- [50] J. Limeira, M. Etxeberria, L. Agulló, et D. Molina, « Mechanical and durability properties of concrete made with dredged marine sand », *Construction and Building Materials*, vol. 25, n° 11, p. 4165-4174, nov. 2011, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.04.053.
- [51] P. Ozer-Erdogan, H. M. Basar, I. Erden, et L. Tolun, « Beneficial use of marine dredged materials as a fine aggregate in ready-mixed concrete: Turkey example », *Construction and Building Materials*, vol. 124, p. 690-704, oct. 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.07.144.

- [52] H. Beddaa, I. Ouazi, A. Ben Fraj, F. Lavergne, et J.-M. Torrenti, « Reuse potential of dredged river sediments in concrete: Effect of sediment variability », *Journal of Cleaner Production*, vol. 265, p. 121665, août 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121665.
- [53] N. Junakova et J. Junak, « Recycling of Reservoir Sediment Material as a Binder in Concrete », *Procedia Engineering*, vol. 180, p. 1292-1297, 2017, doi: 10.1016/j.proeng.2017.04.291.
- [54] J. L. Provis, A. Fernández-Jiménez, E. Kamseu, C. Leonelli, et A. Palomo, « Binder Chemistry – Low-Calcium Alkali-Activated Materials », in *Alkali Activated Materials: State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM*, J. L. Provis et J. S. J. van Deventer, Éd., in RILEM State-of-the-Art Reports. , Dordrecht: Springer Netherlands, 2014, p. 93-123. doi: 10.1007/978-94-007-7672-2_4.
- [55] NF EN 12457-2, Afnor EDITIONS. Consulté le: 18 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-en-124572/caracterisation-des-dechets-lixiviation-essai-de-conformite-pour-lixiviatio/fa104282/20764>
- [56] E. Kamseu *et al.*, « Dependence of the geopolymerization process and end-products to the nature of solid precursors: Challenge of the sustainability », *Journal of Cleaner Production*, vol. 278, p. 123587, janv. 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.123587.
- [57] A. Gharzouni *et al.*, « The effect of an activation solution with siliceous species on the chemical reactivity and mechanical properties of geopolymers », *J Sol-Gel Sci Technol*, vol. 73, n° 1, p. 250-259, janv. 2015, doi: 10.1007/s10971-014-3524-0.
- [58] K. J. D. Mackenzie, « 14 - Utilisation of non-thermally activated clays in the production of geopolymers », in *Geopolymers*, J. L. Provis et J. S. J. van Deventer, Éd., in Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering. , Woodhead Publishing, 2009, p. 294-314. doi: 10.1533/9781845696382.2.294.
- [59] M. Lahoti, P. Narang, K. H. Tan, et E.-H. Yang, « Mix design factors and strength prediction of metakaolin-based geopolymer », *Ceramics International*, vol. 43, n° 14, p. 11433-11441, oct. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.06.006.
- [60] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, et J. S. J. van Deventer, « Geopolymer technology: the current state of the art », *J Mater Sci*, vol. 42, n° 9, p. 2917-2933, mai 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0637-z.
- [61] A. Marsh, A. Heath, P. Patureau, P. Evernden, et P. Walker, « Influence of clay minerals and associated minerals in alkali activation of soils », *Construction and Building Materials*, vol. 229, p. 116816, déc. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.116816.
- [62] V. Pommer, E. Vejmelková, R. Černý, et M. Keppert, « Alkali-activated waste ceramics: Importance of precursor particle size distribution », *Ceramics International*, vol. 47, n° 22, p. 31574-31582, nov. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.08.037.

- [63] C. Lampris, R. Lupo, et C. R. Cheeseman, « Geopolymerisation of silt generated from construction and demolition waste washing plants », *Waste Management*, vol. 29, n° 1, p. 368-373, janv. 2009, doi: 10.1016/j.wasman.2008.04.007.
- [64] Solouki A, Fathollahi A, Viscomi G, Tataranni P, Valdrè G, Coupe SJ, Sangiorgi C. Thermally Treated Waste Silt as Filler in Geopolymer Cement. *Materials*. 2021; 14(17):5102. <https://doi.org/10.3390/ma14175102>
- [65] M. Davidovits, F. DAVIDOVITS, et R. Davidovits, « Ciment géopolymère de type ca-poly(ferro-sialate) et procédé d'obtention », EP2632870A1, 4 septembre 2013 Consulté le: 24 juin 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/EP2632870A1/fr>
- [66] J. Davidovits, « Chimie des géopolymères. Introduction », Techniques de l'Ingénieur, 2014)
- [67] C. K. Yip, G. C. Lukey, J. L. Provis, et J. S. J. van Deventer, « Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation », *Cement and Concrete Research*, vol. 38, n° 4, p. 554-564, avr. 2008, doi: 10.1016/j.cemconres.2007.11.001.
- [68] Gracilio, « Alkali Activated Materials- State-of-the-Art Report, - Geologia para Engenharia », Passei Direto. Consulté le: 24 juin 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.passeidireto.com/arquivo/95404933/alkali-activated-materials-state-of-the-art-report>
- [69] J. Davidovits, « PROPERTIES OF GEOPOLYMER CEMENTS », p. 19, 1994.
- [70] H. Xu et J. S. J. Van Deventer, « The geopolymerisation of alumino-silicate minerals », *International Journal of Mineral Processing*, vol. 59, n° 3, p. 247-266, juin 2000, doi: 10.1016/S0301-7516(99)00074-5.
- [71] J. L. Provis, « Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what? », *Mater Struct*, vol. 47, n° 1, p. 11-25, janv. 2014, doi: 10.1617/s11527-013-0211-5.
- [72] S. Mabroum, S. Moukannaa, A. El Machi, Y. Taha, M. Benzaazoua, et R. Hakkou, « Mine wastes based geopolymers: A critical review », *Cleaner Engineering and Technology*, vol. 1, p. 100014, déc. 2020, doi: 10.1016/j.clet.2020.100014.
- [73] C. Sotelo-Piña, E. N. Aguilera-González, et A. Martínez-Luévanos, « Geopolymers: Past, Present, and Future of Low Carbon Footprint Eco-Materials », in *Handbook of Ecomaterials*, L. M. T. Martínez, O. V. Kharissova, et B. I. Kharisov, Éd., Cham: Springer International Publishing, 2018, p. 1-21. doi: 10.1007/978-3-319-48281-1_54-1.
- [74] J. Temuujin, A. van Riessen, et R. Williams, « Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 167, n° 1, p. 82-88, août 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.12.121.
- [75] X. Zhao, C. Liu, L. Zuo, L. Wang, Q. Zhu, et M. Wang, « Investigation into the effect of calcium on the existence form of geopolymerized gel product of fly ash based geopolymers », *Cement and Concrete Composites*, vol. 103, p. 279-292, oct. 2019, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2018.11.019.

