



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par Université Paul Sabatier  
Spécialité : Génie Civil

---

Présentée et soutenue par **Christelle TRIBOUT**

Le **10 novembre 2010**

**Titre :** *Valorisation de sédiments traités en techniques routières : contribution à la mise en place d'un protocole d'acceptabilité*

---

### JURY

M. Guy DEPELSENAIRE, Ingénieur, SOLVAY SA, examinateur  
M. Gilles ESCADEILLAS, Professeur, Université Paul Sabatier Toulouse, examinateur  
M. Patrick GERMAIN, Professeur, INSA de Lyon, rapporteur  
M. Bernard HUSSON, Maître de Conférences HDR, Université Paul Sabatier Toulouse, directeur de thèse  
M. Ange NZIHOU, Professeur, Ecole des Mines d'Albi, directeur de thèse  
M. William PRINCE-AGBODJAN, Professeur, INSA de Rennes, rapporteur

---

**Ecole doctorale :** Mécanique, Energétique, Génie Civil, Procédés

**Unité de recherche :** Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions & centre RAPSODEE

**Directeur(s) de Thèse :** Bernard HUSSON, Ange NZIHOU



# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier particulièrement Bernard Husson, un de mes directeurs de thèse, avec qui j'avais déjà eu le plaisir de travailler précédemment, pour sa disponibilité et sa grande capacité d'écoute. Il m'a constamment soutenu dans mes démarches, a toujours pris en compte mon avis et a su également me conseiller tout au long de ma thèse. Je le remercie également pour son dévouement, sa gentillesse que j'ai pu constater notamment lors de nos nombreux déplacements.

Je tiens également à remercier Ange Nzihou, mon autre directeur de thèse, pour m'avoir accueillie chaleureusement dans son laboratoire, m'avoir permis d'intégrer une autre équipe de recherche qui ne travaille pas dans le génie civil (et qui est mon domaine de compétences initial) et pour m'avoir fait profiter aussi de sa notoriété internationale. Je lui en suis également reconnaissante pour m'avoir permis de participer à un congrès international à l'autre bout du monde et pour la confiance qu'il m'a accordée.

Cette co-direction de thèse m'a permis d'enrichir mes connaissances scientifiques et de vivre au sein de deux équipes de recherche, ce qui est forcément très formateur.

Je souhaite également exprimer ma gratitude envers la société SOLVAY pour m'avoir fait confiance et m'avoir permis d'intégrer leur équipe de recherche. J'espère avoir répondu à leurs attentes et je tiens à remercier tout particulièrement Guy Depelsenaire, chef de projet chez Solvay S.A., pour son attention accordée à mon travail. Son ouverture d'esprit et sa capacité d'écoute sont particulièrement appréciables et rares dans un tel contexte de recherche. Je voudrais aussi remercier Christine Tahon, Directeur-Général chez Solvay S.A. pour sa sympathie et sa bonne humeur qui sont des sources de motivation. Je tiens également à les remercier pour me permettre de faire encore un autre petit bout de « route » à leurs côtés...

Je tiens à remercier Gilles Escadeillas, directeur du laboratoire du LMDC, pour m'avoir permis de travailler il y a quelque temps à la Fonction Transfert, ce qui m'avait déjà permis d'avoir un avant-goût du travail de recherche en laboratoire et aussi pour m'avoir conseillée tout au long de mon parcours aussi bien dans mes travaux de recherche et d'enseignement que dans mon projet professionnel.

Je remercie également Patrick Germain et William Prince-Agbodjan qui ont bien voulu être rapporteurs sur ce travail ; leurs remarques et les discussions engendrées m'ont été très utiles.

Un merci tout particulier à Bernard Attard, technicien au LMDC, pour son dévouement et sa grande disponibilité, sans qui aucune éprouvette n'aurait pu voir le jour. Il m'a été d'un grand soutien pour la réalisation de mon travail expérimental, aussi bien moral que physique (car fabriquer des éprouvettes de plus de 16kg n'a pas été une mince affaire !!). Il a rendu également ces réalisations bien plus agréables par sa gentillesse et sa galanterie.

Je tiens également à remercier Thanh Binh Nguyen, mon prédécesseur, pour ses bons conseils, sa bienveillance et sa gentillesse. Il m'a permis d'aborder avec sérénité mon début de thèse et je l'en remercie beaucoup.

J'ai également une grande reconnaissance pour tous les techniciens du centre RAPSODEE d'Albi (Céline, Jean-Marie, Sylvie) qui ont été très compréhensifs vis-à-vis des difficultés que pose une thèse en collaboration entre deux laboratoires. Ils m'ont permis d'éviter de longs déplacements et ont toujours su maintenir ma place dans le laboratoire. Je les remercie également pour leur dévouement et leur bonne volonté pour me tenir toujours régulièrement informée de mes expériences « à distance », tout en acceptant les contraintes engendrées par ma localisation sur Toulouse.

Je remercie également tous les membres du laboratoire LMDC, tout particulièrement la gente masculine « aux bras musclés », en particulier Jean-Claude et Laurent, pour avoir été d'une grande galanterie en m'aidant à porter ma fameuse cellule.

Je tiens également à remercier Simone Julien pour sa disponibilité, pour ses remarques précieuses lors de diverses discussions sur mon travail de recherche et même sur des sujets scientifiques qui ne font pas partie de son domaine de compétence...

Je voudrais aussi citer tout le personnel technique du laboratoire du LMDC, particulièrement René pour m'avoir aidée dans le sciage des éprouvettes (qui n'était pas évident...) ainsi que David et Damien pour avoir pris le relais, Marc pour me dépanner sur l'essai de percolation, Laurent, Fabien et Sylvain pour les petits soucis de tous les jours, Maud pour les manip de chimie,...

Merci également à Yoan Cazard du LRPC et Philippe de Parseval du LMTG pour m'avoir permis de faire des mesures dans leur laboratoire et pour avoir répondu à mes questions.

Je remercie également mes collègues doctorants du centre RAPSODEE et du LMDC qui ont créé une bonne ambiance dans les deux laboratoires : Mouna pour sa disponibilité, sa gentillesse, son aide, son grand dévouement et aussi pour tous les bons moments qu'on a passé ensemble à Lyon, à Pékin ou ailleurs, Jocelyn, Fidy, Oly, Thomas, Paco, Pauline, Xiao Xiao, Youcef ...

Un grand merci également à tous les enseignants-chercheurs du LMDC (Gilles (Klysz), Thierry, Jean-Emmanuel, Arnaud, Marie...) et du centre RAPSODEE (Elisabeth et Henri) qui m'ont aidé au cours de mes activités dans les deux laboratoires.

Enfin, ce travail de thèse ne voudrait rien dire sans remercier mes parents pour leur dévouement incommensurable, qui m'ont toujours soutenue et poussée à donner le meilleur de moi-même, malgré l'éloignement que cela a engendré, ma sœur que j'adore, mes amis, mes beaux-parents. Bien sûr, un grand merci à Yann-Yvain, mon chéri, pour son amour sans limite, qui a su m'écouter parler pendant des heures sur des sujets qui ne devaient pas beaucoup l'intéresser (mais qu'est-ce que l'amour ne fait pas faire...) et qui a su être là à chaque instant, malgré la distance, pour me soutenir, me conseiller et me donner confiance en moi.

## Avant-propos

Cette thèse a été financée par la société **SOLVAY** dans le cadre d'un contrat CIFRE (novembre 2007 – octobre 2010).

Elle s'inscrit dans une démarche de recherche à caractère fondamental et appliqué permettant de mieux comprendre le comportement des matériaux routiers dans lesquels sont introduits des déchets traités. Une des préoccupations majeures est également de confronter les résultats expérimentaux aux différents aspects normatifs et législatifs disponibles en matière de valorisation de matériaux alternatifs en techniques routières.

La problématique abordée dans cette thèse nécessite une approche pluridisciplinaire : génie civil, génie des procédés et environnement. C'est pourquoi le travail expérimental a été réalisé en collaboration entre deux laboratoires d'accueil : le Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC) de l'Université de Toulouse et le Centre de Recherche d'Albi en génie des Procédés des Solides Divisés, de l'Energie et de l'Environnement (RAPSODEE) de l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux.

Le **LMDC** est un laboratoire de Génie Civil et ce travail s'inscrit dans un des thèmes qui y est développé, concernant l'élaboration et la caractérisation des matériaux avec notamment la valorisation de déchet, ici dans les structures routières.

Le **centre RAPSODEE** est un laboratoire de Génie des Procédés et ce sujet s'inscrit dans l'axe « Valorisation énergie et matière de bio-produits ».

Cette thèse fait suite à de nombreux travaux réalisés sur le procédé Novosol<sup>®</sup>, mis au point par Solvay pour traiter les sédiments de dragage pollués. Différents aspects ont déjà été abordés : la caractérisation du procédé lui-même, la valorisation des sédiments dans différents secteurs du BTP (béton, brique, couche de forme et d'assises de chaussée, remblais,...) ainsi que la construction d'un plot expérimental dans lequel des sédiments traités Novosol<sup>®</sup> ont été introduits dans les couches d'assise. Certains résultats issus de ces précédents travaux sont directement utilisés mais un état de l'art des acquis est également présenté dans ce travail pour que le lecteur puisse retrouver les sources nécessaires.

Il est important également de signaler que cette thèse n'a pas été rédigée de façon « académique » avec les deux parties traditionnelles : bibliographie et partie expérimentale. Les besoins bibliographiques sont satisfaits au fur et à mesure du manuscrit ; ce choix a été fait pour rendre la lecture du manuscrit plus fluide.

A vous d'en juger par vous-mêmes...



# Table des matières

Introduction générale.....	1
<b>PARTIE A PROBLEMATIQUE .....</b>	<b>1</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>5</b>
<b>1. Les sédiments.....</b>	<b>6</b>
1.1. Définition .....	6
1.2. Nécessité du dragage .....	8
1.2.1. Pourquoi faut-il extraire les sédiments ?.....	8
1.2.2. Les chiffres .....	10
1.2.3. Les techniques de dragage .....	12
<b>2. Les sédiments après dragage .....</b>	<b>13</b>
2.1. Devenirs possibles .....	13
2.2. Procédé Novosol®.....	15
<b>3. Aspect réglementaire .....</b>	<b>18</b>
3.1. Au niveau du sédiment .....	18
3.2. Au niveau de la valorisation.....	20
<b>4. Problématique du sujet .....</b>	<b>20</b>
4.1. Historique des études déjà réalisées .....	20
4.2. Description de cette étude.....	21
4.2.1. Objectifs.....	21
4.2.2. Déroulement.....	22
<b>5. Evolution normative récente .....</b>	<b>26</b>
5.1. « Première » version provisoire – mai 2009.....	27
5.2. « Deuxième » version provisoire – mars 2010 .....	28
<b>Conclusion partielle.....</b>	<b>31</b>
<b>PARTIE B CARTE D'IDENTITE DU SEDIMENT TRAITE .....</b>	<b>33</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>35</b>
<b>Chapitre B-I : Caractérisation physique.....</b>	<b>37</b>
<b>1. Teneur en eau .....</b>	<b>38</b>
<b>2. Granulométrie .....</b>	<b>38</b>
2.1. Méthodes.....	38
2.2. Courbe granulométrique du sédiment PC.....	39
2.3. Courbe granulométrique du sédiment PC 0/2 .....	40
2.4. Comparaison avec des sables classiques.....	41
<b>3. Masses volumiques .....</b>	<b>42</b>
3.1. Notations utilisées.....	42
3.2. Masse volumique apparente .....	43
3.3. Masse volumique réelle .....	44
<b>4. Surface spécifique et porosité .....</b>	<b>45</b>
4.1. Méthodes et principes de mesure .....	45
4.1.1. Adsorption gazeuse .....	46
4.1.2. Porosimétrie mercure.....	47

4.2. Résultats .....	49
4.2.1. Surface spécifique.....	49
4.2.2. Porosité.....	50
<b>5. Observation par microscopie.....</b>	<b>52</b>
<b>Synthèse .....</b>	<b>53</b>
<b>Chapitre B-II : Caractérisation chimique - minéralogique.....</b>	<b>55</b>
<b>1. Mesure des composés organiques.....</b>	<b>56</b>
<b>2. Teneur en argile .....</b>	<b>57</b>
<b>3. Composition chimique.....</b>	<b>57</b>
3.1. Méthode et appareillage.....	57
3.2. Composition moyenne du sédiment PC .....	58
3.3. Composition par fraction .....	59
<b>4. Composition minéralogique .....</b>	<b>62</b>
4.1. Méthode et appareillage.....	62
4.2. Composition moyenne du sédiment PC .....	62
4.3. Composition par fraction .....	64
4.4. Composition du sédiment P.....	65
<b>5. Composition par microscopie électronique .....</b>	<b>67</b>
5.1. Aspect général.....	67
5.2. Caractérisation des phosphates de calcium.....	69
<b>Synthèse .....</b>	<b>71</b>
<b>Chapitre B-III : Caractérisation thermique .....</b>	<b>73</b>
<b>1. Mesure du taux de matière organique.....</b>	<b>74</b>
<b>2. Mesure du pouvoir calorifique supérieur (PCS).....</b>	<b>74</b>
<b>3. Composition par analyse thermique.....</b>	<b>75</b>
3.1. Choix des paramètres d'étude.....	75
3.2. Analyse des résultats .....	76
3.2.1 Allure générale.....	76
3.2.2 Analyses complémentaires.....	77
3.2.2.1. Analyse Thermo-Différentielle (ATD).....	77
3.2.2.2. Refroidissement.....	78
3.2.2.3. Influence de l'atmosphère.....	79
3.2.3. Identification des phénomènes.....	80
3.2.4. Evolution au cours du temps .....	84
3.2.5. Analyse du sédiment uniquement phosphaté.....	86
<b>Synthèse .....</b>	<b>88</b>
<b>Chapitre B-IV : Caractérisation environnementale.....</b>	<b>89</b>
<b>1. Contexte et choix des tests.....</b>	<b>91</b>
<b>2. Test de dépendance au pH .....</b>	<b>94</b>
2.1. Méthode .....	94
2.2. Résultats .....	95
2.2.1 Capacité de neutralisation acido-basique (CNAB).....	95
2.2.2 Disponibilité des polluants en fonction du pH .....	98

2.2.2.1. Alcalins et alcalino-terreux.....	102
2.2.2.2. Métaux.....	102
2.2.2.3. Anions.....	104
<b>3. Toxicity Characteristic Leaching Procedure .....</b>	<b>105</b>
3.1. Méthode .....	105
3.2. Résultats .....	106
3.3. METOX .....	107
<b>4. Mise en relation des résultats obtenus par le « pH dependence test » et le « Toxicity Characteristic Leaching Procedure » .....</b>	<b>109</b>
<b>5. Comparaison avec les guides méthodologiques pour l'acceptabilité des matériaux alternatifs en techniques routières.....</b>	<b>111</b>
5.1. Avec la version provisoire de 2009 [MEE et al.,09].....	111
5.2. Avec la version provisoire de 2010 [SET,10].....	112
<b>Synthèse .....</b>	<b>114</b>
<b>Conclusion – B.....</b>	<b>115</b>
<b>PARTIE C ETUDE DES MATERIAUX ROUTIERS .....</b>	<b>117</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>119</b>
<b>Chapitre C-I : Contexte d'étude et description des matériaux.....</b>	<b>121</b>
<b>1. Rappels – constitution d'une chaussée .....</b>	<b>122</b>
1.1. Rôle des différentes couches de chaussée .....	122
1.2. Familles d'assise de chaussées .....	124
<b>2. Contexte d'étude.....</b>	<b>127</b>
2.1. Etat des connaissances.....	127
2.2. Description de tous les matériaux.....	128
2.2.1. Granulats .....	128
2.2.1.1. Caractérisation physique.....	128
2.2.1.2. Caractérisations chimique et minéralogique.....	130
2.2.2. Ciment.....	133
2.2.2.1. Caractérisation granulométrique .....	133
2.2.2.2. Caractérisations chimique et minéralogique.....	134
2.2.2.3. Caractérisation thermique.....	135
<b>Synthèse .....</b>	<b>137</b>
<b>Chapitre C-II : Formulation des matériaux routiers .....</b>	<b>139</b>
<b>1. Sables Traités aux Liants Hydrauliques (STLH) .....</b>	<b>141</b>
1.1 Détermination de la composition du squelette granulaire .....	141
1.2 Détermination de la teneur en eau .....	143
1.2.1. Protocole opératoire .....	143
1.2.2. Application aux mélanges STLH.....	144
1.3 Fabrication des STLH .....	146
<b>2. Graves Traitées aux Liants Hydrauliques (GTLH) .....</b>	<b>147</b>
2.1. Détermination de la composition du squelette granulaire .....	147
2.2. Détermination de la teneur en eau .....	149
2.3. Fabrication des GTLH.....	150

<b>Synthèse .....</b>	<b>153</b>
-----------------------	------------

<b>Chapitre C-III : Etude des performances mécaniques .....</b>	<b>155</b>
---	------------

<b>1. Méthodes .....</b>	<b>156</b>
--------------------------	------------

1.1. Essais choisis pour les Sables Traités aux Liants Hydrauliques (STLH) .....	156
--	-----

1.1.1. Précisions sur la méthode choisie .....	156
--	-----

1.1.2. Déroulement de l'essai .....	158
-------------------------------------	-----

1.2. Essais choisis pour les Graves Traitées aux Liants Hydrauliques (GTLH) .....	159
---	-----

1.2.1. Précisions sur les méthodes choisies .....	159
---	-----

1.2.2. Déroulement de l'essai .....	160
-------------------------------------	-----

<b>2. Résultats et analyse des performances mécaniques .....</b>	<b>160</b>
--	------------

2.1. Sables Traités aux Liants Hydrauliques (STLH) - Résultats .....	161
--	-----

2.1.1. Evolution de la résistance à la traction .....	161
---	-----

2.1.2. Evolution du module d'Young .....	162
--	-----

2.1.3. Classement des performances .....	163
--	-----

2.2. Graves Traitées aux Liants Hydrauliques (GTLH) - Résultats .....	164
---	-----

2.2.1. Evolution de la résistance à la traction .....	165
---	-----

2.2.2. Evolution du module d'Young .....	165
--	-----

2.2.3. Classement des performances .....	166
--	-----

2.3. Analyse des performances obtenues .....	167
--	-----

2.3.1. Hypothèses pour expliquer les tendances des performances .....	167
---	-----

2.3.1.1. Hypothèse n°1 : Effet filler par remplissage mécanique des pores dû à l'ajout de fines .....	167
---	-----

2.3.1.2. Hypothèse n°2 : Changement de composition de la pâte cimentaire dû à la présence du sédiment .....	172
---	-----