- [76] Y. Hu *et al.*, « Investigation into the influence of calcium compounds on the properties of micropore-foamed geopolymer », *Journal of Building Engineering*, vol. 45, p. 103521, janv. 2022, doi: 10.1016/j.jobbe.2021.103521.
- [77] Li J, Yang L, Rao F, Liu W, Ma H, Chi X, Zhong S. "Influence of Ca on the mechanical properties and microstructures of slag-fly ash geopolymers". *Minerals and Mineral Materials*. 2022; 1(1): 2. <http://dx.doi.org/10.20517/mmm.2021.02>
- [78] I. Garcia-Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, et D. E. Macphee, « Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram Na₂O–CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O », *Cement and Concrete Research*, vol. 41, n° 9, p. 923-931, sept. 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2011.05.006.
- [79] M. Criado, W. Aperador, et I. Sobrados, « Microstructural and Mechanical Properties of Alkali Activated Colombian Raw Materials », *Materials (Basel)*, vol. 9, n° 3, p. 158, mars 2016, doi: 10.3390/ma9030158.
- [80] R. Pouhet, « Formulation and durability of metakaolin-based geopolymers », These de doctorat, Toulouse 3, 2015. Consulté le: 24 juin 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2015TOU30085>
- [81] W. K. Part, M. Ramli, et C. B. Cheah, « An overview on the influence of various factors on the properties of geopolymer concrete derived from industrial by-products », *Construction and Building Materials*, vol. 77, p. 370-395, févr. 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.12.065.
- [82] A. Kamaloo, Y. Ganjkanlou, S. H. Aboutalebi, et H. Nuranian, « Modeling of compressive strength of Metakaolin based geopolymers by the use of artificial neural network », *International Journal of Engineering, Transactions A: Basics*, vol. 23, p. 145-152, avr. 2010.
- [83] S. T., K. R. P.R., S. M., S. A., et J. R., « A state-of-the-art on development of geopolymer concrete and its field applications », *Case Studies in Construction Materials*, vol. 16, p. e00812, juin 2022, doi: 10.1016/j.cscm.2021.e00812.
- [84] Cyr. Martin, R-092 PEUT-ON FORMULER UN GÉOPOLYMÈRE OU UN LIANT ALCALIACTIVE COMME UN CIMENT PORTLAND ?», NoMaD 2018 [En ligne], Actes du colloque, URL : <https://popups.uliege.be/nomad2018/index.php?id=561>.
- [85] H. Wang, H. Wu, Z. Xing, R. Wang, et S. Dai, « The Effect of Various Si/Al, Na/Al Molar Ratios and Free Water on Micromorphology and Macro-Strength of Metakaolin-Based Geopolymer », *Materials (Basel)*, vol. 14, n° 14, p. 3845, juill. 2021, doi: 10.3390/ma14143845.
- [86] J. Liu, J.-H. Doh, H. L. Dinh, D. E. L. Ong, G. Zi, et I. You, « Effect of Si/Al molar ratio on the strength behavior of geopolymer derived from various industrial waste: A current state of the art review », *Construction and Building Materials*, vol. 329, p. 127134, avr. 2022, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127134.

- [87] M. O. Yusuf, M. A. Megat Johari, Z. A. Ahmad, et M. Maslehuudin, « Effects of H₂O/Na₂O molar ratio on the strength of alkaline activated ground blast furnace slag-ultrafine palm oil fuel ash based concrete », *Materials & Design (1980-2015)*, vol. 56, p. 158-164, avr. 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2013.09.078.
- [88] A. D. Hounsi, « How does Na, K alkali metal concentration change the early age structural characteristic of kaolin-based geopolymers », *Ceramics International*, p. 10, 2014.
- [89] R. Karam, « Valorisation de sédiments marins non calcinés dans un liant alcali-activé à base de Laitier de Haut-Fourneau », p. 213, 2019.
- [90] S. Peirce, L. Santoro, S. Andini, F. Montagnaro, C. Ferone, et R. Cioffi, « Clay sediment geopolymerization by means of alkali metal aluminate activation », *RSC Advances*, vol. 5, n° 130, p. 107662-107669, 2015, doi: 10.1039/C5RA22140D.
- [91] C. Ferone, F. Colangelo, R. Cioffi, F. Montagnaro, et L. Santoro, « Use of reservoir clay sediments as raw materials for geopolymer binders », *Advances in Applied Ceramics*, vol. 112, p. 184, mai 2013, doi: 10.1179/1743676112Y.0000000064.
- [92] H. Slimanou, D. Eliche-Quesada, S. Kherbache, N. Bouzidi, et A. /K. Tahakourt, « Harbor Dredged Sediment as raw material in fired clay brick production: Characterization and properties », *Journal of Building Engineering*, vol. 28, p. 101085, mars 2020, doi: 10.1016/j.jobbe.2019.101085.
- [93] S. Lirer, « Mechanical and chemical properties of composite materials made of dredged sediments in a fly-ash based geopolymer », *Journal of Environmental Management*, p. 7, 2017.
- [94] I. Moghrabi, H. Ranaivomanana, F. Bendahmane, O. Amiri, et D. Levacher, « Modelling the mechanical strength development of treated fine sediments: a statistical approach », *Environmental Technology*, vol. 40, n° 14, p. 1890-1909, juin 2019, doi: 10.1080/09593330.2018.1432697.
- [95] A. Z. Khalifa *et al.*, « Advances in alkali-activation of clay minerals », *Cement and Concrete Research*, vol. 132, p. 106050, juin 2020, doi: 10.1016/j.cemconres.2020.106050.
- [96] M. Elzeadani, D. V. Bompa, et A. Y. Elghazouli, « One part alkali activated materials: A state-of-the-art review », *Journal of Building Engineering*, vol. 57, p. 104871, oct. 2022, doi: 10.1016/j.jobbe.2022.104871.
- [97] H. Castillo *et al.*, « Factors Affecting the Compressive Strength of Geopolymers: A Review », *Minerals*, vol. 11, n° 12, p. 1317, nov. 2021, doi: 10.3390/min11121317.
- [98] J. G. S. van J. and et J. S. J. van Deventer*, « Effect of the Alkali Metal Activator on the Properties of Fly Ash-Based Geopolymers », ACS Publications. Consulté le: 2 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie980804b>
- [99] K. Komnitsas, « Co-valorization of marine sediments and construction & demolition wastes through alkali activation », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4, n° 4, Part A, p. 4661-4669, déc. 2016, doi: 10.1016/j.jece.2016.11.003.