2.3.1.3. Hypothèse n°3 : Augmentation de résistance de l'auréole de transition .....	178
--	-----

<b>Synthèse .....</b>	<b>181</b>
-----------------------	------------

<b>Chapitre C-IV : Performances environnementales – choix et description des tests .....</b>	<b>183</b>
--	------------

<b>1. Description du test de percolation .....</b>	<b>184</b>
--	------------

1.1. Historique et évolution .....	184
------------------------------------	-----

1.2. Description du montage et choix des conditions du test .....	185
---	-----

1.2.1. Mode de percolation .....	185
----------------------------------	-----

1.2.1.1. Mode axial .....	185
---------------------------	-----

1.2.1.2. Mode radial .....	185
----------------------------	-----

1.2.2. Cellules de percolation .....	187
--------------------------------------	-----

1.2.3. Etanchéité .....	188
-------------------------	-----

1.2.4. Dimensions des échantillons .....	190
--	-----

1.2.5. Mode de mise sous pression .....	190
---	-----

1.3. Déroulement de l'essai proposé .....	193
---	-----

1.3.1. Pré-conditionnement .....	194
----------------------------------	-----

1.3.2. Mise sous pression .....	194
---------------------------------	-----

1.3.3. Suivi de l'essai et données enregistrées .....	195
---	-----

1.3.4. Mode de présentation des résultats .....	196
---	-----

1.3.4.1. Rappels sur les mécanismes de base du relargage .....	196
--	-----

1.3.4.2. Choix de représentation .....	196
--	-----

<b>2. Comparaison avec un test normalisé .....</b>	<b>199</b>
--	------------

<b>Synthèse .....</b>	<b>200</b>
<b>Chapitre C-V : Performances environnementales – résultats et analyse .....</b>	<b>201</b>
<b>1. Percolation sur STLH.....</b>	<b>202</b>
<b>1.1. Résultats et analyse .....</b>	<b>202</b>
1.1.1. Courbes de débit en fonction du L/S .....	202
1.1.1.1. <i>ST0</i> .....	202
1.1.1.2. <i>SS3</i> .....	203
1.1.1.3. <i>Conclusion</i> .....	203
1.1.2. Suivi de la composition des percolats.....	205
1.1.3. Suivi du pH et de la conductivité des percolats.....	209
1.1.4. Observation pendant l’essai de percolation.....	211
1.1.5. Estimation du taux de saturation .....	211
1.1.6. Caractérisation du préconditionnement .....	212
<b>1.2. Essais complémentaires sur les éprouvettes .....</b>	<b>214</b>
1.2.1. Caractérisation de la porosité.....	214
1.2.1.1. <i>Par adsorption BET</i> .....	215
1.2.1.2. <i>Par porosimétrie mercure</i> .....	216
1.2.2. Caractérisation par analyse thermique ATG-DSC.....	218
1.2.3. Observation au MEB.....	220
<b>2. Percolation sur GTLH .....</b>	<b>223</b>
<b>2.1. Résultats et analyse .....</b>	<b>223</b>
2.1.1. Courbes de débit en fonction du L/S .....	223
2.1.1.1. <i>GTO</i> .....	223
2.1.1.2. <i>GS15</i> .....	224
2.1.1.3. <i>Conclusion</i> .....	225
2.1.2. Suivi de la composition des percolats.....	225
2.1.3. Suivi du pH et de la conductivité des percolats.....	229
2.1.4. Estimation du taux de saturation .....	230
<b>3. Comparaison avec un test de lixiviation standard normalisé .....</b>	<b>230</b>
3.1. Résultats .....	230
3.2. Comparaison avec le test de percolation proposé.....	231
<b>4. Comparaison avec les guides méthodologiques pour l’acceptabilité des matériaux alternatifs en techniques routières.....</b>	<b>232</b>
4.1. Avec la version provisoire de 2009 .....	232
4.2. Avec la version provisoire de 2010 .....	234
<b>Synthèse .....</b>	<b>235</b>
<b>Conclusion – C.....</b>	<b>236</b>
<b>CONCLUSION GENERALE &amp; PERSPECTIVES.....</b>	<b>237</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>241</b>
<b>GLOSSAIRE .....</b>	<b>259</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>261</b>
<b>Liste des figures .....</b>	<b>289</b>
<b>Liste des tableaux.....</b>	<b>293</b>
<b>English summary .....</b>	<b>295</b>



## Introduction générale

L'objectif de ce travail de thèse est de proposer un protocole d'essais pour envisager l'acceptabilité de sédiments pollués traités dans les matériaux routiers.

Les sédiments se déposent au fond des cours d'eau ou des ports et deviennent gênants, notamment pour la circulation fluviale. Leur extraction est nécessaire voire obligatoire dans certains cas. De plus, des quantités très importantes (plusieurs millions de m<sup>3</sup> par an) doivent être extraites.

Leur devenir après extraction peut poser problème car une quantité non négligeable de ces sédiments se révèle être polluée. L'activité anthropique y est pour beaucoup et leur taux de pollution rend d'anciennes techniques inutilisables sous peine de nuire à l'environnement.

Les sédiments extraits sont donc des déchets et leur mise en décharge systématique n'est pas une solution viable. L'idéal serait de pouvoir les valoriser pour qu'ils deviennent des matières premières secondaires.

Plusieurs traitements sont possibles. Les sédiments pollués considérés dans cette étude ont subi le traitement Novosol®, développé par la société Solvay sur la base d'un autre procédé de traitement, Revasol®, conçu pour le traitement des cendres volantes d'incinération d'ordures ménagères. Le procédé Novosol® se déroule en deux étapes : une phosphatation avec de l'acide phosphorique pour former des phosphates de calcium dans lesquels les métaux lourds sont stabilisés, suivie d'une calcination pour détruire la matière organique. Cette dernière permet de surcroît d'augmenter la stabilité des phosphates formés.

La valorisation est envisagée ici dans les matériaux routiers dont la réalisation nécessite beaucoup de matières premières ; une économie des ressources naturelles irait de pair avec la possibilité de valoriser les sous-produits.

Cependant, il n'existe pas de guide réglementaire permettant de prendre position concernant l'éventuelle acceptabilité de sous-produits. L'objectif est de mettre au point un protocole expérimental qui permettrait d'aider à cette prise de décision : le sous-produit considéré peut-il devenir une matière première secondaire ou doit-il conserver son statut de déchet ?

Plusieurs aspects qui nous paraissent essentiels pour permettre de répondre à cette question sont abordés dans cette étude. Tout d'abord, connaître le sédiment traité nous est apparu nécessaire, pour évaluer ses principales caractéristiques (granulométrie, teneur en fines, taux de pollution,...). Ensuite, l'étude des matériaux routiers est également indispensable. C'est dans cette structure que vont être introduits les sédiments traités et il est donc primordial d'aborder notamment deux aspects : la certification qu'au niveau technique les mélanges sont conformes aux attentes des constructeurs routiers et l'évaluation environnementale de ces mélanges qui ne doivent pas conduire à une pollution de l'environnement extérieur une fois en place. Des tests sont proposés pour faire partie d'un éventuel protocole d'acceptabilité mais certains points ont été plus approfondis. Tous les tests réalisés dans ce travail de thèse ne sont donc pas à inclure systématiquement dans une étude d'acceptabilité. Un choix parmi les expériences présentées qui nous a paru pertinent a été fait de façon à pouvoir envisager l'acceptabilité ou non, mais aussi pour répondre à des critères industriels qui nécessitent de mettre en place des tests dont les résultats peuvent être obtenus dans des délais « raisonnables ».

Ce manuscrit est divisé en trois parties.

La partie A est consacrée à la problématique du devenir des sédiments pollués et à la présentation de la démarche globale suivie dans cette étude.

La partie B aborde la caractérisation du sédiment traité Novosol®. Elle se divise en quatre chapitres qui abordent chacun un aspect différent : physique (chapitre B-I), chimique/minéralogique (chapitre B-II), thermique (chapitre B-III), environnemental (chapitre B-IV).

La dernière partie (C) analyse les matériaux routiers dans lesquels sont introduits les sédiments traités. Le chapitre C-I présente les choix effectués concernant les matériaux routiers et les composants qui y sont intégrés. Le chapitre C-II aborde leur formulation et leur réalisation. Leurs performances mécaniques sont exposées dans le chapitre C-III. Enfin, les deux derniers chapitres (C-IV et C-V) présentent l'étude environnementale de ces matériaux routiers. Des tests et leurs protocoles sont exposés puis les résultats obtenus sont ensuite analysés.



 **PARTIE A**

**PROBLEMATIQUE**





## Introduction

*On se trouve dans un contexte où la pollution est omniprésente et elle s'impose aujourd'hui comme un problème qu'il est urgent de traiter. Les sédiments de dragage, entre autres, sont des matériaux qui posent effectivement problème, car ils sont souvent pollués, et l'obligation de leur dragage engendre la question de leur devenir. Tout d'abord, la définition et les caractéristiques des sédiments sont données puis la nécessité du dragage et les techniques utilisées sont abordées. Ensuite, les différentes possibilités concernant leur devenir sont exposées. L'aspect réglementaire est également discuté. Enfin, un historique des travaux déjà réalisés et la présentation des objectifs de ce travail sont présentés. La description des projets de norme parus récemment et qui concernent particulièrement cette étude clôt ce chapitre .*

## SOMMAIRE

Introduction .....	<b>5</b>
1. Les sédiments .....	<b>6</b>
1.1. Définition .....	6
1.2. Nécessité du dragage .....	8
2. Les sédiments après dragage .....	<b>13</b>
2.1. Devenirs possibles .....	13
2.2. Procédé Novosol® .....	15
3. Aspect réglementaire .....	<b>18</b>
3.1. Au niveau du sédiment .....	18
3.2. Au niveau de la valorisation .....	20
4. Problématique du sujet .....	<b>20</b>
4.1. Historique des études déjà réalisées .....	20
4.2. Description de cette étude .....	21
5. Evolution normative récente .....	<b>26</b>
5.1. « Première » version provisoire – mai 2009 .....	27
5.2. « Deuxième » version provisoire – mars 2010 .....	28
Conclusion partielle .....	<b>31</b>

## 1. Les sédiments

### 1.1. Définition

Les sédiments sont des particules minérales ou organiques déposées par l'eau, le vent ou la glace, qui proviennent de l'usure des continents, c'est-à-dire de la destruction de roches ou d'êtres vivants [BEA, 05]. La destruction se fait par des mécanismes physiques produisant la fragmentation des matériaux et des réactions chimiques donnant des solutions de lessivage.

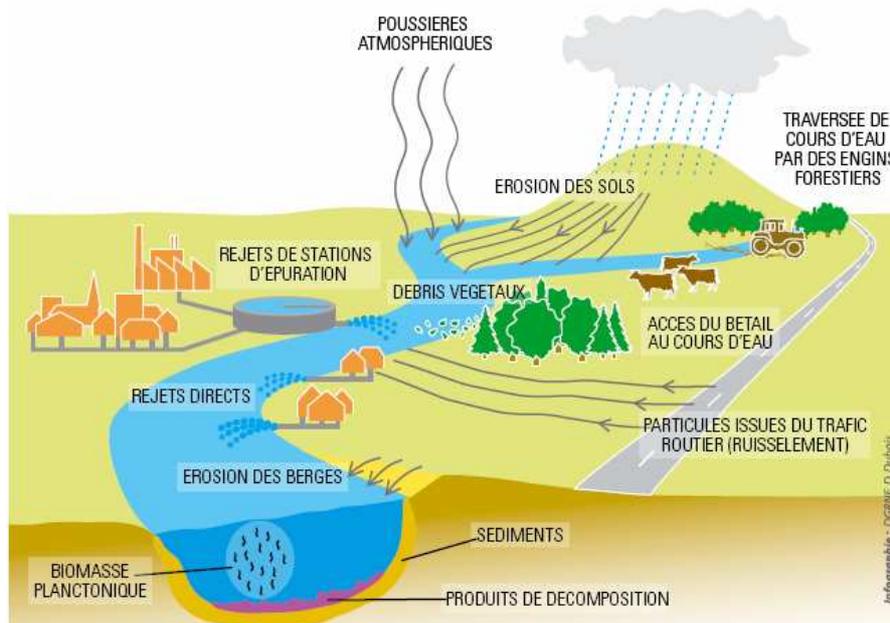


Figure A- 1 : Origine des sédiments dans l'environnement aquatique [MAE,07 ]

Les sédiments peuvent avoir essentiellement deux origines :

- *endogène*, lorsque la sédimentation vient de la production autochtone du milieu qui engendre des débris : produits de l'érosion du lit et des berges, biomasse planctonique, déjections et produits de décomposition d'organismes animaux ou végétaux ;
- *exogène*, lorsqu'il s'agit d'apport de matières allochtones. Ils peuvent être apportés alors par les précipitations (poussières atmosphériques), par ruissellement (érosion hydrique des sols) ou via des rejets d'effluents (eaux usées domestiques ou industrielles, effluents d'élevage,...)

Les sédiments peuvent donc être d'origine naturelle ou anthropique.

Au cours de leur cheminement, ces particules sédimentent et s'accumulent au fond des cours d'eau ou des mers et océans, où elles rejoignent d'autres matériaux plus grossiers (cailloux, sable,...). Pour les cours d'eau, plus le débit est faible, plus la sédimentation est forte.

Plusieurs aspects permettent de décrire un sédiment : sa granulométrie, sa composition minérale, sa teneur en eau et en matière organique [SCH, 01].

- Un classement granulométrique des sédiments existe en géologie.

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

Tableau A- 1 : Classement granulométrique des sédiments [SCH, 01]

La répartition des sédiments dans un milieu aquatique se fait en fonction de la taille des particules. Les particules de dimensions importantes restent plutôt en amont alors que celles de plus faibles dimensions se retrouveront en aval.

- La composition minérale

Elle est différente selon leur provenance :

- les blocs, cailloux, graviers et sables sont d'origine « terrigène », ils sont issus de l'érosion des sols et sont donc fonction de la nature de ces derniers ;
- les sables sont essentiellement quartzeux ( $\text{SiO}_2$ ) ou silicatés (feldspaths, micas), avec la présence fréquente de minéraux lourds (amphiboles,...) en fonction de la nature du sol érodé ;
- les particules les plus fines, limons, boues et vases sont constituées d'argiles (origine terrigène) ainsi que de squelettes d'organismes d'origine endogène.

- La teneur en matière organique

La proportion de matière organique dans la matière sèche peut varier entre 2% pour les sables de rivière et 90% pour la tourbe. Dans les cours d'eau, le teneur est plutôt comprise entre 2 et 10% et est constituée à 60% de composés humiques.

Ainsi, les sédiments sont donc constitués d'une matrice minérale, d'eau, de fraction organique mais aussi d'argiles, ces dernières ayant la propriété d'adsorber les contaminants présents dans l'eau.

*Mais d'où proviennent ces contaminants ?*

La pollution est essentiellement due aux rejets industriels et urbains. En aval des zones habitées, cultivées, industrialisées, les sédiments des fleuves, des canaux, des estuaires et des littoraux sont très pollués.

On peut classer ces polluants en trois groupes :

- les *éléments nutritifs* : composés azotés et phosphorés issus des rejets directs d'eaux usées urbaines, d'effluents agricoles, industriels ou de stations d'épuration. Quand ils sont présents en quantité excédentaire par rapport aux capacités d'absorption des écosystèmes, ils provoquent alors acidification et eutrophisation.

- les *éléments traces métalliques* (ETM) : cadmium, plomb, zinc, mercure, nickel,... Ils sont essentiellement issus des activités anthropiques (usages industriels et domestiques, métallurgie, extraction,...) même s'ils peuvent également provenir de l'érosion hydrique de sols naturellement riches en ETM<sup>1</sup> ;
- les *micropolluants organiques* (MPO) tels que les hydrocarbures (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, PolyChloroBiphényles), les pesticides, issus pour la plupart des activités anthropiques.

Les sédiments agissent à la fois comme *puits d'accumulation* mais aussi comme *sources de polluants*. Comme *puits*, car les différents polluants rejetés accompagnent les sédiments dans le processus de sédimentation et font alors partie intégrante du lit et des berges. Comme *sources*, car une fois qu'il sont contaminés, les sédiments sont alors susceptibles de relarguer ces polluants en cas de perturbation extérieure du milieu (physique ou physico-chimique).

Ainsi, la nature et la concentration des polluants présents peuvent avoir de lourdes conséquences vis-à-vis de la qualité de l'eau et donc de la vie aquatique.

### 1.2. Nécessité du dragage

#### 1.2.1. Pourquoi faut-il extraire les sédiments ?

Le processus de sédimentation est avant tout une loi physique, liée à la pesanteur. Ce phénomène est tout à fait naturel mais il provoque, par le dépôt de sédiments, l'envasement des cours d'eau. Il est d'ailleurs accentué par une topographie plane, de faibles débits ainsi que les rejets industriels et urbains.

Les cours d'eau sont dragués depuis longtemps. Autrefois, ils étaient entretenus par les riverains. Le besoin actuel a évolué : la valorisation du bois issu de l'entretien des berges ne présente plus d'intérêt économique et les travaux d'entretien sont devenus coûteux.

A terme, ce facteur naturel accentué par des facteurs anthropiques réduit la profondeur disponible pour la navigation, accroît les risques d'inondation et fait disparaître certains biotopes aquatiques.

En effet, les principaux objectifs du curage sont présentés sur la figure A-2.

---

<sup>1</sup> Il y a des sources de contamination naturelle. Une fois en circulation, les métaux se distribuent dans tous les compartiments de la biosphère : terre, air, océan.

Les gisements naturels, enfouis dans les roches, deviennent accessibles et contaminants potentiels à quatre occasions :

- l'exploitation (les mines) et l'utilisation,
- l'érosion qui transporte les métaux vers les sols, les eaux de surface et les sédiments,
- les prélèvements d'eau. En puisant dans des nappes phréatiques de plus en plus profondes, on peut tomber sur une nappe contaminée par une roche très chargée en métaux lourds.
- les éruptions volcaniques terrestres ou sous-marines. Une éruption volcanique libère surtout de grosses quantités de gaz carbonique et de soufre, mais aussi des métaux lourds.

L'activité humaine n'a pas apporté de changement dans les volumes de métaux lourds. Il n'y a ni création, ni suppression. Elle a surtout perturbé la répartition des métaux, les formes chimiques et les concentrations par la création de nouveaux modes de dispersion (fumées, égouts, voitures...).

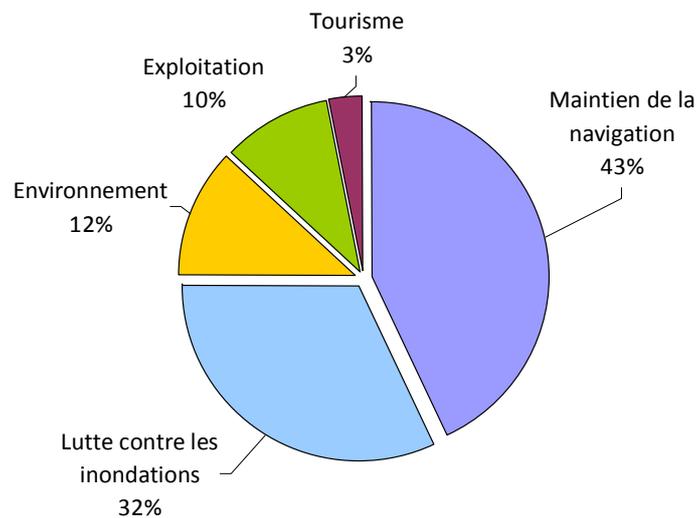


Figure A- 2 : Objectifs du curage des sédiments [VER, 05]

Les principales raisons qui obligent à draguer les sédiments sont le maintien de la navigation (43 %) et la lutte contre les inondations (32 %).

En effet, le dragage des voies navigables est une nécessité économique importante. L'augmentation des préoccupations environnementales, le développement durable et les problèmes de congestion des réseaux routiers incitent les entreprises à trouver d'autres moyens d'acheminement des marchandises. L'Union européenne soutient d'ailleurs le passage à des modes de transport à moindre intensité énergétique, dont fait partie le transport par voies navigables [EUR, 06]. La navigation intérieure a connu une expansion significative depuis ces 20 dernières années car elle apparaît comme le mode de transport terrestre le plus respectueux de l'environnement (division par 5 de la consommation énergétique par rapport au transport routier). Ainsi, les opérations de dragage d'entretien permettent de rétablir un tirant d'eau minimum pour les voies navigables, de façon à garantir le transport fluvial.

Le dragage est également indispensable pour assurer le libre écoulement des crues et prévenir les inondations. La sédimentation entraîne un engorgement progressif du lit : les capacités d'écoulement s'en trouvent ainsi réduites et les risques d'inondation des terrains avoisinants sont élevés.

Au niveau environnemental, la sédimentation peut également être nocive car elle peut engendrer une altération de la qualité de l'eau et perturber la vie aquatique, surtout quand les sédiments sont pollués. La présence excessive de sédiments ou de matières en suspension peut contribuer à l'eutrophisation des cours d'eau en limitant la pénétration de la lumière et en réduisant ainsi la photosynthèse. Le risque de transfert de polluants des sédiments vers les nappes souterraines existe également. De plus, la présence de certains polluants dans les cours d'eau pose problème en raison de leur bioaccumulation, de sorte à rendre certains produits de la pêche impropres à la consommation. L'engorgement créé par la sédimentation est également responsable de la disparition des frayères, ce qui engendre une perte de la biodiversité. Ces phénomènes associés à la dégradation des fonctions biologiques du cours d'eau, la qualité de l'eau s'en trouve affectée.

Ainsi, le curage constitue une opération indispensable de restauration, d'entretien voire d'assainissement.

En France, le secteur de l'eau fait d'ailleurs objet d'un encadrement juridique très rigoureux. La réglementation impose une obligation de curage.

Le statut de l'eau date du droit romain qui classait déjà l'eau en « res communes », choses communes restant à l'usage de tous et faisant la distinction entre les cours d'eau domaniaux et non domaniaux.

Les cours d'eau *domaniaux* sont gérés par l'Etat et c'est lui qui en possède les droits d'usage. Il est donc chargé des travaux de curage. L'entretien de la rive, réglementé par le code du domaine public fluvial, prévoit que le riverain doit assurer la protection des berges contre l'érosion.

Les cours d'eau *non domaniaux* appartiennent à des centaines de milliers de riverains et ces derniers ont donc des obligations d'entretien beaucoup plus étendues puisque le curage du lit de la rivière est inclus.

Les canaux, considérés comme voies d'eau artificielles, sont gérés comme les cours d'eau domaniaux, la plupart d'entre eux appartenant à l'Etat et bénéficiant d'une protection particulière (le Canal du Midi a été classé en 1997, Patrimoine Mondial de l'Humanité par l'UNESCO) [SCH, 01].

### 1.2.2. Les chiffres

L'estimation des volumes de sédiments se fait par bathymétrie. Cette technique permet d'établir des cartes qui décrivent le relief immergé en mesurant à l'aide de sonars la profondeur des cours d'eau ou des océans. On peut ainsi estimer les volumes de sédiments à draguer [MAE, 07].

Le territoire français compte 525 000 km de cours d'eau qui transportent chaque année en moyenne 6 millions de m<sup>3</sup> de sédiments [SCH, 01].

Pour les ports (commerce, pêche, plaisance), en moyenne, 50 millions de m<sup>3</sup> de sédiments sont dragués par an dans les ports français et rejetés dans le milieu marin [IFR, 08a]. 50 millions de m<sup>3</sup> représentent approximativement la contenance de 213 pétroliers géants (type de l'Amoco Cadiz) qui, mis bout à bout, occuperaient un quai de près de 70 km de long ! Les volumes en jeu sont donc très importants mais sont aussi fonction de la taille des ports et de leur position géographique. Les volumes déplacés les plus importants le sont par les trois grands ports d'estuaires (Rouen, Nantes-St-Nazaire, Bordeaux) et les cinq grands ports maritimes (Dunkerque, Calais, Boulogne, le Havre, la Rochelle).

En 1999, plus de 83 millions de m<sup>3</sup> ont été dragués par les grands ports européens. Les dragages les plus importants sont réalisés par les ports situés sur les estuaires de grands fleuves charriant des débris solides conséquents et dont la longueur des chenaux d'accès à la mer est grande (Anvers, Nantes, Rotterdam) [IFR, 06].

Au niveau mondial, la figure A-3 présente les quantités de sédiments à draguer par an. On peut voir que les quantités à draguer en Europe sont très inférieures à celles de l'Asie ou des îles océaniques, qui subissent de grands volumes de ruissellement engendrant beaucoup de sédiments en suspension ; cependant, les quantités ne sont tout de même pas négligeables.



Figure A- 3 : Répartition des sédiments en suspension au niveau mondial [UNE, 08]

Pour la France, dans le cas des curages pour entretien, le tableau A-2 présente un bilan des opérations en fonction du type d'hydrosystème.

Objet du curage	Nombre d'opérations	Volume curé
Cours d'eau	74%	70 %
Canal	15%	8 %
Plan d'eau	6%	13 %
Retenue d'eau	2%	8 %
Zone portuaire fluviale	2%	1%
<b>Réseau navigable</b>	<b>80%</b>	<b>77%</b>

Tableau A- 2 : Bilan du curage d'entretien en fonction du type d'hydrosystème [MIN, 02]

On peut constater que les éléments qui font majoritairement l'objet d'un tel curage sont les cours d'eau et canaux. Les cours d'eau correspondent aux grands fleuves (Rhône, Seine) qui font l'objet d'entretiens réguliers pour évacuer les crues et pour assurer la navigation.

Les quantités à draguer sont conséquentes et le coût associé l'est également. De plus, en cas de pollution des sédiments, il y a un surcoût non négligeable. Le prix du curage peut être alors de 1,5 à 4 fois plus important ([DER et al., 94] cité par [SCH, 01]).

Mais, la plupart des sédiments sont-ils pollués ?

Le tableau A-3 présente une synthèse du curage par bassin hydrographique en France entre 1990 et 2000.

	Adour Garonne	Artois Picardie	Loire Bretagne	Rhin Meuse	Rhône Méd. Corse	Seine Normandie
<b>Nombre total d'opérations recensées</b>	117 opérations (soit 7.9 %)	110 opérations (soit 7.5 %)	108 opérations (soit 7.3 %)	173 opérations (soit 11.7 %)	609 opérations (soit 41 %)	365 opérations (soit 24.6 %)
<b>Volume total curé de sédiments (en m<sup>3</sup>)</b>	1 025 000 m <sup>3</sup> (soit 3.3 %)	3 501 000 m <sup>3</sup> (soit 11.3 %)	2 752 000 m <sup>3</sup> (soit 8.9 %)	4 477 000 m <sup>3</sup> (soit 14.5 %)	16 500 000 m <sup>3</sup> (soit 53.3 %)	2 712 000 m <sup>3</sup> (soit 8.8 %)

*Problématique de pollution des sédiments*

<b>en nombre d'opérations de curage</b>	<b>% ayant fait l'objet d'analyse</b>	4.5 %	60 %	16 %	40 %	2.5 %	22 %
	<b>% présence de polluants*</b>		33 %	23.5 %	24 %		40 %
<b>en volume curé (en m<sup>3</sup>)</b>	<b>% ayant fait l'objet d'analyse</b>	34 %	75 %	28.5 %	1.5 %	2 %	38 %
	<b>% présence de polluants*</b>		70 %	7 %	0.3 %		56 %

\* : les polluants analysés sont :

- systématiquement les métaux lourds ;
- les PCB et les HAP dans 50% des cas ;
- les hydrocarbures dans 40 % des cas.

Tableau A- 3 : Tableau synthétique des pratiques de curage par bassin hydrographique entre 1990 et 2000 [MIN, 02]

D'après le tableau A-3, si l'on tient compte uniquement des sédiments qui ont fait l'objet d'analyse dans tous les bassins hydrographiques, 54,8 % montre la présence de polluants. Plus de la moitié des sédiments analysés sont donc considérés comme pollués. Cela montre l'importance de la question de gérer les sédiments une fois extraits de leur environnement naturel.

### 1.2.3. Les techniques de dragage

Après avoir établi la nécessité avérée d'extraire les sédiments, les opérations de curage peuvent débuter. Il existe trois techniques traditionnelles de curage : mécanique, hydraulique et pneumatique [PLA, 10].

#### Le curage mécanique

Il est réalisé à partir d'engins à godets qui opèrent soit depuis les berges soit depuis la surface. Il s'agit de récupérer, selon divers procédés, les sédiments qui sont ensuite déversés dans un puits, un chaland ou à terre. Ce mode de curage est le plus répandu.

#### Le curage hydraulique

Les dragues hydrauliques aspirent les sédiments au moyen d'une pompe centrifuge, à travers un long tube à embout appelé *élinde*. La profondeur de dragage tourne généralement autour de 30 m, et peut aller jusqu'à 60 m pour une drague autoporteuse. Les sédiments, aspirés sous forme de boue liquide, sont ensuite rejetés, selon les dragues, dans un puits, un chaland ou une zone de dépôt via des conduites.

### Le curage pneumatique

Les dragues fonctionnent par aspiration et sont équipées d'un système à air comprimé. Un vide d'air est créé dans un cylindre, provoquant une arrivée de sédiments. Une fois le cylindre plein, les valves sont inversées, l'air comprimé y pénètre alors et expulse les sédiments.

D'autres techniques existent également : drague à eau, drague environnementale,... et sont en constante évolution pour essayer de perturber le moins possible le cours d'eau et de limiter ainsi les conséquences néfastes du curage. Une description complète des techniques et de leurs caractéristiques est disponible dans [LIF, 02].

Une fois dragués, reste à transporter les sédiments jusqu'à leur destination finale. Le choix est réalisé en fonction de la distance au chantier, des caractéristiques des matériaux dragués et des contraintes environnementales. Le transport routier est souvent plus onéreux qu'un transport par voies d'eau [LIF, 02].

## **2. Les sédiments après dragage**

### **2.1. Devenirs possibles**

Avant leur transport, les sédiments subissent généralement un pré-traitement, pour séparer les détritiques des sédiments.

Plusieurs usages des sédiments sont ensuite possibles [SCH, 01].

#### Le réglage sur berge

Cette opération consiste à déposer les sédiments en formant une bande de 5 à 10 m de large et de 10 à 30 cm d'épaisseur. Parfois les sédiments sont directement projetés sur la berge par un canon.

#### L'épandage

Les sédiments sont épandus sur des parcelles agricoles sur une épaisseur de 1 à 5 cm selon la nature du sol. La valeur agronomique du sédiment intervient fortement dans cette filière.

L'épandage agricole a donc été essayé mais les agriculteurs se sont rendus compte que ces boues de curage des canaux épandues dans leurs champs ont "brûlé" leurs terres, provoqué des pertes de culture car ils contenaient des polluants. Des valeurs seuils à respecter ont été proposées (arrêté du 8 janvier 1998 [JO, 98]), qui sont sans cesse revues à la baisse [ORD, 03], mais cette technique n'est plus appréciée au niveau sociétal.

#### La mise en dépôt (confiné ou non)

Les sites de dépôt sont des bassins qui ont été creusés pour accueillir les sédiments dragués. Une membrane imperméable et étanche peut être déposée dans le fond. Les sites doivent ensuite être réaménagés.

#### Le réemploi

Ils peuvent être utilisés pour la confection de remblais, les aménagements paysagers, la production de matériaux, le remblaiement de carrière, la stabilisation ou la fertilisation des sols en friche, ainsi que la régénération de terrains.

### Le traitement des sédiments

Plusieurs types de traitement sont disponibles.

Il existent des *traitements biologiques*, qui sont basés sur la capacité à dégrader les substances organiques et les polluants de certains micro-organismes. L'efficacité de ces méthodes dépend beaucoup des conditions du milieu.

L'*extraction physico-chimique* consiste à utiliser un fluide dans lequel vont se concentrer les contaminants des sédiments, souvent adsorbés sur les particules argileuses.

Les *traitements thermiques* consistent à atteindre une certaine température pour rendre certains métaux volatils et détruire les substances organiques par combustion.

### Le clapage

Cette méthode consiste à rejeter dans le milieu aquatique les sédiments, en aval du cours d'eau curé ou en mer. Elle permet de redisperser les sédiments dans le milieu naturel ou de les stocker sous une grande hauteur d'eau. Cette technique a longtemps été utilisée, notamment pour les sédiments portuaires. En effet, cette technique permettait de déplacer les sédiments et de les déposer dans un endroit où ils ne gênaient pas : la pleine mer. Cependant, ces boues ont été très vite qualifiées d'indésirables. Leur origine de prélèvement, à proximité des activités humaines, leur conférait un taux de pollution important. L'arrêté français du 14 juin 2000 [JO, 00] a défini des seuils de référence sur des métaux lourds et sur les PCB, en dessous desquels l'immersion est autorisée. Si les valeurs sont supérieures à ces seuils, le stockage est demandé.

### Le dragage à l'américaine

Les sédiments sont remis en suspension à l'aide d'une hélice à air comprimé ; ils sont alors repris dans le flux du courant et se redéposent en aval.

Le choix est souvent effectué en fonction du taux de pollution des sédiments (cf figure A-4).

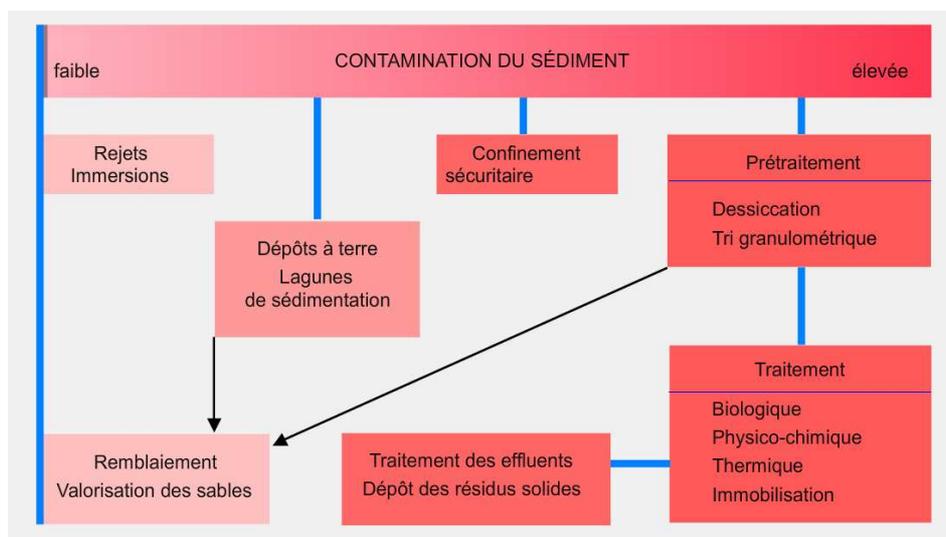


Figure A- 4 : Choix du devenir des sédiments en fonction de leur contamination [IFR, 08b]

Lorsque le taux de pollution est trop important, la seule façon de rendre les sédiments « utilisables » reste leur traitement. C'est dans cette optique que Solvay a mis au point le procédé Novosol<sup>®</sup>, qui est détaillé dans le paragraphe ci-dessous.

## 2.2. Procédé Novosol®

Le procédé Novosol® a été mis au point par la société Solvay dans le but de traiter les sédiments de dragage contaminés.

Il s'agit d'une adaptation du procédé Revasol®, préalablement développé dans les années 90 pour le traitement des cendres volantes d'incinération des ordures ménagères. Il était constitué de 4 étapes successives : lavage, filtration, phosphatation et calcination. La construction d'un plot expérimental avec l'incorporation de cendres volantes traitées a également été réalisée.

Le procédé Novosol® est constitué de deux étapes.

- ✗ La première étape consiste en une *phosphatation*, processus couramment utilisé pour stabiliser les métaux lourds (cf figure A-5).