- [100] P. Nath et P. K. Sarker, « Effect of GGBFS on setting, workability and early strength properties of fly ash geopolymer concrete cured in ambient condition », *Construction and Building Materials*, vol. 66, p. 163-171, sept. 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.05.080.
- [101] A. Hasnaoui, E. Ghorbel, et G. Wardeh, « Optimization approach of granulated blast furnace slag and metakaolin based geopolymer mortars », *Construction and Building Materials*, vol. 198, p. 10-26, févr. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.11.251.
- [102] D. Hardjito, S. E. Wallah, D. M. J. Sumajouw, et B. V. Rangan, « ON THE DEVELOPMENT OF FLY ASH-BASED GEOPOLYMER CONCRETE », *ACI Materials Journal*, vol. 101, n° 6, nov. 2004, Consulté le: 2 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://trid.trb.org/view/746792>
- [103] P. Pavithra, M. Srinivasula Reddy, P. Dinakar, B. Hanumantha Rao, B. K. Satpathy, et A. N. Mohanty, « A mix design procedure for geopolymer concrete with fly ash », *Journal of Cleaner Production*, vol. 133, p. 117-125, oct. 2016, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.05.041.
- [104] A. Hassan, M. Arif, et M. Shariq, « Use of geopolymer concrete for a cleaner and sustainable environment – A review of mechanical properties and microstructure », *Journal of Cleaner Production*, vol. 223, p. 704-728, juin 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.03.051.
- [105] D. Khale et R. Chaudhary, « Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review », *J Mater Sci*, vol. 42, n° 3, p. 729-746, févr. 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0401-4.
- [106] P. Zhang, Y. Zheng, K. Wang, et J. Zhang, « A review on properties of fresh and hardened geopolymer mortar », *Composites Part B: Engineering*, vol. 152, p. 79-95, nov. 2018, doi: 10.1016/j.compositesb.2018.06.031.
- [107] K. Z. Farhan, M. A. M. Johari, et R. Demirboğa, « Assessment of important parameters involved in the synthesis of geopolymer composites: A review », *Construction and Building Materials*, vol. 264, p. 120276, déc. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120276.
- [108] Z. Zuhua, et al., Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer, *Appl. Clay Sci.* 43 (2) (2009) 218–223.
- [109] A. C. E. Idrissi, « Géopolymérisation et activation alcaline des coulis d'injection : structuration, micromécanique et résistance aux sollicitations physico-chimiques », p. 181.
- [110] M. Bassani, L. Tefa, B. Coppola, et P. Palmero, « Alkali-activation of aggregate fines from construction and demolition waste: Valorisation in view of road pavement subbase applications », *Journal of Cleaner Production*, vol. 234, p. 71-84, oct. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.06.207.
- [111] NF EN 196-1, Afnor EDITIONS. Consulté le: 18 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-en-1961/methodes-dessais-des-ciments-partie-1-determination-des-resistances/fa184622/57803>

- [112] NF EN 196-3, Afnor EDITIONS. Consulté le: 8 août 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-en-1963/methodes-dessai-des-ciments-partie-3-determination-du-temps-de-prise-et-de-/fa186374/79422>
- [113] NF EN 1015-11, Afnor EDITIONS. Consulté le: 18 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-en-101511/methodes-dessai-des-mortiers-pour-maconnerie-partie-11-determination-de-la-/fa189085/84252>
- [114] G. D. MacLean, R. A. Main, T. E. Anderson, et P. V. Best, « Connective tissue ossification presenting in the skin », *Arch Dermatol*, vol. 94, n° 2, p. 168-174, août 1966.
- [115] G.F. Piepel, A note comparing component-slop, Scheffé and Cox parameterizations of the linear mixture experiment model, *J. Appl. Statistics* 33 (4) (2006) 397–403, <https://doi.org/10.1080/02664760500449170>
- [116] R. Zentar, N.-E. Abriak, et V. Dubois, « Effects of salts and organic matter on Atterberg limits of dredged marine sediments », *Applied Clay Science*, vol. 42, n° 3, p. 391-397, janv. 2009, doi: 10.1016/j.clay.2008.04.003.
- [117] W. Maherzi and F. B. Abdelghani, “Dredged Marine Sediments Geotechnical Characterisation for Their Reuse in Road Construction”, *Eng. J.*, vol. 18, no. 4, pp. 27-37, Oct. 2014.
- [118] R. R. Weiler et A. A. MILLSt, « Surface properties and pore structure of marine sediments ».
- [119] V. Dubois, Etude du comportement physico-mécanique et caractérisation environnementale des sédiments marins : valorisation en technique routière, 2006
- [120] K. E. Clare et P. T. Sherwood, « The effect of organic matter on the setting of soil-cement mixtures », *Journal of Applied Chemistry*, vol. 4, n° 11, p. 625-630, 1954, doi: 10.1002/jctb.5010041107.
- [121] P. Rovnaník, « Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer », *Construction and Building Materials*, vol. 24, n° 7, p. 1176-1183, juill. 2010, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2009.12.023.
- [122] M. Criado, A. Palomo, et A. Fernández-Jiménez, « Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products », *Fuel*, vol. 84, n° 16, p. 2048-2054, nov. 2005, doi: 10.1016/j.fuel.2005.03.030.
- [123] A. Marsh, A. Heath, P. Patureau, M. Evernden, et P. Walker, « Phase formation behaviour in alkali activation of clay mixtures », *Applied Clay Science*, vol. 175, p. 10-21, juill. 2019, doi: 10.1016/j.clay.2019.03.037.
- [124] F. Mostefa, N.-E. Bouhamou, S. Aggoune, et H. Mesbah, « Elaboration of geopolymer cement based on dredged sediment », *Journal of Materials and Engineering Structures*, vol. 6, n° 1, p. 39, 2019.
- [125] F. Messina, C. Ferone, F. Colangelo, et R. Cioffi, « Low temperature alkaline activation of weathered fly ash: Influence of mineral admixtures on early age performance », *Construction*