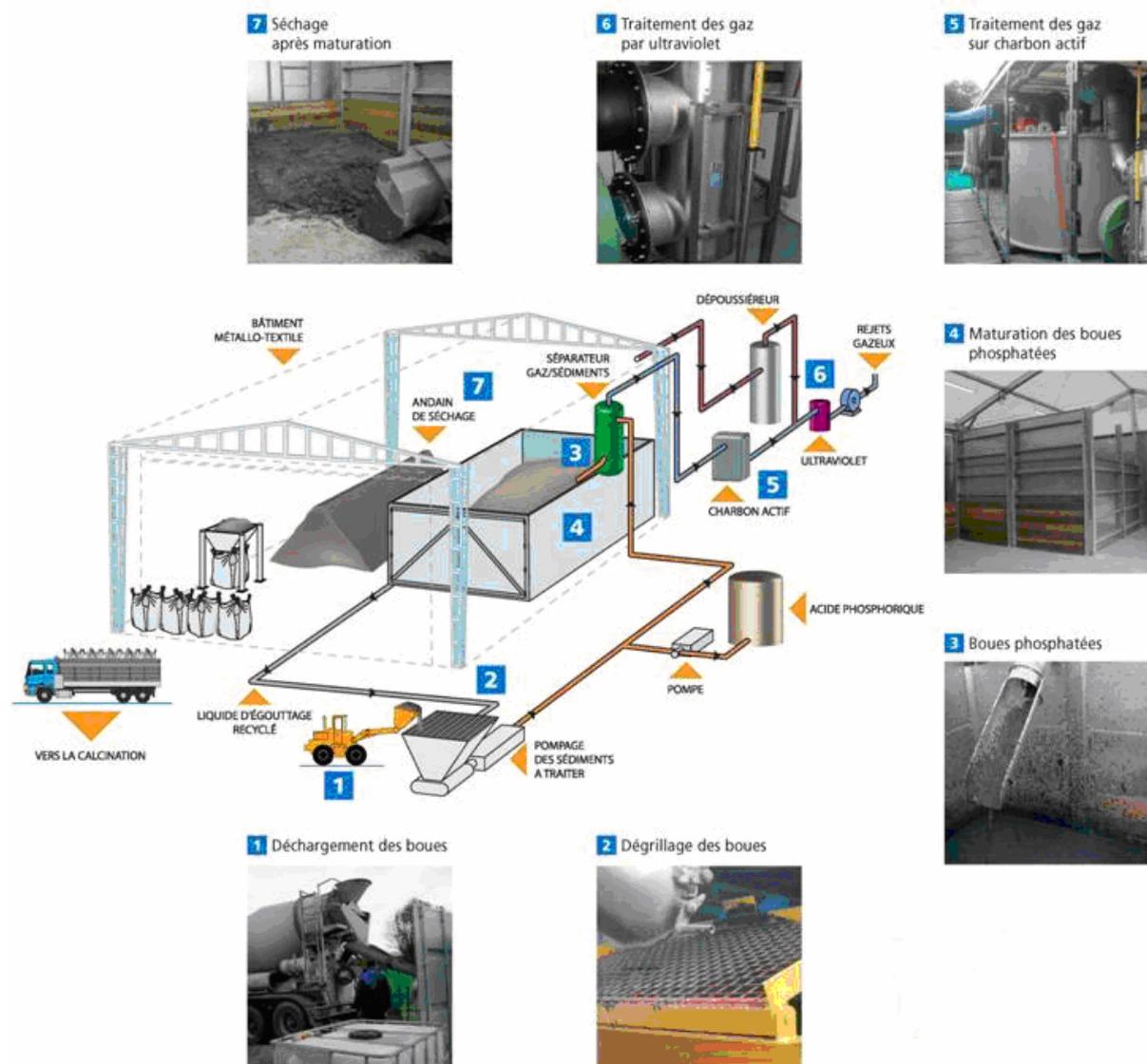


Figure A- 5 : Première étape (phosphatation) du procédé Novosol®

Les sédiments dragués ayant une siccité de 50% sont introduits dans une trémie d'alimentation du pilote. L'acide phosphorique est injecté (3 à 3,5% en masse) sous pression dans un mélangeur statique qui permet de mélanger sans agiter. Le mélange passe ensuite dans une benne basculante d'égouttage/maturation. La réaction chimique s'accompagne d'un moussage et d'un dégagement gazeux, constitué essentiellement de CO<sub>2</sub> par l'attaque des carbonates par l'acide phosphorique ainsi que d'hydrogène sulfuré H<sub>2</sub>S si les sédiments contaminés contiennent du soufre. Ces gaz sont récupérés et traités par charbon actif. Les sédiments sont ensuite évacués dans un conteneur pour séchage et maturation.

Les sédiments ainsi phosphatés sont stockés dans une lagune de séchage sous forme d'andains puis retournés régulièrement pour activer le séchage. Avant de passer à la deuxième étape, il faut que le taux d'humidité des sédiments soit inférieur à 20%.

L'acide phosphorique (ou orthophosphorique) (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) a été utilisé dans le but de former des apatites. La formule générale des apatites est M<sub>10</sub>(XO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Z<sub>2</sub> où M est un cation bivalent (M<sup>++</sup>), XO<sub>4</sub> un anion trivalent (XO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) et Z un anion monovalent (Z<sup>-</sup>).

La plupart des apatites cristallisent dans un système à symétrie hexagonale. Elles sont souvent non stoechiométriques. Le rapport atomique M/X est utilisé pour caractériser cet écart à la stoechiométrie [BEN, 03].

Les apatites naturelles les plus courantes sont les phosphates de calcium : Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH,F,Cl)<sub>2</sub>, la forme apatitique la plus connue est la fluoroapatite de formule idéale Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub>. Lorsque les ions fluor sont échangés par les ions OH<sup>-</sup>, on obtient l'hydroxyapatite Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> [KRI, 05].

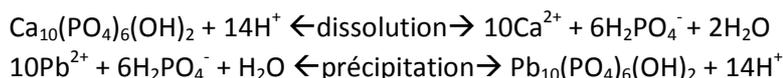
Les applications de l'hydroxyapatite sont nombreuses : biomédecine notamment car sa composition chimique est très proche de celle des tissus calcifiés tels que les os, l'émail et la dentine [BEN, 03].

Les sels de calcium de l'acide orthophosphorique présentent diverses compositions chimiques et des structures cristallines très variées. La majorité des orthophosphates de calcium, répertoriés dans le tableau A-4, sont des sels qui résultent de la neutralisation des différentes acidités de l'acide phosphorique par l'oxyde de calcium.

Les apatites stoechiométriques ne précipitent pas spontanément : d'autres précurseurs amorphes précipitent d'abord. Après une maturation plus ou moins longue où le rapport Ca/P évolue, les compositions d'HAP peuvent être obtenues.

Le produit final dépend du rapport Ca/P, de la température et du pH. Un pH autour de 7 favorise la conversion du TCP en HAP ; le pH pour avoir du TCP est de 8-12 avec un optimum vers 11-12.

L'hydroxyapatite est très bien organisée, stable thermodynamiquement et la moins soluble de toutes les formes d'orthophosphates de calcium. Ces caractéristiques couplées à l'échange d'ions entre Ca<sup>2+</sup> et les cations des métaux lourds représentent l'intérêt de l'immobilisation des métaux lourds par cette méthode. Dans [LAP et al., 96] cité par [NGU, 08], la réaction d'échange est présentée pour le plomb comme suit :



D'autres métaux (Zn, Cd, Cu, Ni) peuvent être immobilisés par ce procédé. L'efficacité de la fixation est fonction du type de matériau contenant les métaux lourds ainsi que de la source de phosphate.

Ce procédé d'immobilisation a déjà été étudié sur les sols contaminés, les cendres d'incinération d'ordures ménagères, les cendres volantes et aussi sur les sédiments contaminés.

Orthophosphates de calcium	Formule chimique	Abréviation	Rapport Ca/P
Phosphate monocalcique			
<i>anhydre</i>	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	MCPA	0,50
<i>monohydraté</i>	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	MPCM	0,50
Phosphate dicalcique			
<i>anhydre (monérite)</i>	$\text{CaHPO}_4$	DCPA	1,00
<i>dihydraté (brushite)</i>	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DCPD	1,00
Phosphate octocalcique			
<i>triclinique</i>	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	OCPt	1,33
<i>apatitique</i>	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_{2,5}(\text{PO}_4)_{3,5}(\text{OH})_{0,5}$	OCPa	1,33
<i>amorphe</i>	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	OCPam	1,33
Phosphate tricalcique			
<i><math>\alpha</math> ou <math>\beta</math></i>	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	TCP( $\alpha, \beta$ )	1,50
<i>apatitique</i>	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)(\text{OH})$	TCPa	1,50
<i>amorphe</i>	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	ACP	1,50
Hydroxyapatite phosphocalcique*			
<i>stœchiométrique</i>	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	HAP	1,67
<i>non-stœchiométrique</i>	$(\text{Ca}_{10-x}\square_x)((\text{PO}_4)_{6-x}(\text{HPO}_4)_x)((\text{OH})_{2-x}\square_x)$	PCA	1,33-1,67
Phosphate tétracalcique	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	TTCP	2,00

Tableau A- 4 : Les différents orthophosphates de calcium [BAN, 05]

\* La deuxième étape est une calcination entre 650 et 900°C des sédiments phosphatés pour détruire les composés organiques et renforcer la stabilisation des métaux lourds dans la matrice phosphatée (cf figure A-6).

Le sédiment phosphaté est placé dans une trémie qui déverse le sédiments dans le four ( $\Phi$  70 cm, longueur = 40 m, pente jusqu'à 2 %, rotatif) en fonction du débit voulu. A la sortie du four, le transport de matière se fait par vis refroidie.

Les fumées récupérées en sortie passe dans un cyclone et relâche ainsi les poussières transportées aérauliquement. Les fumées épurées vont ensuite passer dans une post-combustion afin de détruire la matière organique.

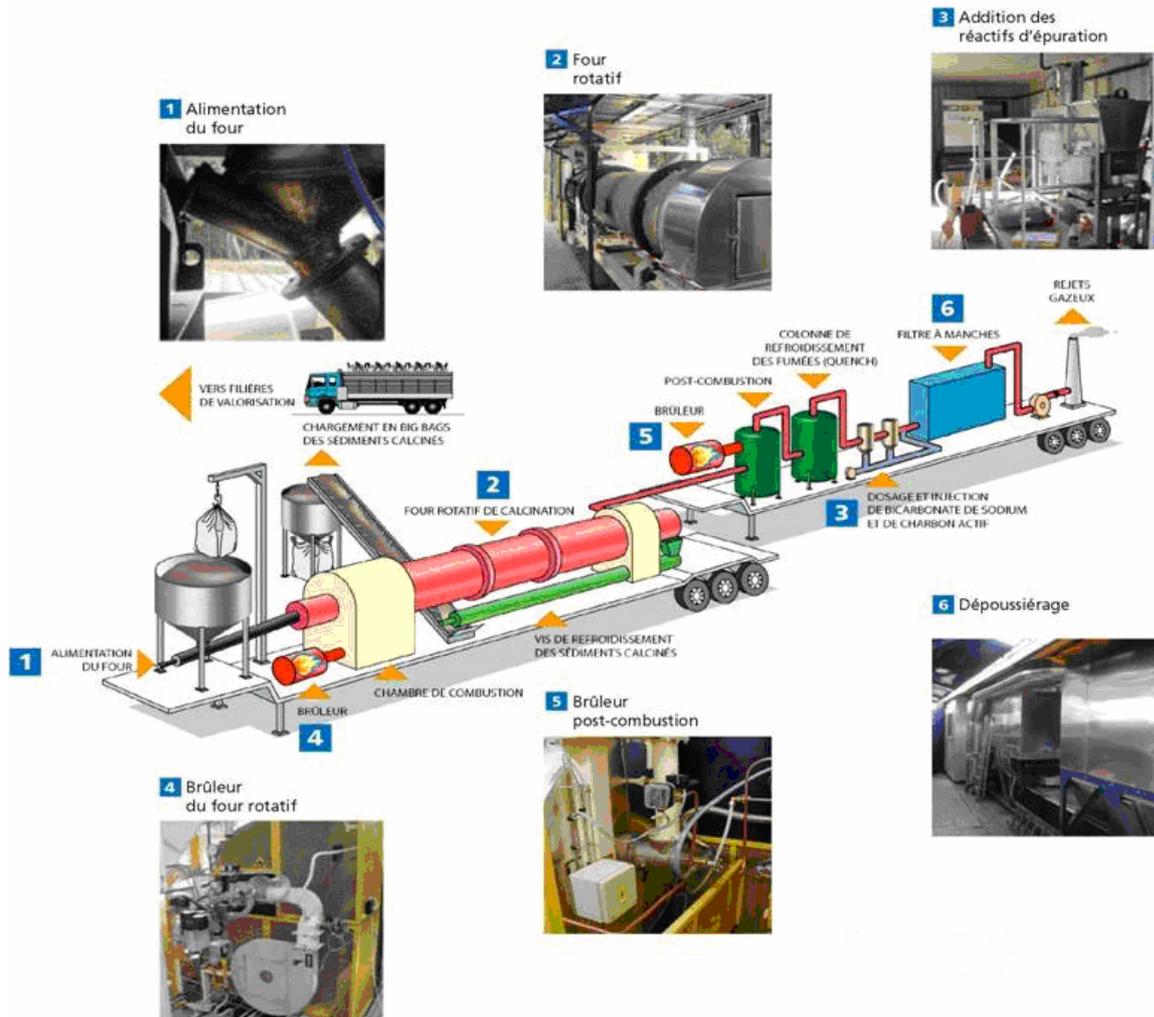


Figure A- 6 : Deuxième étape (calcination) du procédé Novosol®

En plus de la destruction de la matière organique, la calcination va permettre la cristallisation des phases présentes dans le sédiment et notamment les phosphates métalliques qui ont pu être formés lors de l'étape de maturation. Cela conduira à l'augmentation de la stabilité des métaux lourds ([NZI, 02] cité par [KRI, 05]).

### 3. Aspect réglementaire

#### 3.1. Au niveau du sédiment

*Comment estimer le degré de pollution d'un sédiment ? Où se trouve la limite entre un sédiment pollué et non pollué ?*

Dès qu'ils sont extraits du milieu aquatique, les sédiments sont considérés, la plupart du temps, comme des déchets.

*"Est un déchet au sens du présent chapitre tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien*

*meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon.*" (Art. L.541-1.-II). Cette définition est donnée dans le Code de l'Environnement, loi L.541-1 concernant l'élimination des déchets et la récupération des matériaux.

Les sédiments dragués sont, dans la plupart des cas, considérés comme des déchets car la finalité des opérations de dragage n'est pas de récupérer les sédiments pour les utiliser mais de rétablir le tirant d'eau nécessaire.

Remarque: l'extraction de sédiments n'est pas toujours considérée comme engendrant des déchets notamment si leur remise en suspension est prévue ou si l'on considère qu'il s'agit d'une extraction de matériaux de carrière ; ce qui ne correspond pas à la majorité des cas (cf figure A-2).

Un catalogue européen des déchets a été créé et transposé en droit français par le décret n°2002-540 du 18 avril 2002 [JOR, 02] et nomme une classe « 17 05 » pour les « Terres (y compris déblais provenant de sites contaminés), cailloux et boues de dragage ».

La catégorie « 17 05 05\* » définit les « boues de dragage contenant des substances dangereuses » et la catégorie « 17 05 06 » les « boues de dragage autres que celles visées à la rubrique 17 05 05 ».

Pour déterminer à quelle rubrique appartient le sédiment, 14 critères de dangerosité ont été mis au point (annexe I du décret sus-cité). S'il possède au moins un des 14 critères de dangerosité, le sédiment sera alors classé dans la catégorie dangereux. Cependant, la plupart des critères ne sont pas adaptés au sédiment (explosif,...) ; le critère H14 « écotoxique pour l'environnement » était recommandé mais, en 2008, aucun seuil réglementaire ni méthode n'avaient encore été mis au point pour définir et attribuer ce critère [INS, 08].

Il n'existe pas encore de protocole standard français ou communautaire pour évaluer le degré de pollution d'un sédiment [BED et al., 03].

Seuls les matériaux de dragage d'origine marine ou estuarienne sont encadrés par des textes relativement récents (arrêté du 14 juin 2000 [MAT, 00]). Ils proposent des niveaux de référence à prendre en compte lors d'analyse chimique de sédiments pour estimer si le sédiment est considéré comme pollué, ce qui entraînerait par la suite l'interdiction de son dépôt en mer. L'appréciation de leur pollution se fait par la mesure de niveaux de concentrations d'éléments en trace (arsenic, cadmium, chrome, cuivre, mercure, nickel, plomb et zinc) ainsi que sur les PCB.

Le manque de réglementation pour les sédiments fluviaux a conduit d'autres organismes à développer un système de valeurs de référence (Voies Navigables de France (VNF),...). Face à ce vide juridique, la dangerosité des sédiments est souvent évaluée, par dépit, avec l'arrêté du 8 janvier 1998 [JO, 98] adapté aux boues des ouvrages de traitement des eaux usées urbaines. Une procédure d'admission en décharge des déchets est proposée grâce à la définition de seuils permettant de classer les déchets en « inertes », « non dangereux » et « dangereux ».

Cependant, il faut également tenir compte de l'interdiction de la mise en décharge des sous-produits de la dépollution, imposée par la Commission Européenne. La loi française sur l'élimination des déchets et la récupération des matériaux du 13 juillet 1992 [JOR, 92], qui suit les prescriptions de la directive européenne 91/271 du 21 mai 1991 (articles 14,15) [JOC, 91], interdit la mise en décharge des déchets qui ne sont pas considérés comme des déchets ultimes ou contenant plus de 70 % d'eau et plus de 10 à 20 % de matière organique. Un déchet est dit "ultime" s'il n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant. Cette loi a pour principe de responsabiliser le producteur de déchets et de limiter le stockage [AIS et al., 97].

### **3.2. Au niveau de la valorisation**

La gestion des déchets évolue donc depuis quelques décennies. Pour éviter la mise en décharge, il faut essayer de valoriser ces « déchets ». La loi du 13 juillet 1992 définit la valorisation comme « le réemploi, le recyclage ou toute autre action visant à obtenir, à partir de déchets, des matériaux réutilisables, ou de l'énergie » [JOR, 92].

Ceci conduit donc à insérer volontairement un matériau potentiellement polluant dans un système naturel qui subit des échanges (matière, énergie) avec son environnement (sol, air). Une étude de risque est évidemment mise en place, par principe de précaution, avant toute prise de décision. Pour cela, il existe plusieurs méthodes pour faire une évaluation environnementale des impacts potentiels des polluants contenus dans ces déchets ; parmi elle, la norme méthodologique NF EN 12920.

Cette norme, qui fait partie de l'Évaluation Détaillée des Risques (EDR), appartient aux méthodologies de type « matrice » [CRE, 07]. Ce type de méthodologie est adapté pour évaluer l'acceptabilité environnementale de valorisation de résidus minéraux notamment. Leur valorisation les soumet à des contacts aléatoires avec les eaux météoriques qui favorisent la mobilisation de substances et les entraînent vers le milieu environnant.

La norme européenne NF EN 12920, qui comporte 7 étapes, est une méthodologie visant la « caractérisation du comportement à la lixiviation des déchets dans des conditions spécifiées ». Le terme « lixiviation » est ici entendu dans son acception générale de contact solide/liquide, que le déchet soit percolé ou lessivé. Cette méthodologie s'intéresse particulièrement au terme source et présente ainsi l'avantage de prendre en compte des propriétés spécifiques du déchet et des conditions du scénario, pour représenter au mieux la réalité.