- and Building Materials*, vol. 86, p. 169-177, juill. 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.02.069.
- [126] B. Rekik, M. Boutouil, and A. Pantet. Geotechnical properties of cement treated sediment: influence of the organic matter and cement contents. *International Journal of Geotechnical Engineering*, 3(2):205–214, 2009. doi: 10.3328/IJGE.2009.03.02.205-214
- [127] S. H. Chew, A. H. M. Kamruzzaman, et F. H. Lee, « Physicochemical and Engineering Behavior of Cement Treated Clays », *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, vol. 130, n° 7, p. 696-706, juill. 2004, doi: 10.1061/(ASCE)1090-0241(2004)130:7(696).
- [128] B. S. Gebregziabihier, R. Thomas, et S. Peethamparan, « Very early-age reaction kinetics and microstructural development in alkali-activated slag », *Cement and Concrete Composites*, vol. 55, p. 91-102, janv. 2015, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2014.09.001.
- [129] R. R. Lloyd, J. L. Provis, et J. S. J. van Deventer, « Microscopy and microanalysis of inorganic polymer cements. 2: the gel binder », *J Mater Sci*, vol. 44, n° 2, p. 620-631, janv. 2009, doi: 10.1007/s10853-008-3078-z.
- [130] F. Puertas, M. Palacios, et J. L. Provis, « Admixtures », in *Alkali Activated Materials: State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM*, J. L. Provis et J. S. J. van Deventer, Éd., in RILEM State-of-the-Art Reports. , Dordrecht: Springer Netherlands, 2014, p. 145-156. doi: 10.1007/978-94-007-7672-2_6.
- [131] C. Boutterin et J. Davidovits, *Réticulation Géopolymérique (LTGS) et Matériaux de Construction*, vol. 1. 1988, p. 88.
- [132] C. Y. Heah *et al.*, « Study on solids-to-liquid and alkaline activator ratios on kaolin-based geopolymers », *Construction and Building Materials*, vol. 35, p. 912-922, oct. 2012, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.04.102.
- [133] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, et S. Rossignol, « In situ inorganic foams prepared from various clays at low temperature », *Applied Clay Science*, vol. 51, n° 1-2, p. 15-22, janv. 2011, doi: 10.1016/j.clay.2010.10.016.
- [134] A. Marsh, Alkali activated earth construction materials, 3 Apr 2019
- [135] S. Hosseini, N. A. Brake, M. Nikookar, Ö. Günaydın-Şen, et H. A. Snyder, « Enhanced strength and microstructure of dredged clay sediment-fly ash geopolymer by mechanochemical activation », *Construction and Building Materials*, vol. 301, p. 123984, sept. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.123984.
- [136] E. Mahfoud, W. Maherzi, K. Ndiaye, M. Benzerzour, S. Aggoun, et N.-E. Abriak, « Mechanical and microstructural properties of just add water geopolymer cement comprised of Thermo-Mechanical synthesis Sediments-Fly ash mix », *Construction and Building Materials*, vol. 400, p. 132626, oct. 2023, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2023.132626.

- [137] E. Ozcelikci *et al.*, « A comprehensive study on the compressive strength, durability-related parameters and microstructure of geopolymer mortars based on mixed construction and demolition waste », *Journal of Cleaner Production*, vol. 396, p. 136522, avr. 2023, doi: 10.1016/j.jclepro.2023.136522.
- [138] T. Lecomte, « DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE », p. 414, 2018.
- [139] X.-D. Cong, R. J. Kirkpatrick, et S. Diamond, « ²⁹Si MAS NMR spectroscopic investigation of alkali silica reaction product gels », *Cement and Concrete Research*, vol. 23, n° 4, p. 811-823, juill. 1993, doi: 10.1016/0008-8846(93)90035-8.
- [140] S. V. Patil, V. B. Karikatti, et M. Chitawadagi, « Granulated Blast-Furnace Slag (GGBS) based Geopolymer concrete - Review Concrete - Review », *International Journal of Advanced Science and Engineering*, vol. 5, n° 1, p. 879, août 2018, doi: 10.29294/IJASE.5.1.2018.789-885.
- [141] F. Souayfan, E. Rozière, M. Paris, D. Deneele, A. Loukili, et C. Justino, « ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR spectroscopic studies of activated metakaolin-slag mixtures », *Construction and Building Materials*, vol. 322, p. 126415, mars 2022, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2022.126415.
- [142] Q. Tian, B. Guo, et K. Sasaki, « Immobilization mechanism of Se oxyanions in geopolymer: Effects of alkaline activators and calcined hydrotalcite additive », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 387, p. 121994, avr. 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121994.
- [143] T. Schade, F. Bellmann, et B. Middendorf, « Quantitative analysis of C-(K)-A-S-H-amount and hydrotalcite phase content in finely ground highly alkali-activated slag/silica fume blended cementitious material », *Cement and Concrete Research*, vol. 153, p. 106706, mars 2022, doi: 10.1016/j.cemconres.2021.106706.
- [144] L.-Y. Xu, Y. Alrefaei, Y.-S. Wang, et J.-G. Dai, « Recent advances in molecular dynamics simulation of the N-A-S-H geopolymer system: modeling, structural analysis, and dynamics », *Construction and Building Materials*, vol. 276, p. 122196, mars 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.122196.
- [145] Q. Wan *et al.*, « Geopolymerization reaction, microstructure and simulation of metakaolin-based geopolymers at extended Si/Al ratios », *Cement and Concrete Composites*, vol. 79, p. 45-52, mai 2017, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2017.01.014.
- [146] NF EN 196-9, Afnor EDITIONS. Consulté le: 8 août 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-en-1969/methodes-dessai-des-ciments-partie-9-chaleur-dhydratation-methode-semiadiab/fa164015/36458>
- [147] A. Zambon, « Formulation et caractérisation physique d'un béton léger de mousse et à base d'argile: valorisation des sédiments fins de dragage », Université de Bordeaux.
- [148] M. Boutouil et D. Levacher, « Étude expérimentale de la solidification d'une vase de dragage à base de ciments: évaluation de la porosité et de la structure poreuse après solidification », *Mat. Struct.*, vol. 34, n° 3, p. 186-192, avr. 2001, doi: 10.1007/BF02480510.