Ainsi, cette norme fait apparaître l'importance de la caractérisation du terme source et de la prise en compte du scénario de valorisation et des conditions qu'il impose.

Il est donc maintenant nécessaire de décrire les choix effectués pour cette étude concernant ces aspects.

## **4. Problématique du sujet**

### **4.1. Historique des études déjà réalisées**

Les sédiments de dragage (non contaminés donc non traités) ont été introduits dans de nombreux types de matériaux de génie civil, secteur qui est un grand consommateur de matériaux. Ils peuvent être directement utilisés pour le régalage ou le maintien des berges, ou encore comme matériaux de remblai, à condition que leurs caractéristiques soient compatibles avec le projet et la réglementation.

Les sédiments peuvent être introduits avec les matières traditionnelles pour participer à la fabrication du clinker par voie humide [DAL et al., 04].

Des briques, qui satisfont aux exigences réglementaires, ont été fabriquées à partir des sédiments [HAM et al., 02].

L'introduction des sédiments dans les couches de forme a également été envisagée [COL, 03].

Une étude de formulation pour des assises de chaussée, comportant de sédiments marins ou fluviaux ainsi qu'une modélisation pour le dimensionnement des chaussées ont aussi été réalisées [TRA, 09].

Les sédiments de dragage pollués et traités Novosol® ont fait l'objet de nombreuses études de valorisation dans plusieurs domaines du génie civil.

Ils ont été introduits dans des briques de construction. Il a été montré que l'introduction d'un taux de 28% de sédiments est tout à fait envisageable, sans pour autant modifier le processus de fabrication [SAM, 07].

Des bétons et des mortiers ont été fabriqués en remplaçant une partie des granulats, dans différentes proportions, par les sédiments traités. Cette substitution est envisageable uniquement pour des critères de résistance mécanique ([AGO, 06], [BOU, 06], [BLA, 01]).

Enfin, les sédiments traités ont également été introduits dans les matériaux routiers.

Une étude a montré que l'introduction de 12% de sédiments, en remplacement du sable, permet d'augmenter la résistance à la traction de graves traitées aux liants hydrauliques [AMB, 03].

Les sédiments ont également été introduits dans une planche routière en 2005, dans le cadre d'un projet « Démoroute » mené par Solvay, Eurovia et le LCPC. L'assise de ce plot routier a été réalisée en sables traités aux liants hydrauliques, avec un remplacement de 30% du sable par le sédiment Novosol®. Elle a été équipée d'un système de collecte et de récupération des eaux de percolation afin d'analyser le relargage en métaux lourds. Cette étape permet d'aborder l'aspect expérimental sur le terrain.

L'étude des comportements mécanique et environnemental de couches d'assise contenant différents taux d'introduction de sédiments Novosol® a également été réalisée [NGU, 08]. Cette étude a permis de mettre au point des compositions optimisées pour les couches d'assise en sables et en graves traités. On peut également souligner la mise en place d'un essai de percolation sous pression pour évaluer le relargage des matériaux routiers.

L'introduction de sédiments Novosol® dans les couches de forme et dans les remblais auto-compactants a également été testée [SCO, 08]. Des essais sur sols traités avec différents types de liants ont aussi été réalisés.

## **4.2. Description de cette étude**

### **4.2.1. Objectifs**

L'idéal est de réussir à valoriser ces déblais de dragage pour réduire les coûts liés à leur extraction et pour répondre à un besoin en matériaux. En effet, transformer un déchet en matière première secondaire permet de réaliser des économies non seulement au niveau industriel mais aussi au niveau des ressources naturelles.

En fonction des propriétés des sédiments, la valorisation peut être envisagée dans plusieurs secteurs comme le génie civil, les travaux publics,... Les sédiments Novosol® pourraient devenir des matériaux de « remplacement », mais, pour savoir quel type de matériau ils vont remplacer, il faut tenir compte de leurs principales propriétés, ainsi que du fait de la disponibilité de quantités importantes. Nguyen [NGU, 08] a montré qu'ils ne possédaient pas de propriété hydraulique et ne pourront donc pas intervenir en tant que liant, qui, de toute façon, n'aurait pas permis d'introduire de fortes quantités dans les matériaux. En revanche, ils pourraient être utilisés pour remplacer le sable. Justement, la réalisation des chaussées entraîne une très forte consommation de matières premières, tel que le sable. Face à l'épuisement progressif des ressources naturelles, une solution alternative serait donc de valoriser le sédiment traité dans les chaussées afin de réduire les quantités de granulats à extraire des carrières. En effet, l'extraction de granulats représente un des principaux enjeux de gestion des ressources « non renouvelables » en France. Plus de 400 millions de tonnes par an sont nécessaires pour satisfaire les besoins [UNP, 10]. Vu le rythme actuel d'extraction et pour faire face à un épuisement des ressources, une réglementation a été mise en place pour restreindre les gisements exploitables. Ceci montre l'importance du développement de nouvelles voies de production pour

satisfaire la demande croissante de granulats sur le long terme. Certains pays voisins de la France (Pays-Bas, Allemagne), moins pourvus en matière de ressources naturelles, ont déjà mis en place des campagnes massives de recyclage ou de valorisation des matériaux de démolition. Les sédiments traités Novosol® pourraient donc répondre à ce besoin. Le terme source sera donc les **matériaux routiers, dans lesquels seront introduits les sédiments traités Novosol®** en remplacement partiel du sable.

L'utilisation de déchets comme matériau de remplacement ne doit pas conduire à un risque éventuel de pollution. En l'occurrence, pour le scénario d'utilisation « incorporation dans les matériaux routiers », il faut s'assurer que l'eau de pluie, qui va traverser inévitablement les couches de chaussée, et à terme, arriver au niveau de la nappe phréatique, ne s'est pas chargée en matières toxiques. En effet, l'infiltration des eaux de pluie est la cause du lessivage des polluants contenus dans ces matériaux, contaminant alors les eaux souterraines. Ainsi, les matériaux routiers à base de sédiments Novosol® doivent être résistants vis-à-vis des attaques extérieures et ne pas relarguer de déchets toxiques dans les eaux qui vont les lessiver.

Les conditions de valorisation sont donc maintenant posées.

L'objectif de ce travail est de participer à la mise en place d'un protocole d'acceptabilité pour de tels sous-produits en techniques routières.

En effet, jusqu'à présent, aucun texte réglementaire ne propose des critères avec des seuils à respecter pour évaluer si un déchet peut être valorisable ou non. Les sédiments pollués mêmes traités conservent alors un statut de « déchets », de « sous-produits ». Pourtant, d'autres sous-produits sont devenus des « additions normalisées » : les cendres volantes, les fumées de silice, le laitier... Il ne sont plus considérés comme des « déchets » et sont alors passés au statut de « matériau » car ils sont maintenant valorisables.

Le but est donc de proposer une méthodologie pour caractériser des sous-produits, tels que les sédiments traités. Il va donc s'agir de décrire de manière plus approfondie le terme source et d'évaluer également la possibilité de valorisation des sédiments Novosol® dans le scénario proposé. Nous avons également une autre contrainte à respecter. Cette méthodologie doit être viable pour des applications industrielles, ce qui implique que les tests à choisir doivent permettre d'évaluer les caractéristiques recherchées dans des délais « raisonnables ».

### 4.2.2. Déroulement

Un organigramme synoptique permettant de visualiser la démarche expérimentale proposée est présenté sur la figure A-7.

Ainsi, une fois les sédiments traités, la **première étape** va consister à réaliser leur fiche d'identité pour pouvoir définir leurs caractéristiques et les identifier correctement en vue de leur utilisation comme Matière Première Secondaire (MPS). Elle doit également permettre de proposer une procédure expérimentale permettant d'établir cette fiche d'identité : une série de tests adéquats et relativement faciles à mettre en place, pour satisfaire aux besoins industriels, doit être choisie. Plusieurs aspects sont abordés. Les points classiques d'une caractérisation d'un sous-produit sont étudiés : détermination des caractéristiques physiques (chapitre B-I), chimiques/minéralogiques (chapitre B-II). Une caractérisation thermique est également proposée (chapitre B-III). La volonté de valoriser un sous-produit dans un milieu « ouvert » impose de s'intéresser également à ses propriétés environnementales (chapitre B-IV). Des tests de lixiviation sur matériaux granulaires ont été sélectionnés pour caractériser le sédiment. Un organigramme est alors proposé quant au choix des tests à réaliser en fonction de l'état des connaissances acquises.

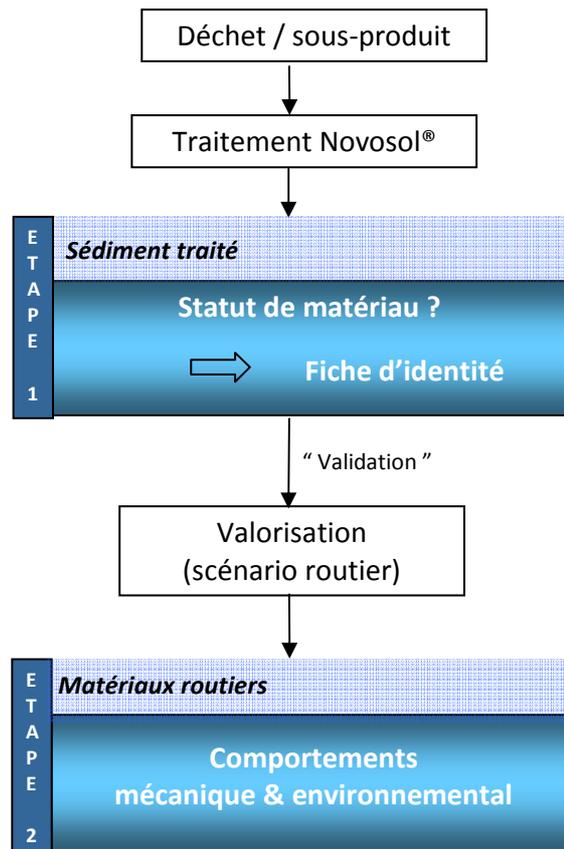


Figure A- 7 : Organigramme descriptif de la démarche expérimentale proposée

Le but est de valoriser les sédiments Novosol® dans les matériaux traités, en tant que matériau de remplacement du sable. A l'issue de l'établissement de cette fiche d'identité, on pourra évaluer si cette option de valorisation est viable en fonction des propriétés mises à jour. Il est important également de préciser que l'on ne prétend pas fournir des valeurs seuils ou affirmer si les sédiments Novosol® sont des produits et non plus des déchets. On se propose uniquement de présenter une démarche expérimentale qui pourrait aider à la prise d'une telle décision. La « validation » au passage de produit se fera bien évidemment par des organismes normatifs.

Ainsi, si cette fiche d'identité permet de justifier le passage du sous-produit à l'état de matériau et donc de pouvoir l'utiliser en techniques routières, alors on pourra passer à la **deuxième étape** qui va consister à étudier les comportements mécanique et environnemental des matériaux routiers incluant les sédiments traités.

Au préalable, on caractérise également les autres composants utilisés (sables, ciment, gravillons,...) pour pouvoir ensuite mieux interpréter les résultats (chapitre C-I).

Après avoir mis au point les formulations (chapitre C-II), les caractéristiques mécaniques des matériaux routiers sont ensuite étudiées (chapitre C-III). Il s'agit de vérifier si les compositions proposées répondent aux critères normatifs imposés. Il est bien sûr primordial de réaliser ces essais mécaniques pour valider l'éventuelle utilisation en techniques routières.

L'aspect environnemental de cette valorisation est ensuite abordé.

Pour déterminer le relargage d'un matériau, deux méthodes peuvent être utilisées actuellement:

- le test de *lixiviation* dans lequel le matériau est en contact prolongé avec un liquide ;

- le test de *percolation* dans lequel le liquide, qui traverse le matériau, est sans cesse renouvelé.

Pour l'étude de l'impact environnemental de matériaux incluant des sous-produits, on a vu l'importance de la prise en compte du scénario d'utilisation qui a été envisagé. Dans le cas d'une utilisation en sous-couche routière, le matériau sera sous forme monolithique et sera soumis à l'infiltration des eaux de pluie. Dans cette deuxième étape, ce sont les matériaux routiers qui sont caractérisés ; ils ne se trouvent pas à l'état granulaire, comme le sédiment traité, et les tests à choisir doivent tenir compte de ce changement de structure dépendant du scénario. Les phénomènes qui se déroulent pour des matériaux granulaires en contact avec un liquide ne sont pas les mêmes que ceux qui ont lieu avec un matériau monolithique. Jusqu'à présent, la réglementation en vigueur pour évaluer l'impact environnemental proposait des critères en matière de lixiviation. Il existe des tests de lixiviation normalisés sur matériaux monolithiques (XP X31-211, Tank Leaching test [NEN 7375]), mais ils ne constituent que des essais de lessivage avec le risque que les réactions ne se passent qu'en surface du matériau. La lixiviation est certes rapide et facile à mettre en œuvre, mais pour le moment, elle permet uniquement de définir de grandes classes de déchets et d'autoriser leur stockage en décharge. Ce type de test proposé par la réglementation n'est pas forcément adapté au scénario d'utilisation en sous-couche routière puisqu'il impose ou d'utiliser les matériaux sous forme granulaire ou de ne pas renouveler le fluide, tout comme la plupart des tests de lixiviation. Une liste des principales procédures est disponible dans le tableau A-5.

D'autres essais existent comme les lysimètres ou la construction à échelle réelle d'une chaussée ; elles sont au plus proche des conditions du scénario envisagé puisqu'elles représentent à moyenne ou grande échelle le matériau tel qu'il sera en place. Le problème est que ces options demandent un temps d'essai très important et sont très coûteuses. Il n'est pas non plus envisageable de construire une chaussée à chaque fois qu'un autre déchet est étudié.

L'idée est d'essayer de se rapprocher des conditions dans lesquelles se trouvera le matériau routier tout en essayant d'accélérer les processus, pour obtenir des résultats réalisables dans le cadre d'un cahier des charges industriel, tout en prenant garde à ne pas trop compresser l'échelle du temps qui pourrait engendrer des résultats inexploitable. Un test de percolation nous paraît le plus adapté à notre situation. Il symbolise le processus d'infiltration qui qualifie le transfert d'eau au travers des couches superficielles du sol lorsqu'elles sont soumises à des intempéries. Cependant, on compte uniquement un essai normalisé en France utilisant le processus de percolation : l'essai NF CEN/TS 14405, qui comporte un inconvénient majeur, puisqu'il est prévu uniquement pour les matériaux granulaires.

La source du problème est le manque d'essai pour tenir compte de la possibilité de valorisation d'un sous-produit, tout en essayant de tenir compte du scénario envisagé.

	<b>Nom du test</b>	<b>Pays</b>	<b>Type de test</b>	<b>Type de matériau</b>	<b>Extractant</b>	<b>pH</b>	<b>nombre d'étape</b>	<b>L/S (L/kg)</b>	<b>Durée</b>	<b>Agitation</b>
Test de conformité	EN 12457 (1-4)	Europe	A l'équilibre	granulaire < 4 ou 10 mm	eau dm	NC	1 ou 2	2 ou 10 / 2 et 10	24h / 6 et 18h	oui
	XP X 31-211	France	A l'équilibre	monolithique Φ4,h8 cm	eau dm	NC	1 ou +	10	24h / 16h	oui
	XP X 30-410	France	A l'équilibre	granulaire < 20 mm	eau dm	NC	1 ou +	10	24h / 16h	oui
	TCLP method 1310 (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)	Etats-Unis	A l'équilibre	< 9,5 mm	eau + acides	3 (initial) ou 5	1	20	24h	oui
Test de caractérisation de base	NEN 7343 Column test	Pays-Bas	dynamique - flux ascendant	granulaire < 4 mm	eau dm acidifiée	4	7	10	20j	non
	NEN 7345 Tank Leaching Test	Pays-Bas	batch dynamique	monolithique	eau dm	7	8	fonction de l'échantillon	64j	non
	NEN 7371	Pays-Bas	A l'équilibre	granulaire < 125 µm	eau dm	7 et 4	2	50	3h	oui
	XP CEN/TS 14997	Europe	A l'équilibre	< 1 mm	eau + acide/base	de 4 à 12 (8 valeurs)	1	10 (en 3 fois)	48h (en 3 périodes)	oui
	pH-static	Pays-Bas	A l'équilibre	< 1 mm	eau + acide/base	de 4 à 12 (8 valeurs)	1	10	48h (en 3 périodes)	oui
	NF CEN/TS 14405	Europe	dynamique - flux ascendant	granulaire broyé à 10 mm	eau dm	7	1	jusqu'à 10	72h pour l'équilibre + l'essai	non
	NF CEN/TS 14429	Europe	A l'équilibre	granulaire < 1 mm	eau + acide/base	de 4 à 12 (8 valeurs)	1	10	48h	oui
	Nordtest method Availability test NT ENVIR 003	Pays nordique	A l'équilibre	granulaire < 125 µm	eau dm	7 et 4	2	100	3 et 18h	oui

dm : déminéralisée ; NC : non contrôlé

Tableau A- 5 : Principaux protocoles de lixiviation

Le LMDC de Toulouse s'est alors tourné vers le développement d'un test de percolation utilisable sur matériaux monolithiques et a donc adapté un dispositif, mis au point par le Laboratoire de Minéralogie de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, qui était prévu à l'origine pour étudier l'altérabilité des roches. L'intérêt de ce test est qu'il permet de travailler sur matériaux monolithiques, de percoler les éprouvettes avec un fluide dont le sens de percolation peut être choisi. Pour tenir les délais, la compression du temps d'étude se fait par mise sous pression du fluide pour pouvoir ainsi accélérer les phénomènes. Nguyen [NGU, 08] a déjà utilisé ce dispositif pour caractériser des matériaux routiers et a montré l'intérêt que peut apporter cet essai. A l'aide de ce test de percolation sous pression, on ne prétend pas pouvoir modéliser le long terme. En effet, il est plus compliqué d'estimer le long terme que le court terme vis-à-vis des paramètres physico-chimiques qui interviennent et de l'échelle du temps [QUE et al., 96]. L'objectif est de fournir un outil qui permettrait de connaître le comportement de matériaux routiers sous des conditions arbitraires. Le dispositif utilisé ainsi que les conditions expérimentales choisies sont présentées (chapitre C-IV) puis les performances des matériaux routiers testés (chapitre C-V). La mise en place d'un test de lixiviation normalisé a tout de même été réalisée pour apporter l'aspect normatif et voir l'influence sur le relargage de la présence des sédiments dans les mélanges.