- [149] N. Cristelo, S. Glendinning, L. Fernandes, et A. T. Pinto, « Effect of calcium content on soil stabilisation with alkaline activation », *Construction and Building Materials*, vol. 29, p. 167-174, avr. 2012, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.10.049.
- [150] P. Chindaprasirt, T. Phoo-ngernkham, S. Hanjitsuwan, S. Horpibulsuk, A. Poowancum, et B. Injorhor, « Effect of calcium-rich compounds on setting time and strength development of alkali-activated fly ash cured at ambient temperature », *Case Studies in Construction Materials*, vol. 9, p. e00198, déc. 2018, doi: 10.1016/j.cscm.2018.e00198.
- [151] J. R. Anderson et K. C. Pratt, *Introduction to Characterization and Testing of Catalysts*. Academic Press, 1985.
- [152] M. C. G. Juenger, F. Winnefeld, J. L. Provis, et J. H. Ideker, « Advances in alternative cementitious binders », *Cement and Concrete Research*, vol. 41, n° 12, p. 1232-1243, déc. 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.11.012.
- [153] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, et D. E. Macphee, « Effect of Calcium Additions on N–A–S–H Cementitious Gels », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, n° 7, p. 1934-1940, 2010, doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.03668.x.
- [154] S. Alonso et A. Palomo, « Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio », *Materials Letters*, vol. 47, n° 1, p. 55-62, janv. 2001, doi: 10.1016/S0167-577X(00)00212-3.
- [155] U. De Filippis, E. Prud'homme, et S. Meille, « Relation between activator ratio, hydration products and mechanical properties of alkali-activated slag », *Construction and Building Materials*, vol. 266, p. 120940, janv. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120940.
- [156] H. Xu et J. S. J. Van Deventer, « Microstructural characterisation of geopolymers synthesised from kaolinite/stilbite mixtures using XRD, MAS-NMR, SEM/EDX, TEM/EDX, and HREM », *Cement and Concrete Research*, vol. 32, n° 11, p. 1705-1716, nov. 2002, doi: 10.1016/S0008-8846(02)00859-1.
- [157] D. Kong, G. He, H. Pan, Y. Weng, N. Du, et J. Sheng, « Influences and Mechanisms of Nano-C-S-H Gel Addition on Fresh Properties of the Cement-Based Materials with Sucrose as Retarder », *Materials*, vol. 13, n° 10, Art. n° 10, janv. 2020, doi: 10.3390/ma13102345.
- [158] R. Zarzuela *et al.*, « Producing C-S-H gel by reaction between silica oligomers and portlandite: A promising approach to repair cementitious materials », *Cement and Concrete Research*, vol. 130, p. 106008, avr. 2020, doi: 10.1016/j.cemconres.2020.106008.
- [159] K. Somna, C. Jaturapitakkul, P. Kajitvichyanukul, et P. Chindaprasirt, « NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature », *Fuel*, vol. 90, n° 6, p. 2118-2124, juin 2011, doi: 10.1016/j.fuel.2011.01.018.
- [160] P. N. Lemougna *et al.*, « Thermal stability of one-part metakaolin geopolymer composites containing high volume of spodumene tailings and glass wool », *Cement and Concrete Composites*, vol. 114, p. 103792, nov. 2020, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103792.

- [161] C. Ng, U. J. Alengaram, L. S. Wong, K. H. Mo, M. Z. Jumaat, et S. Ramesh, « A review on microstructural study and compressive strength of geopolymer mortar, paste and concrete », *Construction and Building Materials*, vol. 186, p. 550-576, oct. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.07.075.
- [162] M. Flegar, M. Serdar, D. Londono-Zuluaga, et K. Scrivener, « Overview of clay as supplementary cementitious material », in *5th Symposium on Doctoral Studies in Civil Engineering*, University of Zagreb Faculty of Civil Engineering, sept. 2019, p. 163-174. doi: 10.5592/CO/PhDSym.2019.14.
- [163] C. Rodrigue Kaze *et al.*, « Synergetic effect of rice husk ash and quartz sand on microstructural and physical properties of laterite clay based geopolymer », *Journal of Building Engineering*, vol. 43, p. 103229, nov. 2021, doi: 10.1016/j.job.2021.103229.
- [164] R. Maddalena, K. Li, P. A. Chater, S. Michalik, et A. Hamilton, « Direct synthesis of a solid calcium-silicate-hydrate (C-S-H) », *Construction and Building Materials*, vol. 223, p. 554-565, oct. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.06.024.
- [165] « G. Engelhardt und D. Michel: High Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites. John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1987. 485 Seiten, Preis: \$ 55.-. | Semantic Scholar ». Consulté le: 8 août 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.semanticscholar.org/paper/G.-Engelhardt-und-D.-Michel%3A-High-Resolution-Solid-Lechert/a13607e3bf71a5ed6fe50483860e9079d598e97d>
- [166] A. Autef, « Formulation géopolymère : influence des rapports molaires Si/K et Si/Al sur les réactions de polycondensation au sein de gels aluminosilicatés », These de doctorat, Limoges, 2013. Consulté le: 8 août 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2013LIMO4010>
- [167] C. Ferone *et al.*, « Thermally treated clay sediments as geopolymer source material », *Applied Clay Science*, vol. 107, p. 195-204, avr. 2015, doi: 10.1016/j.clay.2015.01.027.
- [168] S. Prasanphan, K. Hemra, A. Wannagon, T. Kobayashi, S. Onutai, et S. Jiemsirilers, « ²⁹Si and ²⁷Al NMR study of the structural transformation of calcined kaolin residue-based geopolymer using low alkali activator content for sustainable construction materials », *Journal of Building Engineering*, vol. 70, p. 106332, juill. 2023, doi: 10.1016/j.job.2023.106332.
- [169] Y. Liang, D. Levacher, A. Razakamanantsoa, et D. Deneele, *Sédiments fins renforcés par une matrice ciment-fibre : recherche d'une formulation optimale*. 2014, p. 1036. doi: 10.5150/jngcgc.2014.113.
- [170] B. Walkley, R. S. Nicolas, M.-A. Sani, J. D. Gehman, J. S. J. van Deventer, et J. L. Provis, « Phase evolution of Na₂O–Al₂O₃–SiO₂–H₂O gels in synthetic aluminosilicate binders », *Dalton Trans.*, vol. 45, n° 13, p. 5521-5535, mars 2016, doi: 10.1039/C5DT04878H.

- [171] A. Buchwald, M. Hohmann, K. Posern, et E. Brendler, « The suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw material for geopolymer binders », *Applied Clay Science*, vol. 46, n° 3, p. 300-304, nov. 2009, doi: 10.1016/j.clay.2009.08.026.
- [172] S. A. Bernal *et al.*, « Binder Chemistry – High-Calcium Alkali-Activated Materials », in *Alkali Activated Materials: State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM*, J. L. Provis et J. S. J. van Deventer, Éd., in RILEM State-of-the-Art Reports. , Dordrecht: Springer Netherlands, 2014, p. 59-91. doi: 10.1007/978-94-007-7672-2_3.
- [173] P. Acker et F.-J. Ulm, « Creep and shrinkage of concrete: physical origins and practical measurements », *Nuclear Engineering and Design*, vol. 203, n° 2, p. 143-158, janv. 2001, doi: 10.1016/S0029-5493(00)00304-6.
- [174] H. Zhu, Y. Hu, Q. Li, et R. Ma, « Restrained cracking failure behavior of concrete due to temperature and shrinkage », *Construction and Building Materials*, vol. 244, p. 118318, mai 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118318.
- [175] M. Mastali, P. Kinnunen, A. Dalvand, R. Mohammadi Firouz, et M. Illikainen, « Drying shrinkage in alkali-activated binders – A critical review », *Construction and Building Materials*, vol. 190, p. 533-550, nov. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.09.125.
- [176] D. P. Bentz, « A review of early-age properties of cement-based materials », *Cement and Concrete Research*, vol. 38, n° 2, p. 196-204, févr. 2008, doi: 10.1016/j.cemconres.2007.09.005.
- [177] D. Huang, P. Chen, H. Peng, Y. Yang, Q. Yuan, et M. Su, « A review and comparison study on drying shrinkage prediction between alkali-activated fly ash/slag and ordinary Portland cement », *Construction and Building Materials*, vol. 305, p. 124760, oct. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.124760.
- [178] B. Zhang, H. Zhu, Y. Cheng, G. F. Huseien, et K. W. Shah, « Shrinkage mechanisms and shrinkage-mitigating strategies of alkali-activated slag composites: A critical review », *Construction and Building Materials*, vol. 318, p. 125993, févr. 2022, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.125993.
- [179] F. Matalkah, T. Salem, M. Shaafaey, et P. Soroushian, « Drying shrinkage of alkali activated binders cured at room temperature », *Construction and Building Materials*, vol. 201, p. 563-570, mars 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.12.223.
- [180] F. Collins et J. G. Sanjayan, « Microcracking and strength development of alkali activated slag concrete », *Cement and Concrete Composites*, vol. 23, n° 4, p. 345-352, août 2001, doi: 10.1016/S0958-9465(01)00003-8.
- [181] F. Collins et J. G. Sanjayan, « Cracking tendency of alkali-activated slag concrete subjected to restrained shrinkage », *Cement and Concrete Research*, vol. 30, n° 5, p. 791-798, mai 2000, doi: 10.1016/S0008-8846(00)00243-X.