Une caractérisation des matériaux routiers a été faite en parallèle pour tenter de comprendre les conséquences induites par l'introduction des sédiments ainsi que les phénomènes inhérents au test de percolation.

## 5. Evolution normative récente

Evaluer l'acceptabilité environnementale est un sujet en cours de débat et des groupes de travail tentent de mettre au point une norme méthodologique.

Au cours de cette thèse, des projets sur l'acceptabilité environnementale de matériaux alternatifs issus de déchets, destinés à être utilisés en techniques routières, sont apparus.

Une version provisoire a été mise au point et parue en mai 2009 : « l'acceptabilité de matériaux alternatifs en techniques routières - évaluation géotechnique et environnementale » [MEE et al., 09]. Une autre version, toujours provisoire mais qui est en projet de devenir définitive, est apparue en mars 2010 [SET, 10].

Ce sont des guides à l'attention des professionnels des travaux publics et des industriels, qui souhaiteraient étudier la possibilité de valorisation en techniques routières de leurs sous-produits, qui sont hors spécifications. L'objectif est clairement de fournir une méthodologie d'évaluation de l'acceptabilité de ces sous-produits dans des matériaux routiers, à condition de montrer un intérêt avéré de cette valorisation, sans quoi la route pourrait devenir une décharge.

L'apparition tardive de ces guides méthodologiques par rapport aux trois ans d'étude de ce travail ne nous a pas permis de mettre en place les essais proposés notamment par cette deuxième version. Cependant, des tests utilisés en commun dans ce travail et dans les normes méthodologiques nous ont permis d'établir quelques comparaisons pour pouvoir situer notre travail par rapport à ces projets. La comparaison des méthodologies proposées ainsi que des résultats obtenus avec les seuils proposés dans ce guide seront faites à la fin de l'évaluation environnementale du matériau alternatif (chapitre B-IV) et de celle des matériaux routiers (chapitre C-V).

Il est important d'introduire le vocabulaire employé dans ces guides. Les notions de « matériau alternatif » et de « matériau routier » sont clairement définies.

Le *matériau alternatif* est défini comme « tout matériau élaboré à partir d'un déchet et destiné à être utilisé, seul ou en mélange avec d'autres matériaux, alternatifs ou non » ; dans le cas de notre étude, il s'agit du sédiment traité Novosol®.

Le *matériau routier* est introduit comme étant « tout matériau alternatif ou mélange d'un matériau alternatif avec d'autres matériaux, alternatifs ou non, répondant à un usage routier » ; il s'agit dans notre cas des matériaux routiers dans lesquels on a incorporé les sédiments traités.

Un résumé de ces normes est présenté ci-dessous ; la caractérisation environnementale proprement dite est plus particulièrement développée. Les tableaux présentant les valeurs seuils issues de ce guide sont rassemblés en annexe 1. Les hypothèses sur lesquelles sont basées les valeurs seuils proposées sont les suivantes :

- transfert de polluants dans les eaux souterraines au sein d'un milieu poreux ;
- interaction nulle de polluants avec les sols traversés ;
- écoulements verticaux de puis la source vers la cible ;
- valeurs de pluie efficace moyennes pour le territoire métropolitain ;
- respect de la qualité des eaux destinées à la consommation humaine.

### 5.1. « Première » version provisoire – mai 2009

Le guide propose 5 étapes successives, dans cette version de la méthodologie :

- 1) Description du gisement du déchet ou du matériau hors spécifications
- 2) Description de l'usage envisagé
- 3) Caractérisations géotechnique et mécanique du matériau alternatif ET du matériau routier
- 4) Caractérisation environnementale du matériau alternatif ET du matériau routier
- 5) Validation en vraie grandeur de l'utilisation envisagée

La caractérisation environnementale correspond à l'étape 4 ; la figure A-8 présente l'organigramme descriptif de cette étape.

Les valeurs seuils proposées sont reportées dans le tableau 1 de l'annexe 1.

Les deux phases en vert nécessitent de mettre en place des tests de lixiviation.

Pour la phase « Confrontation du MA aux valeurs limites », le test choisi est l'essai de percolation défini dans la norme NF CEN/TS 14405.

Pour la phase « Sélection et réalisation de l'essai de lixiviation dynamique sur le matériau routier », deux tests sont proposés en fonction du coefficient de perméabilité  $K_s$  des matériaux :

- si  $K_s \geq 10^{-8}$  m/s, le matériau est considéré comme un massif percolant et devra subir l'essai de percolation NF CEN/TS 14405 ;
- si  $K_s < 10^{-8}$  m/s, le matériau est considéré comme un massif non percolant et devra subir un test de lixiviation dynamique sur monolithe pr NF EN 15864, la norme devant sortir en septembre 2010.

Le cadre avec le fond rose symbolise une étape où la composition chimique doit être établie et notamment, dans le cas d'un traitement aux liants hydrauliques (comme dans notre cas), il faut mettre en place le test de dépendance au pH (prEN 14429).

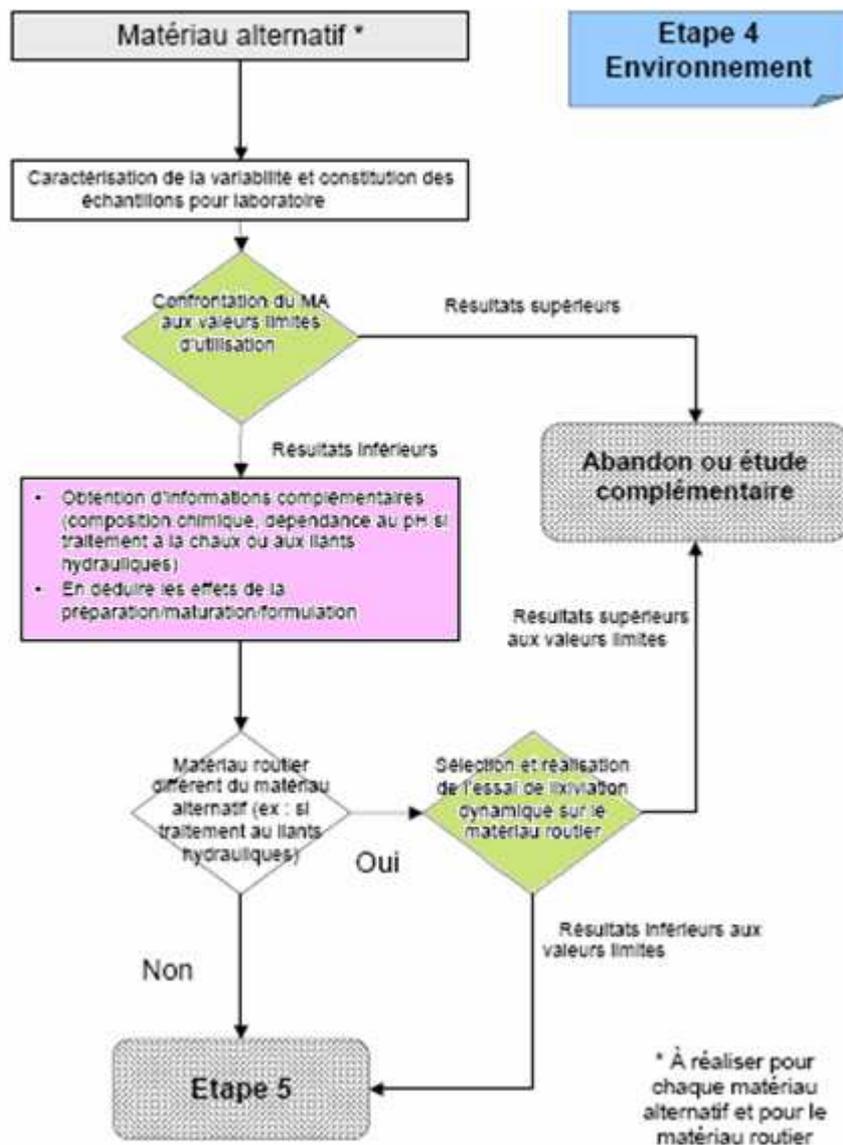


Figure A- 8 : Organigramme descriptif de l'étape 4 [MEE et al., 09]

## 5.2. « Deuxième » version provisoire – mars 2010

La nouvelle version propose uniquement trois étapes et la méthodologie s'organise différemment.

Les deux premières étapes sont globalement identiques ; c'est au niveau de la caractérisation environnementale que l'organisation est différente.

- 1) Description du déchet et de son gisement
- 2) Description du matériau alternatif, du matériau routier et de l'usage routier envisagé
- 3) Caractérisation environnementale du matériau alternatif ET du matériau routier

Dans l'étape 3, des niveaux d'investigation sont proposés. Plus le risque est important, plus l'étude doit être poussée en allant vers des niveaux d'investigation plus importants. Dès que les critères d'un niveau sont respectés, la caractérisation environnementale peut s'arrêter.

Voici les niveaux proposés :

- Niveau 0 : étude documentaire ;
- Niveau 1 : essais de lixiviation et analyses en contenu total ;
- Niveau 2 : essais de percolation ;
- Niveau 3 : plot expérimental et éventuellement plot témoin ;
- Niveau 4 : étude spécifique.

Les études portent sur les matériaux alternatif et routier. Sous réserve d'obtenir l'accord du ministère en charge du développement durable, l'étape 3 peut n'étudier que le matériau routier « si le matériau alternatif ne peut en aucun cas être utilisé seul en tant que matériau routier et si l'étape de formulation n'a pas pour objet de stabiliser ou diluer les polluants au sein du matériau routier ». Dans notre cas, le traitement au liant n'a pas pour but premier d'inertier le sédiment Novosol® mais est utilisé car la fabrication des matériaux routiers choisis impose la présence de liant. Certes, le traitement au liant hydraulique aura l'avantage de stabiliser/solidifier mais ce n'est pas l'objectif visé, il s'agit plus d'une conséquence bénéfique. Sous réserve de l'acceptation du ministère, on pourrait restreindre l'étude au matériau routier uniquement.

Des guides d'application, inspirés de ce guide, sont mis au point suite au retour d'expérience probant de matériaux alternatifs, ce qui permettra d'avoir des guides plus directement opérationnels. Des paramètres spécifiques au matériau étudié pourront être ajoutés ainsi que des valeurs limites associées, qu'il faudra vérifier en plus des paramètres génériques déjà présentés dans ce guide, sous réserve d'acceptation du ministère.

Pour le cas des sédiments pollués traités, le niveau 1 sera forcément abordé car le niveau 0 permet la valorisation du matériau alternatif quand ce dernier est prélevé dans une zone dont l'activité passée n'a pas été polluante, ce qui n'est pas le cas des sédiments pollués.

- Le niveau 1 propose d'utiliser le test de lixiviation NF EN 12457 (-2 ou -4 selon la granulométrie du matériau) ainsi que de doser certains paramètres en contenu total (cf tableau 3 de l'annexe 1) pour caractériser le relargage du matériau alternatif (sédiment traité dans notre cas) ainsi que celui du matériau routier, et de comparer les valeurs obtenues aux valeurs seuils présentées dans les tableaux 2 et 3 de l'annexe 1.
  - Si pour tous les échantillons, les résultats obtenus sont inférieurs ou égaux aux seuils des tableaux 2 et 3, l'acceptabilité est validée.
  - Si au moins un dépassement des valeurs limites des tableaux 3 et 4 de l'annexe 1 est enregistré, l'acceptabilité est invalidée.
  - Dans les autres cas, la réalisation du niveau 2 est nécessaire.
- Le niveau 2 propose d'utiliser des tests de percolation, à choisir en fonction de l'état percolant ou non du matériau routier. Ce niveau est identique à la phase « Sélection et réalisation de l'essai de lixiviation dynamique sur le matériau routier » de la version précédente. Le test à choisir est fonction du coefficient de perméabilité (cf § 5.1).

Pour le matériau alternatif, le test de percolation NF CEN/TS 14405 est à utiliser.

Remarque : un test de conformité (NF EN 12457-2 ou -4 pour les matériaux percolants et XP X 31-211 pour les non percolants) est à réaliser en parallèle.

De la même façon,

- si les valeurs obtenues sont inférieures ou égales à des seuils proposés (cf tableau 5 de l'annexe 1), l'acceptabilité est validée.
- Si au moins un dépassement est enregistré et si le matériau alternatif ne peut être utilisé seul en matériau routier, le niveau 4 est à réaliser.
- Dans les autres cas, le niveau 3 est à aborder.

Nous nous arrêterons ici pour l'analyse de la norme, car les niveaux supérieurs correspondent à la réalisation de plot expérimental ou d'étude spécifique, non abordée dans cette étude. On précise juste que des valeurs seuils existent également pour le plot.

## Conclusion partielle

Des phénomènes naturels, accentués par des facteurs anthropiques sont à l'origine de l'apport de sédiments dans les cours d'eau. En fonction de leur origine et de leurs caractéristiques, les sédiments deviennent des puits d'accumulation et donc des sources de pollution. Cet apport excessif, ajouté à la sédimentation naturelle, peut engendrer de nombreux problèmes et risques : empêcher la navigation, favoriser les inondations ou encore nuire aux organismes aquatiques.

Ces impacts rendent la gestion des sédiments impérative, bien qu'elle soit coûteuse, qu'elle puisse avoir des impacts sur l'écosystème ou qu'elle puisse même avoir un impact sur la santé humaine, dans le cadre de leur traitement en tant que déchet. Le choix des traitements doit être approprié au « type » de sédiment et notamment à son taux de pollution.

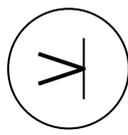
Pour les sédiments pollués, pour éviter leur mise en décharge systématique, le traitement Novosol® apparaît comme étant un procédé permettant d'inertiser les sédiments, dans le but de pouvoir les valoriser par la suite, notamment dans le domaine du génie civil. Il y a une très forte demande en matériaux dans ce secteur et remplacer une partie des granulats par les sédiments traités permettrait en plus de pouvoir réaliser des économies au niveau des ressources naturelles. La valorisation des sédiments traités Novosol® est envisagée dans cette étude dans les matériaux routiers en remplacement d'une partie du sable.

Jusqu'à présent, il n'existe aucune réglementation permettant d'autoriser ou non la valorisation des sédiments, même traités, toujours considérés comme des « déchets ».

Les objectifs de ce travail sont de proposer des essais pour mettre en place une méthodologie afin d'étudier l'acceptabilité de tels déchets, en essayant de trouver un compromis entre un délai acceptable pour les réaliser au niveau industriel et la représentativité des tests. Ce travail se décompose essentiellement en deux parties : la première porte sur l'étude sous différents aspects du matériau alternatif (partie B) et la seconde sur la caractérisation des matériaux routiers (partie C).

L'évolution récente de la réglementation avec l'apparition de guides méthodologiques encore provisoires concernant l'acceptabilité de matériaux alternatifs dans les techniques routières a été abordée. La comparaison des seuils qui y sont proposés avec nos résultats sera effectuée, quand cela est possible, dans les chapitres concernant l'évaluation environnementale des matériaux alternatifs (chapitre B-IV) et des matériaux routiers (chapitre C-V).



 **PARTIE B**

**CARTE D'IDENTITE  
DU SEDIMENT TRAITE**



## Introduction

*La « carte d'identité » consiste à définir le sédiment traité selon diverses caractéristiques. Cette partie s'avère être primordiale dans la démarche proposée dans la partie A. En effet, la connaissance préalable du produit est nécessaire pour envisager une valorisation adaptée. Le principe de cette carte d'identité est de proposer une série de tests à mettre en place, choisie en connaissance de cause, pour obtenir des informations sur le produit traité qui servira ensuite pour la valorisation. Tous les tests réalisés dans cette partie ne sont pas proposés pour faire partie systématiquement de la carte d'identité à réaliser par l'industriel. Certains aspects ont été abordés pour améliorer la compréhension et la connaissance du produit traité. Le choix de chaque test est expliqué et un bilan en fin de partie permettra de distinguer les tests primordiaux à mettre en place.*

## Préambule

### Informations préliminaires sur le sédiment traité étudié

Les sédiments utilisés proviennent de Dampremy<sup>2</sup> en Belgique ; ils sont pollués, classés B<sup>3</sup>. Ils ont subi le traitement Novosol<sup>®</sup> depuis 2005. Les échantillons phosphatés calcinés qui vont être analysés au cours de cette thèse auront donc subi le traitement complet depuis au moins 3 ans. Après le traitement, ils ont été stockés en big-bag dans un endroit couvert.

Le sédiment sur lequel porte cette étude est celui qui a subi tout le traitement Novosol<sup>®</sup> et sera désormais appelé « sédiment PC ». Certaines analyses seront également présentées sur le sédiment uniquement phosphaté (« sédiment P ») qui nous a également été fourni.

---

<sup>2</sup> Dampremy se trouve dans la région de Charleroi à proximité de sites industriels et métallurgiques.

<sup>3</sup> L'arrêté du Gouvernement wallon du 30 novembre 1995 a reconnu le caractère « déchets » des boues de dragage retirés des cours d'eau et a mis en place une législation spécifique et contraignante relative à leur gestion. Une classification des boues en fonction de leur origine et de leur composition a été introduite et induit des modes de gestion différents :

- « **catégorie A** » pour les boues peu ou pas contaminées ; les concentrations en polluants sont inférieures aux « teneurs maximales admissibles ». Elles peuvent être valorisées selon l'AGW du 14 juin 2001 ;
- « **catégorie B** » pour les autres, les matières considérées comme polluées ; les concentrations en polluants sont supérieures aux « teneurs de sécurité » et ce pour au moins un des paramètres mesurés. Elles sont traitées pour passer en catégorie A ou sont éliminées en CET.

Le lot de sédiment phosphaté calciné a été homogénéisé par quartage et a ensuite été conservé dans des fûts étanches à l'abri de l'humidité.

#### Aspect visuel

La figure B-1 présente l'aspect des sédiments traités utilisés (sédiments PC et P). De façon générale, on peut observer la présence de grains de taille différente pour les deux types de sédiments : de gros amas à de fines particules.



*Figure B- 1 : Aspect visuel des sédiments PC (à gauche) et P (à droite)*

Les sédiments phosphatés calcinés sont globalement de couleur rouge sombre et on peut également voir la présence de particules blanches. Nguyen [NGU, 08] a montré qu'il s'agissait de grains de chaux éteinte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Ils pourraient provenir de la décarbonatation de la calcite lors de la calcination, qui est présente initialement dans le sédiment brut.

Les sédiments avant calcination sont gris ; le changement de couleur est induit par la calcination des oxydes de fer notamment [DOT, 10].

#### Sédiments utilisés dans les matériaux

Nous avons utilisé le sédiment phosphaté calciné dans deux types de matériaux routiers ; il sera introduit alors sous deux formes différentes. En fonction du matériau routier et pour des raisons granulométriques qui seront exposées par la suite, le sédiment est incorporé sous l'une des formes suivantes :

- tel quel sans aucun pré-conditionnement ; il sera nommé « sédiment PC » sans autre distinction.
- avant d'être introduit, le sédiment a préalablement été broyé en usine de façon à avoir une granulométrie 0/2 mm. Il sera alors nommé « sédiment PC 0/2 ».

Vu qu'il s'agit exactement du même sédiment d'un point de vue composition, seuls les aspects concernés par ce changement de granulométrie seront différenciés lors de la caractérisation du sédiment traité.

## Chapitre B-I

# Caractérisation physique

*Une caractérisation physique du sous-produit traité est nécessaire pour pouvoir l'introduire dans de bonnes conditions dans les matériaux routiers. Elle joue un rôle important car c'est elle qui va, par la suite, conditionner en grande partie les différentes formulations envisagées.*

### SOMMAIRE

---

<b>1. Teneur en eau .....</b>	<b>38</b>
<b>2. Granulométrie.....</b>	<b>38</b>
2.1. Méthodes.....	38
2.2. Courbe granulométrique du sédiment PC.....	39
2.3. Courbe granulométrique du sédiment PC 0/2.....	40
2.4. Comparaison avec des sables classiques.....	41
<b>3. Masses volumiques .....</b>	<b>42</b>
3.1. Notations utilisées.....	42
3.2. Masse volumique apparente.....	43
3.3. Masse volumique réelle.....	44
<b>4. Surface spécifique et porosité .....</b>	<b>45</b>
4.1. Méthodes et principes de mesure.....	45
4.2. Résultats.....	49
<b>5. Observation par microscopie.....</b>	<b>52</b>
<b>SYNTHESE.....</b>	<b>53</b>

---

## 1. Teneur en eau

La mesure de la teneur en eau est un paramètre important car elle intervient par la suite lors de la formulation des matériaux routiers.

La mesure de la teneur en eau a été faite sur 3 échantillons selon la norme NF P 94-050, qui consiste à mettre l'échantillon à l'étuve à 105°C jusqu'à masse constante.

La valeur de la teneur en eau s'obtient alors grâce à la formule suivante :

$$\omega = \frac{W - W_d}{W_d} * 100$$

Avec  $\omega$  = teneur en eau (en %)

W = poids de l'échantillon humide

W<sub>d</sub> = poids de l'échantillon sec

On obtient alors une teneur en eau de 0,02 % ( $\pm 0,01$ ). La teneur en eau du sédiment phosphaté calciné est donc quasiment nulle.

## 2. Granulométrie

La granulométrie est une caractéristique nécessaire, non seulement pour la définition même du sédiment mais aussi pour la formulation des matériaux routiers. En effet, la détermination des compositions de ces derniers fait souvent appel à la connaissance de la granulométrie de chaque constituant, de façon à former un squelette granulaire approprié.

Les granulométries du sédiment PC et du sédiment PC 0/2 ont été réalisées.

### 2.1. Méthodes

Pour déterminer la granularité du sédiment, on effectue une analyse granulométrique par tamisage selon la norme EN 933-1. Cependant, cette norme ne s'applique pas aux fillers ou fines qui correspondent à des particules inférieures à 0,08 mm selon l'ancienne norme française ou 0,063 mm selon le projet de norme européenne. Ainsi, l'utilisation de la granulométrie laser permet de palier ce problème et de compléter l'analyse granulométrique.

La limite de mesure entre les deux méthodes a été fixée à 0,08 mm.

Pour la granulométrie par tamisage, la masse de matériau à tamiser M (en kg) doit être telle que :

$$M \geq 0,2 * D$$

avec D = diamètre du plus gros granulat en mm.

L'essai a été répété sur 2 échantillons.

La granulométrie laser peut se faire selon différentes voies (sèche ou liquide). Le sédiment étant une poudre, la voie sèche a été utilisée. Ainsi, lors de l'essai, la dispersion se fait sous air sous une pression de 2,5 bars par défaut. Le granulomètre utilisé est un Mastersizer 2000-hydro 2000 de Malvern Instruments.

## 2.2. Courbe granulométrique du sédiment PC

La courbe granulométrique moyenne du sédiment PC est représentée avec un fuseau d'erreur sur la figure B-I-1 pour le tamisage et sur la figure B-I-2 pour le laser.

Le sédiment PC s'inscrit dans la classe granulaire 0-8mm. On constate que l'écart type est très élevé sur les deux courbes ; sur certaines valeurs, on peut avoir jusqu'à 15% d'erreur.

Le sédiment utilisé est donc un matériau très friable. Cela avait déjà été remarqué lors de sa manipulation car une simple pression des doigts, sur les gros grains notamment, les décompose automatiquement en des grains plus fins.

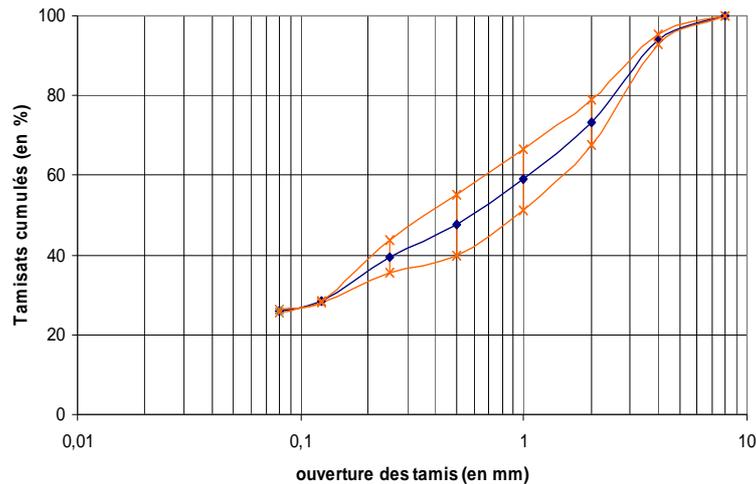


Figure B-I- 1 : Courbe granulométrique du sédiment par tamisage

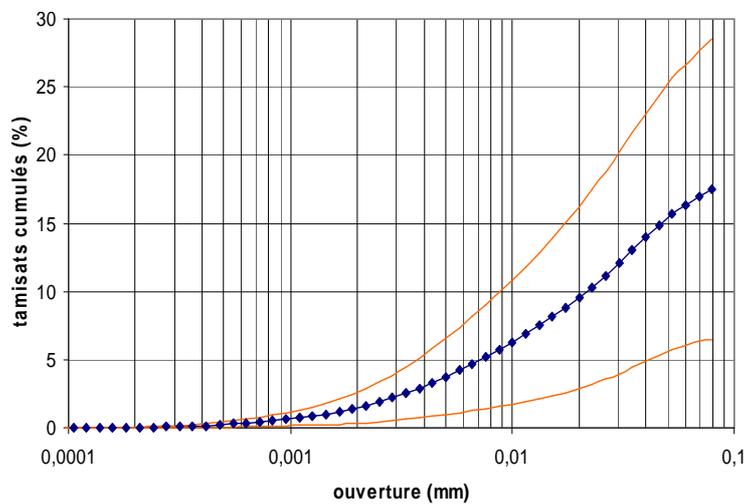


Figure B-I- 2 : Courbe granulométrique du sédiment PC par granulométrie laser

Ainsi, nous avons voulu caractériser la friabilité du sédiment PC à l'aide du granulomètre laser, en faisant varier la pression d'air exercée sur les grains.

Pour pouvoir observer l'influence de la pression sur la taille des grosses et des petites particules, la gamme granulométrique du sédiment a été choisie la plus large possible, en accord avec la limite maximale de l'appareil, à savoir 1 mm. Quatre valeurs de pressions d'air ont été utilisées : 0,5, 1,5, 2,5 et 3,5 bars.

Le graphique de gauche sur la figure B-I-3 présente la variation de la taille des particules pour le  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  et  $d_{90}$  en fonction de la pression d'air appliquée.

On rappelle que «  $d_x$  » correspond à la dimension de grains qui admet x % en poids de tamisat.

Sur la figure B-I-3, le graphique de gauche met en valeur l'influence de la pression : plus elle est élevée, plus les  $d_x$  ont des tailles de particules petites.

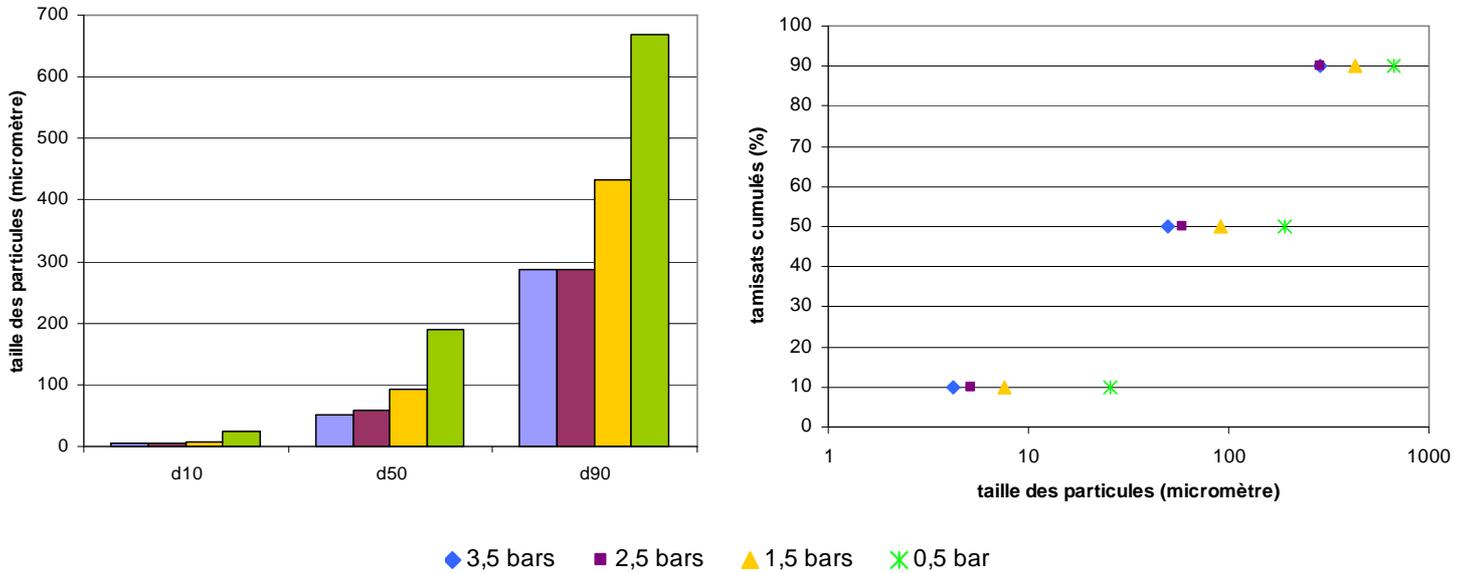


Figure B-I- 3 : Influence de la pression d'air du granulomètre laser sur le sédiment PC tamisé à 1 mm

Une fois ces valeurs reportées sur une courbe granulométrique (figure B-I-3 de droite), on peut imaginer l'allure des courbes aux différentes pressions. On voit que la courbe granulométrique du sédiment PC se décale de plus en plus vers la gauche, c'est-à-dire vers les particules fines, lorsque la pression augmente. Ainsi, plus la pression augmente sur les grains, plus ils deviennent fins. On peut également remarquer qu'au-delà de 2,5 bars, la pression a moins d'impact sur la taille des particules. Ceci confirme que le sédiment PC est très friable et est donc sensible à la pression qu'il subit. Cette propriété est importante car les sédiments qui vont être introduits dans les matériaux routiers risquent de changer de granulométrie lors de la mise en place des matériaux.

### 2.3. Courbe granulométrique du sédiment PC 0/2

La courbe granulométrique du sédiment PC 0/2 est représentée sur les figures B-I-4 et B-I-5 ; la courbe du sédiment PC y est également rappelée.

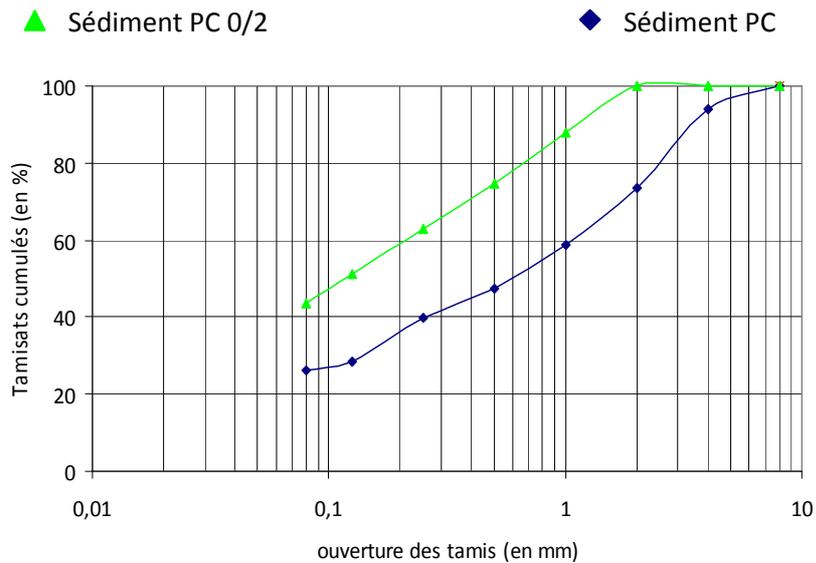


Figure B-I- 4 : Courbe granulométrique du sédiment PC 0/2 par tamisage

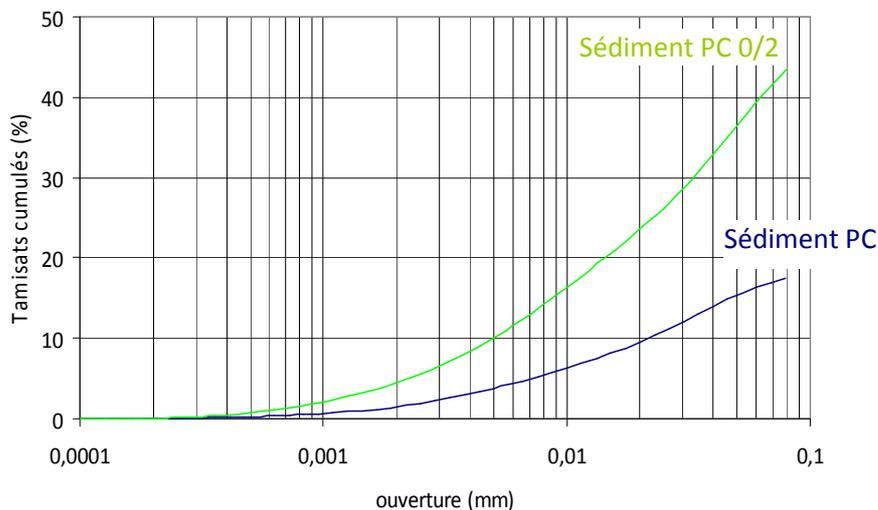


Figure B-I- 5: Courbe granulométrique du sédiment PC 0/2 par granulométrie laser

Les courbes granulométriques permettent de vérifier que le broyage du sédiment PC n'a pas créé de disparités au niveau de la courbe granulométrique qui est continue.

Si l'on compare ces résultats avec ceux du sédiment PC, on remarque un net décalage de la courbe vers les particules fines. Pour ce qui est de la courbe obtenue par tamisage, la pente de la courbe reste la même. En revanche, pour celle obtenue par granulométrie laser, la pente pour le sédiment PC 0/2 est plus importante puisque pour les deux sédiments, la taille des particules les plus fines est de l'ordre de 0,3  $\mu\text{m}$ .

## 2.4. Comparaison avec des sables classiques

Afin de mieux appréhender la granulométrie des sédiments utilisés, elle a été comparée avec celles de sables classiques, couramment utilisés dans le génie civil (qui feront d'ailleurs partie des

compositions des matériaux routiers). Il s'agit d'un sable normalisé 0/2 mm et d'un sable roulé 0/4 mm.

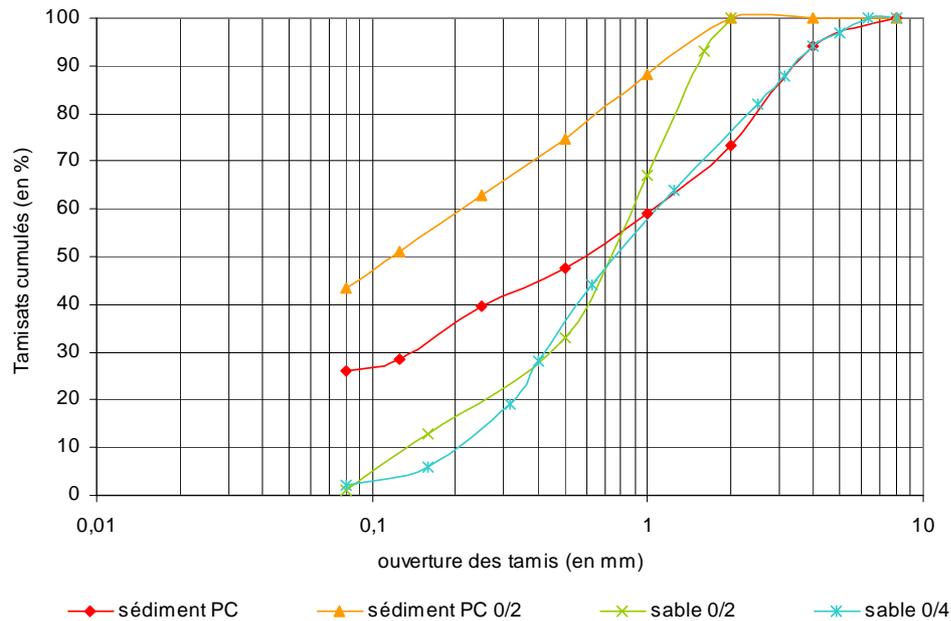


Figure B-I- 6 : Graphique présentant les différentes courbes granulométriques des sédiments ainsi que de sables classiques

Seules les courbes des sédiments obtenues par tamisage sont présentées ici puisque la granulométrie des sables s'arrête à 80  $\mu\text{m}$ .

On peut voir que quel que soit le sable utilisé, les sédiments contiennent un taux de fines beaucoup plus important, de l'ordre de 30 à 40% de plus que les sables.