- [182] S. B. Singh, P. Munjal, et N. Thammishetti, « Role of water/cement ratio on strength development of cement mortar », *Journal of Building Engineering*, vol. 4, p. 94-100, déc. 2015, doi: 10.1016/j.jobbe.2015.09.003.
- [183] K. Kovler et S. Zhutovsky, « Overview and Future Trends of Shrinkage Research », *Mater Struct*, vol. 39, n° 9, p. 827-847, nov. 2006, doi: 10.1617/s11527-006-9114-z.
- [184] F. Collins et J. G. Sanjayan, « Effect of pore size distribution on drying shrinking of alkali-activated slag concrete », *Cement and Concrete Research*, vol. 30, n° 9, p. 1401-1406, sept. 2000, doi: 10.1016/S0008-8846(00)00327-6.
- [185] Y. Ling, K. Wang, et C. Fu, « Shrinkage behavior of fly ash based geopolymer pastes with and without shrinkage reducing admixture », *Cement and Concrete Composites*, vol. 98, p. 74-82, avr. 2019, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2019.02.007.
- [186] S. Aydın et B. Baradan, « The effect of fiber properties on high performance alkali-activated slag/silica fume mortars », *Composites Part B: Engineering*, vol. 45, n° 1, p. 63-69, févr. 2013, doi: 10.1016/j.compositesb.2012.09.080.
- [187] H. Ye et A. Radlińska, « Shrinkage mechanisms of alkali-activated slag », *Cement and Concrete Research*, vol. 88, p. 126-135, oct. 2016, doi: 10.1016/j.cemconres.2016.07.001.
- [188] D. Krizan et B. Zivanovic, « Effects of dosage and modulus of water glass on early hydration of alkali-slag cements », *Cement and Concrete Research*, vol. 32, n° 8, p. 1181-1188, août 2002, doi: 10.1016/S0008-8846(01)00717-7.
- [189] H. Beushausen et L. Fernandez Luco, Éd., *Performance-Based Specifications and Control of Concrete Durability: State-of-the-Art Report RILEM TC 230-PSC*, vol. 18. in RILEM State-of-the-Art Reports, vol. 18. Dordrecht: Springer Netherlands, 2016. doi: 10.1007/978-94-017-7309-6.
- [190] C. Dow et F. P. Glasser, « Calcium carbonate efflorescence on Portland cement and building materials », *Cement and Concrete Research*, vol. 33, n° 1, p. 147-154, janv. 2003, doi: 10.1016/S0008-8846(02)00937-7.
- [191] M. A. Longhi, E. D. Rodríguez, B. Walkley, Z. Zhang, et A. P. Kirchheim, « Metakaolin-based geopolymers: Relation between formulation, physicochemical properties and efflorescence formation », *Composites Part B: Engineering*, vol. 182, p. 107671, févr. 2020, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.107671.
- [192] F. Škvára, L. Kopecký, V. Šmilauer, et Z. Bittnar, « Material and structural characterization of alkali activated low-calcium brown coal fly ash », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 168, n° 2, p. 711-720, sept. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.089.
- [193] L. Simão, E. Fernandes, D. Hotza, M. J. Ribeiro, O. R. K. Montedo, et F. Raupp-Pereira, « Controlling efflorescence in geopolymers: A new approach », *Case Studies in Construction Materials*, vol. 15, p. e00740, déc. 2021, doi: 10.1016/j.cscm.2021.e00740.

- [194] Y. Ge, X. Tian, D. Huang, Q. Zhong, Y. Yang, et H. Peng, « Understanding efflorescence behavior and compressive strength evolution of metakaolin-based geopolymer under a pore structure perspective », *Journal of Building Engineering*, vol. 66, p. 105828, mai 2023, doi: 10.1016/j.job.2023.105828.
- [195] Liang K, Cui K, Sabri MMS, Huang J. Influence Factors in the Wide Application of Alkali-Activated Materials: A Critical Review about Efflorescence. *Materials*. 2022; 15(18):6436. <https://doi.org/10.3390/ma15186436>
- [196] E. Rozière, A. Loukili, R. El Hachem, et F. Grondin, « Durability of concrete exposed to leaching and external sulphate attacks », *Cement and Concrete Research*, vol. 39, n° 12, p. 1188-1198, déc. 2009, doi: 10.1016/j.cemconres.2009.07.021.
- [197] P. Pradhan, S. Dwibedy, M. Pradhan, S. Panda, et S. K. Panigrahi, « Durability characteristics of geopolymer concrete - Progress and perspectives », *Journal of Building Engineering*, vol. 59, p. 105100, nov. 2022, doi: 10.1016/j.job.2022.105100.
- [198] M. Amran *et al.*, « Long-term durability properties of geopolymer concrete: An in-depth review », *Case Studies in Construction Materials*, vol. 15, p. e00661, déc. 2021, doi: 10.1016/j.cscm.2021.e00661.
- [199] G. Yang, J. Zhao, et Y. Wang, « Durability properties of sustainable alkali-activated cementitious materials as marine engineering material: A review », *Materials Today Sustainability*, vol. 17, p. 100099, mars 2022, doi: 10.1016/j.mtsust.2021.100099.
- [200] T. Bakharev, « Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions », *Cement and Concrete Research*, vol. 35, n° 6, p. 1233-1246, juin 2005, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.09.002.
- [201] H. Zhao, Y. Hu, Z. Tang, K. Wang, Y. Li, et W. Li, « Deterioration of concrete under coupled aggressive actions associated with load, temperature and chemical attacks: A comprehensive review », *Construction and Building Materials*, vol. 322, p. 126466, mars 2022, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2022.126466.
- [202] D. Shi, Y. Yao, J. Ye, et W. Zhang, « Effects of seawater on mechanical properties, mineralogy and microstructure of calcium silicate slag-based alkali-activated materials », *Construction and Building Materials*, vol. 212, p. 569-577, juill. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.03.288.
- [203] P. Ghadir et H. R. Razeghi, « Effects of sodium chloride on the mechanical strength of alkali activated volcanic ash and slag pastes under room and elevated temperatures », *Construction and Building Materials*, vol. 344, p. 128113, août 2022, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2022.128113.
- [204] W. Cai *et al.*, « Chloride binding behavior of synthesized reaction products in alkali-activated slag », *Composites Part B: Engineering*, vol. 238, p. 109919, juin 2022, doi: 10.1016/j.compositesb.2022.109919.

- [205] NF EN 12390-16, Afnor EDITIONS. Consulté le: 23 août 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-en-1239016/essais-pour-beton-durci-partie-16-determination-du-retrait-du-beton/fa191174/84016>
- [206] NF P18-459, Afnor EDITIONS. Consulté le: 23 août 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-p18459/beton-essai-pour-beton-durci-essai-de-porosite-et-de-masse-volumique/fa160729/34961>
- [207] A. ZAMBON, N. SAIYOURI, et Z.-M. Sbartaï, « Formulation et comportement d'un béton allégé à base de sédiments marins », *Rencontres Universitaires de Génie Civil*, mai 2015, Consulté le: 20 octobre 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01167680>
- [208] NF P94-100, Afnor EDITIONS. Consulté le: 23 août 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-p94100/sols-reconnaissance-et-essais-materiaux-traites-a-la-chaux-et-ou-aux-liants/fa203978/332896>
- [209] P18-837 Afnor EDITIONS. Consulté le: 23 août 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/p18837/produits-speciaux-destines-aux-constructions-en-beton-hydraulique-produits-/fa027764/10678>
- [210] G. Massaad, E. Rozière, A. Loukili, et L. Izoret, « Advanced testing and performance specifications for the cementitious materials under external sulfate attacks », *Construction and Building Materials*, vol. 127, p. 918-931, nov. 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.09.133.
- [211] M. E. Khoury, « Effets de l'environnement marin sur les propriétés mécaniques, la minéralogie et la microstructure des matériaux cimentaires », *Academic Journal of Civil Engineering*, vol. 40, n° 1, Art. n° 1, mai 2022, doi: 10.26168/ajce.40.1.82.
- [212] N.-E. Bouhamou, F. Mostefa, A. Mebrouki, K. Bendani, et N. Belas, « Influence of dredged sediment on the shrinkage behavior of self-compacting concrete », *Mater. Tehnol.*, vol. 50, n° 1, p. 127-135, févr. 2016, doi: 10.17222/mit.2013.252.
- [213] C. Van Bunderen, R. Snellings, L. Vandewalle, et Ö. Cizer, « Early-age hydration and autogenous deformation of cement paste containing flash calcined dredging sediments », *Construction and Building Materials*, vol. 200, p. 104-115, mars 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.12.090.
- [214] B. Zhang, H. Zhu, P. Feng, et P. Zhang, « A review on shrinkage-reducing methods and mechanisms of alkali-activated/geopolymer systems: Effects of chemical additives », *Journal of Building Engineering*, vol. 49, p. 104056, mai 2022, doi: 10.1016/j.job.2022.104056.
- [215] Z. Li, S. Zhang, Y. Zuo, W. Chen, et G. Ye, « Chemical deformation of metakaolin based geopolymer », *Cement and Concrete Research*, vol. 120, p. 108-118, juin 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.03.017.

- [216] R. Si, Q. Dai, S. Guo, et J. Wang, « Mechanical property, nanopore structure and drying shrinkage of metakaolin-based geopolymer with waste glass powder », *Journal of Cleaner Production*, vol. 242, p. 118502, janv. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.118502.
- [217] L. Zhang, X. Qian, T. Lin, S. Ruan, D. Yan, et K. Qian, « Is early drying shrinkage still determined by the mesopore content? A case study of cement paste with minerals », *Journal of Building Engineering*, vol. 50, p. 104187, juin 2022, doi: 10.1016/j.job.2022.104187.
- [218] What is the difference between geopolymer and alkali activated cement? | ResearchGate forum, <https://www.researchgate.net/post/What-is-the-difference-between-geopolymer-and-alkali-activated-cement> (consulté le 23 août 2023).
- [219] G. Bumanis, D. Bajare, A. Korjamins, et D. Vaičiukynienė, « Sulfate and Freeze-Thaw Resistance of Porous Geopolymer Based on Waste Clay and Aluminum Salt Slag », *Minerals*, vol. 12, n° 9, Art. n° 9, sept. 2022, doi: 10.3390/min12091140.
- [220] Z. Zhang, J. L. Provis, X. Ma, A. Reid, et H. Wang, « Efflorescence and subflorescence induced microstructural and mechanical evolution in fly ash-based geopolymers », *Cement and Concrete Composites*, vol. 92, p. 165-177, sept. 2018, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2018.06.010.
- [221] K. Chen, D. Wu, L. Xia, Q. Cai, et Z. Zhang, « Geopolymer concrete durability subjected to aggressive environments – A review of influence factors and comparison with ordinary Portland cement », *Construction and Building Materials*, vol. 279, p. 122496, avr. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122496.
- [222] M. Guo *et al.*, « Characterization of the mechanical properties of eco-friendly concrete made with untreated sea sand and seawater based on statistical analysis », *Construction and Building Materials*, vol. 234, p. 117339, févr. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117339.
- [223] NF EN ISO 14040, Afnor EDITIONS. Consulté le: 5 juin 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-en-iso-14040/management-environnemental-analyse-du-cycle-de-vie-principes-et-cadre/fa140281/28170>
- [224] R. Frischknecht et G. Rebitzer, « The ecoinvent database system: a comprehensive web-based LCA database », *Journal of Cleaner Production*, vol. 13, n° 13-14, p. 1337-1343, nov. 2005, doi: 10.1016/j.jclepro.2005.05.002.
- [225] DIOGEN - AFGC. <https://www.afgc.asso.fr/ressources/diogen/>
- [226] T. A. Dang, S. Kamali-Bernard, et W. A. Prince, « Design of new blended cement based on marine dredged sediment », *Construction and Building Materials*, vol. 41, p. 602-611, avr. 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.11.088.
- [227] O. Safer, N. Belas, O. Belaribi, K. Belguesmia, N.-E. Bouhamou, et A. Mebrouki, « Valorization of Dredged Sediments as a Component of Vibrated Concrete: Durability of These Concretes Against Sulfuric Acid Attack », *Int J Concr Struct Mater*, vol. 12, n° 1, p. 44, mai 2018, doi: 10.1186/s40069-018-0270-7.

- [228] Wernet, G., Bauer, C., Steubing, B., Reinhard, J., Moreno-Ruiz, E. et Weidema, B., 2016. La base de données ecoinvent version 3 (partie I): aperçu et méthodologie. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, [en ligne] 21(9), pp.1218–1230. Disponible sur : <<http://link.springer.com/10.1007/s11367-016-1087-8>> [Accédé JJ MM AAAA]. »
- [229] Décret n° 2009-1652 du 23 décembre 2009 portant application de la loi n° 2009-888 du 22 juillet 2009 de développement et de modernisation des services touristiques. 2009.
- [230] NF EN ISO 14044, Afnor EDITIONS. <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-en-iso-14044/management-environnemental-analyse-du-cycle-de-vie-exigences-et-lignes-dire/fa138266/28172> (consulté le 5 juin 2023).
- [231] NF EN ISO 14044 , Afnor EDITIONS. Consulté le: 5 juin 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-en-iso-14044/management-environnemental-analyse-du-cycle-de-vie-exigences-et-lignes-dire/fa138266/28172>
- [232] NF EN 15804+A1, Afnor EDITIONS. Consulté le: 9 janvier 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-en-15804-a1/contribution-des-ouvrages-de-construction-au-developpement-durable-declarat/fa184203/1438>
- [233] CML-IA Characterisation Factors , Leiden University. <https://www.universiteitleiden.nl/en/research/research-output/science/cml-ia-characterisation-factors> (consulté le 9 janvier 2023).
- [234] A. Komkova et G. Habert, « Environmental impact assessment of alkali-activated materials: Examining impacts of variability in constituent production processes and transportation », *Construction and Building Materials*, vol. 363, p. 129032, janv. 2023, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2022.129032.
- [235] O. E. Ige, O. A. Olanrewaju, K. J. Duffy, et O. C. Collins, « Environmental Impact Analysis of Portland Cement (CEM1) Using the Midpoint Method », *Energies*, vol. 15, n° 7, Art. n° 7, janv. 2022, doi: 10.3390/en15072708.
- [236] L. Imtiaz *et al.*, « Life Cycle Impact Assessment of Recycled Aggregate Concrete, Geopolymer Concrete, and Recycled Aggregate-Based Geopolymer Concrete », *Sustainability*, vol. 13, n° 24, Art. n° 24, janv. 2021, doi: 10.3390/su132413515.
- [237] M. Fawer, M. Concannon, et W. Rieber, « Life cycle inventories for the production of sodium silicates », *Int. J. LCA*, vol. 4, n° 4, p. 207, juill. 1999, doi: 10.1007/BF02979498.
- [238] A. Passuello *et al.*, « Evaluation of the potential improvement in the environmental footprint of geopolymers using waste-derived activators », *Journal of Cleaner Production*, vol. 166, p. 680-689, nov. 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.08.007.
- [239] J. Davidovits, *Geopolymer, Green Chemistry and Sustainable Development Solutions: Proceedings of the World Congress Geopolymer 2005*. Geopolymer Institute, 2005.
- [240] S. Fernando, C. Gunasekara, D. W. Law, M. C. M. Nasvi, S. Setunge, et R. Dissanayake, « Life cycle assessment and cost analysis of fly ash–rice husk ash blended alkali-activated concrete »,

- Journal of Environmental Management*, vol. 295, p. 113140, oct. 2021, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.113140.
- [241] G. Habert et C. Ouellet-Plamondon, « Recent update on the environmental impact of geopolymers », *RILEM Technical Letters*, vol. 1, p. 17-23, avr. 2016, doi: 10.21809/rilemtechlett.2016.6.
- [242] M. Weil, K. Dombrowski, et A. Buchwald, « 10 - Life-cycle analysis of geopolymers », in *Geopolymers*, J. L. Provis et J. S. J. van Deventer, Éd., in Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering. , Woodhead Publishing, 2009, p. 194-210. doi: 10.1533/9781845696382.2.194.
- [243] R. Feiz, J. Ammenberg, L. Baas, M. Eklund, A. Helgstrand, et R. Marshall, « Improving the CO2 performance of cement, part I: utilizing life-cycle assessment and key performance indicators to assess development within the cement industry », *Journal of Cleaner Production*, vol. 98, p. 272-281, juill. 2015, doi: 10.1016/j.jclepro.2014.01.083.
- [244] F. Piccinno, R. Hischer, S. Seeger, et C. Som, « From laboratory to industrial scale: a scale-up framework for chemical processes in life cycle assessment studies », *Journal of Cleaner Production*, vol. 135, p. 1085-1097, nov. 2016, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.06.164.
- [245] G. La Scalia, M. Saeli, L. Adelfio, et R. Micale, « From lab to industry: Scaling up green geopolymeric mortars manufacturing towards circular economy », *Journal of Cleaner Production*, vol. 316, p. 128164, sept. 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.128164.
- [246] E. Adesanya *et al.*, « Opportunities to improve sustainability of alkali-activated materials: A review of side-stream based activators », *Journal of Cleaner Production*, vol. 286, p. 125558, mars 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.125558.
- [247] N. Youssef, Z. Lafhaj, et C. Chapiseau, « Economic Analysis of Geopolymer Brick Manufacturing: A French Case Study », *Sustainability*, vol. 12, n° 18, Art. n° 18, janv. 2020, doi: 10.3390/su12187403.
- [248] A. Palomo, O. Maltseva, I. Garcia-Lodeiro, et A. Fernández-Jiménez, « Portland Versus Alkaline Cement: Continuity or Clean Break: “A Key Decision for Global Sustainability” », *Frontiers in Chemistry*, vol. 9, 2021, Consulté le: 30 août 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2021.705475>
- [249] « La tarification du carbone met en jeu la “survie” de certaines industries en Europe, selon une étude ». <https://www.lemoniteur.fr/article/la-tarification-du-carbone-met-en-jeu-la-survie-de-certaines-industries-en-europe-selon-une-etude.2198737> (consulté le 30 août 2023).
- [250] NF P98-128, Afnor EDITIONS. Consulté le: 30 août 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-p98128/assises-de-chaussees-betons-compactes-routiers-et-graves-traitees-aux-liant/fa023861/11118>

- [251] NF EN 1015-6, Afnor EDITIONS. Consulté le: 30 août 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-en-10156/methodes-dessai-des-mortiers-pour-maconnerie-partie-6-determination-de-la-m/fa037045/10524>
- [252] ASTM D6910/D6910M-09 - Standard Test Method for Marsh Funnel Viscosity of Clay Construction Slurries ». Consulté le: 30 août 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://webstore.ansi.org/standards/astm/astmd6910d6910m09>