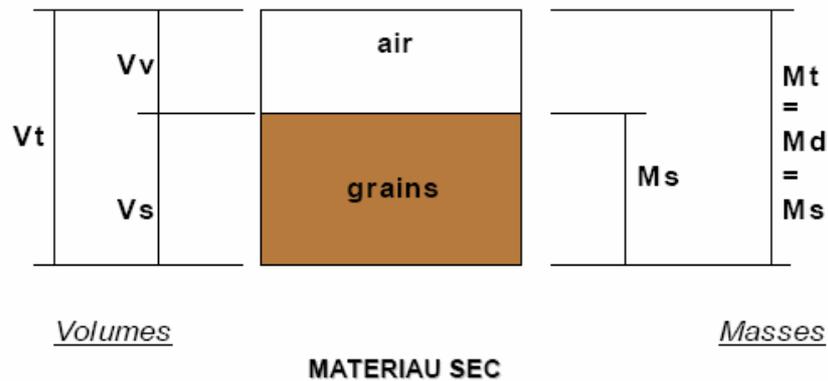
### 3. Masses volumiques

La mesure des masses volumiques est un paramètre important notamment en terme de transport. Le futur envisagé pour le sédiment PC est d'être valorisé dans des matériaux routiers, sa livraison jusqu'au chantier sera donc inévitable. Le transport des matières premières représente un coût non négligeable et le choix d'un matériau plutôt qu'un autre se fait notamment à partir de la masse volumique.

#### 3.1. Notations utilisées

Il existe plusieurs types de masses volumiques et certaines peuvent être calculées sur matériau humide ou sec. Vu la teneur en eau du sédiment PC (cf § 1.), on peut considérer qu'il est sec. Les masses volumiques calculées dans la partie suivante correspondent donc à l'état sec du matériau.

La figure B-I-7 permet de définir une notation qui va être utilisée par la suite pour les présenter.



$V_t$  = Volume total

$V_v$  = Volume des vides

$V_s$  = volume du solide

$M_t$  = masse totale

$M_d$  = masse apparente

$M_s$  = masse sèche

Figure B-I- 7 : Notation utilisée pour les masses volumiques

Ainsi, un matériau granulaire sec est composé de grains et d'air. Cependant, les vides dans un grain peuvent être ouverts ou fermés et il est important de distinguer les deux types de vides car cette notion intervient dans les formules de masse volumique.

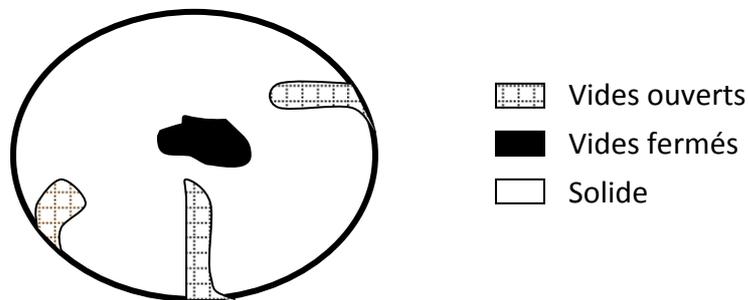


Figure B-I- 8 : Schéma représentant une coupe d'un grain de sédiment

On a donc :

$$V_v = V_{vo} + V_{vf}$$

Avec  $V_v$  = volume des vides

$V_{vo}$  = volume des vides ouverts

$V_{vf}$  = volume des vides fermés

### 3.2. Masse volumique apparente

La masse volumique apparente d'un échantillon correspond à la masse volumique d'un mètre cube de matériau pris en tas y compris tous les vides. Elle peut se mesurer sur matériau sec ou humide et sur matériau compacté ou non.

Comme on veut caractériser le matériau tel quel, on va calculer la masse volumique apparente sur matériau sec sans aucun compactage.

$$\rho_d = \frac{Md}{V_t} = \frac{Md}{V_s + V_v}$$

La mesure a été réalisée sur 2 échantillons :

	Masse volumique apparente (g/cm <sup>3</sup> )	Ecart-type
<i>Sédiment PC</i>	1,0	0,2
<i>Sédiment PC 0/2</i>	1,2	0,1

A titre comparatif, la masse volumique apparente de sables ou de gravillons siliceux roulés de Garonne est de 1,6 à 1,8 g/cm<sup>3</sup>. Le sédiment est donc plus léger qu'un granulat traditionnel. Il n'y a pas de différence notable entre le sédiment PC et PC 0/2.

### 3.3. Masse volumique réelle

La masse volumique réelle correspond au rapport de la masse du solide sur le volume de la matière sèche y compris les vides fermés contenus à l'intérieur des grains.

$$\rho_r = \frac{M_s}{V_s + (V_{\text{porosité fermée}})}$$

Pour la mesurer, on utilise un pycnomètre. Les pycnomètres les plus souvent utilisés sont le pycnomètre à liquide et à gaz. On a choisi d'utiliser un pycnomètre à hélium (ACCUPYC 1330 de MICROMERITICS) car il permet de pénétrer dans des pores plus fins. Par déplacement du gaz dans 2 cellules, l'une contenant l'échantillon de masse connue et l'autre non, on pourra définir le volume occupé par l'échantillon.

Cet essai a été réalisé sur 3 échantillons de sédiment traité.

	Masse volumique réelle (g/cm <sup>3</sup> )	Ecart-type
<i>Sédiment PC</i>	2,8	0,0
<i>Sédiment PC 0/2</i>	2,8	0,0

Il n'existe pas de différence entre les deux masses volumiques réelles des mélanges. Ce résultat était attendu puisque la masse volumique réelle tient compte uniquement de la matière solide. Le broyage a entraîné une augmentation de fines et une classe granulaire différente, mais le total de la masse de solide est le même dans les deux cas.

A titre de comparaison, on peut citer les travaux de Ramarason [RAM, 08] qui a réalisé des études sur la calcination des sédiments et a notamment montré l'évolution de la masse volumique réelle en fonction de la température de calcination.

La figure B-I-9 présente une courbe de l'évolution de la masse volumique en fonction de la température de calcination d'un sédiment issu également de Dampremy ayant subi uniquement la phase A du procédé Novosol®, la phosphatation.

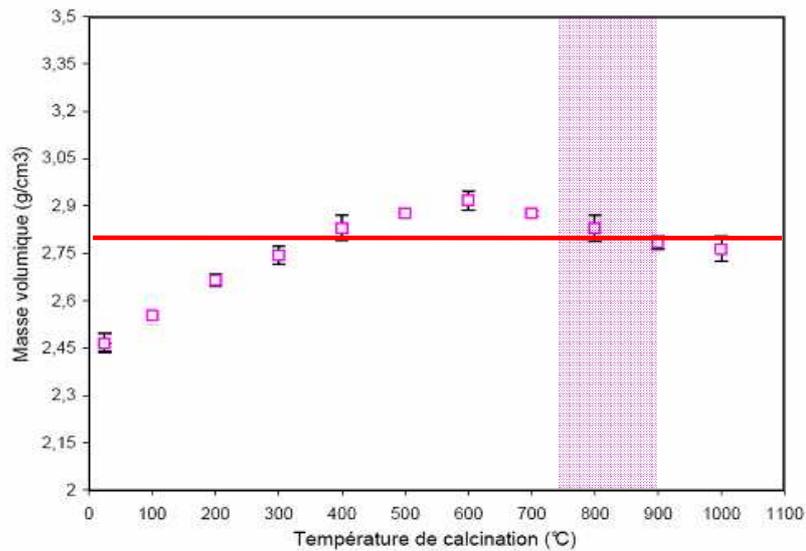


Figure B-I- 9 : Evolution de la masse volumique réelle en fonction de la température de calcination [RAM, 08]

On remarque que lors d'une calcination comprise entre 750 et 900°C, représentée en violet sur la figure, c'est-à-dire l'intervalle de température dans le four de calcination, la masse volumique réelle est voisine de 2,8 g/cm<sup>3</sup>, ce qui confirme les résultats obtenus (représentés par un trait rouge sur la figure).

## 4. Surface spécifique et porosité

La surface spécifique est définie comme la surface totale par unité de masse du produit qui est accessible aux atomes ou aux molécules. Elle peut conditionner notamment sa réactivité. Il s'agit donc d'une donnée intéressante pour savoir quelle est la surface développée par le sédiment traité, qui est déterminante pour les interactions avec son environnement. De plus, la surface développée par un solide est souvent augmentée par la présence, soit de pores à l'intérieur de ce solide, soit de vides s'ouvrant sur la surface extérieure. Ainsi, qui dit propriété d'adsorption dit aussi bien souvent solides poreux [STP, 08].

### 4.1. Méthodes et principes de mesure

Plusieurs méthodes existent pour caractériser la porosité d'un matériau et dans cette étude, l'adsorption gazeuse et la porosimétrie mercure ont été choisies. Ces 2 méthodes ont été utilisées et couplées car leur gamme de mesure sont complémentaires. L'adsorption gazeuse permet de caractériser des pores plus petits que ceux analysés par la porosimétrie mercure (figure B-I-10).

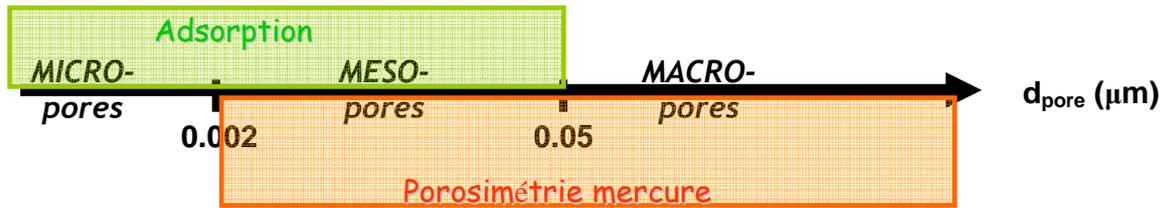


Figure B-I- 10 : Taille de pores selon la nomenclature IUPAC [IUP, 85] et domaines de mesure des méthodes expérimentales proposées

Une brève description de ces techniques et des informations obtenues sont avancées ci-dessous ; de plus amples informations sont disponibles en annexe 2.

#### 4.1.1. Adsorption gazeuse

##### ➤ Principe

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption.

L'adsorption est une absorption qui ne se fait qu'en surface du solide, sans pénétration.

Cette technique permet d'obtenir des isothermes d'adsorption qui représentent la quantité molaire de gaz adsorbé ou relargué à une température constante sur une surface initialement « propre » en équilibre avec cette atmosphère en fonction de la pression du gaz.

Il existe plusieurs types d'isothermes (cf annexe 2) ; pour les décrire, de nombreux modèles sont disponibles dont celui de Langmuir qui est à la base du modèle BET (Brunauer, Emmet et Teller) qui sera d'ailleurs utilisé ici.

Lorsqu'on enregistre aussi la désorption, il se forme alors une hystérèse due à la condensation capillaire qui est caractéristique de la mésoporosité du solide étudié.

##### ➤ Informations obtenues

##### ✖ Type de porosité

Globalement, en fonction de l'allure des courbes, on peut définir le type de porosité présente dans l'échantillon (figure B-I-11)

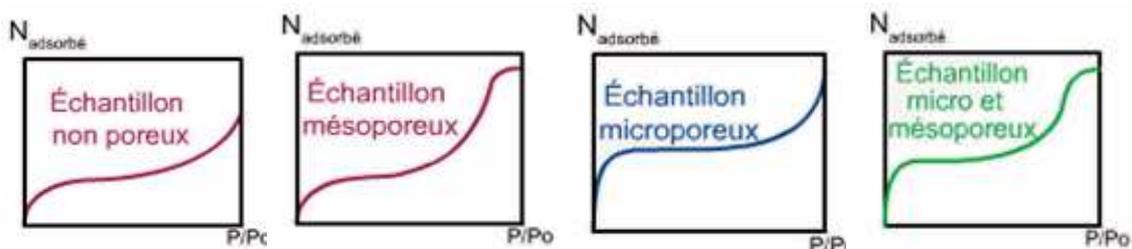


Figure B-I- 11 : Allure des isothermes d'adsorption en fonction de la porosité présente (image source [STP, 08])

✖ *Surface spécifique*

Cette méthode permet également de calculer la surface spécifique des solides étudiés à partir de la courbe d'adsorption puisque la surface spécifique est proportionnelle au nombre de moles de gaz adsorbées sur une monocouche. Le modèle utilisé est le modèle BET, utilisable dans le cas d'une adsorption multicouche.

✖ *Analyse des pores par adsorption de gaz*

La relation de Kelvin (cf annexe 2) permet de passer des pressions relatives aux rayons. A partir des isothermes, on peut également calculer la répartition poreuse. Pour cela, on utilise la méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda) qui permet de faire le lien entre les données thermodynamiques fournies par l'isotherme et les données géométriques menant à la distribution de tailles de pores.

➤ *Appareillage utilisé et conditions d'analyse*

Dans cette étude, l'appareil utilisé est un Micromeritics, ASAP 2010, USA. Le gaz choisi est l'azote. L'adsorption gazeuse se conduit à une température cryogénique à laquelle l'azote liquide a son point d'ébullition (77,35K à la pression atmosphérique). Un volume de gaz de température et de pression connues est envoyé sur l'échantillon préalablement dégazé pendant 24h à 105°C. On fixe une consigne de pression dans la cellule de mesure. Un test d'équilibre sur un temps fixé va ensuite être effectué. Si le test est passé, la quantité de gaz adsorbée est calculée à partir de la différence de pression dans la cellule de mesure avant et après l'équilibre. Ceci est répété de façon à balayer toute la gamme de pression désirée.

4.1.2. Porosimétrie mercure

➤ *Principe*

Cette méthode permet de mesurer des tailles de pores sur une gamme importante mais il s'agit d'une méthode destructive.

Cette méthode consiste à faire pénétrer du mercure dans un échantillon en exerçant des pressions croissantes. En effet, la pénétration d'un liquide non mouillant, tel que le mercure, n'est possible que sous l'action d'une force externe qui s'oppose à la résistance créée par la tension superficielle du liquide. Expérimentalement, on augmente au fur et à mesure la pression du mercure et on mesure en même temps le volume de mercure qui a pénétré dans l'échantillon.

Pour « traduire » les pressions de mercure en terme de diamètre de pore, on utilise les équations de Washburn et de Young-Laplace (cf annexe 2).

➤ *Informations obtenues et précautions à prendre pour l'analyse des résultats*

La porosimétrie mercure permet de mesurer la porosité totale de l'échantillon et de caractériser finement le réseau poreux : taille d'accès aux pores, pourcentage de porosité piégée, ... On peut également obtenir différents porogrammes qui permettent essentiellement de montrer la présence

de méso- et de macroporosité et de les tracer en fonction des rayons de pore grâce à l'équation de Washburn.

Il faut également prendre garde à certains points concernant l'analyse des courbes.

✘ « *Taille de pores* »

Il ne faut pas oublier que dans le cas de porosité mesurée par porosimétrie mercure, la notion de *taille de pores* est en fait à rapporter à la *taille d'accès aux pores*. En effet, une limitation de la porosimétrie mercure est l'effet "bouteille d'encre" (cf annexe 2).

✘ *Effets parasites*

Il faut tenir compte du fait que la pression exercée sur le matériau est très importante et induit fréquemment une compression de l'échantillon, particulièrement si ce dernier est peu résistant. Cette technique peut aller jusqu'à écraser le matériau sous l'effet de la pression appliquée et même le détériorer si le réseau poreux est fragile.

Dans le cas où le matériau « encaisse » cette pression, il faut tout de même essayer de faire la part entre la compression de l'échantillon et la porosité réelle [LOW, 04].

✘ *Cas d'une poudre*

Dans le cas d'étude de poudre, il faut faire la part entre la porosité *intergranulaire* et *intragranulaire*. La porosité intragranulaire est intrinsèque aux grains mais la porosité intergranulaire, qui se situe entre les grains, dépend de leur empilement et donc du réarrangement effectué lors de la mise sous pression.

➤ *Appareillage utilisé et conditions d'analyse*

L'appareil utilisé est un Micromeritics AUTOpore III. La mesure s'opère en deux temps, d'abord la mesure à basse pression (0,003 à 0,207 MPa) puis la mesure à haute pression (0,207 à 413 MPa). L'échantillon est placé dans un pénétromètre où l'échantillon est préalablement dégazé. La cellule est ensuite peu à peu remplie par le mercure.

Il existe plusieurs méthodes pour incrémenter la pression :

- injection d'un volume constant de mercure par unité de temps ;
- incrément de pression constant par unité de temps.

La méthode est à choisir en fonction des échantillons analysés de façon à obtenir des courbes exploitables et doit bien sûr être la même pour tous les échantillons que l'on veut comparer. Les tests préliminaires ont montré que la méthode par incrément de pression avec un temps d'attente pour atteindre l'équilibre à chaque pression était plus adaptée.

Dans ce travail, quel que soit l'échantillon analysé, la *méthode par incrément de pression* a été utilisée. Les échantillons ont également été soumis à 2 cycles d'intrusion-extrusion qui engendrent l'apparition d'une hystérésis. Cette méthode a plusieurs avantages :

- lors du deuxième cycle, on s'affranchit de la porosité intergranulaire. En effet, le deuxième cycle est fait uniquement sur l'étape « haute pression » alors que cette porosité se remplit lors du passage en basse pression uniquement ;

- l'hystérésis permet de voir la représentativité de la mesure. Il faut effectivement que les deux extrusions se superposent pour montrer que le volume poreux est constant et qu'il ne s'agit pas d'une déformation de l'échantillon à cause de la pression appliquée.

Remarque générale concernant la présentation des résultats de porosité

Il existe plusieurs façons de présenter les résultats issus de l'adsorption gazeuse ou de porosimétrie mercure [LOW, 04]. Certaines d'entre elles peuvent engendrer une exagération de certaines familles de pores en fonction des échantillons analysés [MEY et al., 99]. Nous avons choisi d'utiliser l'une et/ou l'autre présentation(s) suivante(s) :

- courbe cumulative du volume poral (volume cumulé en fonction du diamètre de pore :  $\sum_i \Delta V_i = f(d_i)$ )
- distribution incrémentale pour pouvoir faire apparaître les différentes familles de pores ( $-\Delta V_i / \Delta d_i = f(d_i)$ )

## 4.2. Résultats

### 4.2.1. Surface spécifique

Les analyses ont été réalisées sur 3 échantillons de sédiment :

	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Ecart-type
<b>Sédiment PC</b>	<b>2,8</b>	0,6
<b>Sédiment PC 0/2</b>	<b>2,6</b>	0,5

On peut remarquer que la surface spécifique du sédiment PC 0/2 et celle du sédiment PC sont du même ordre de grandeur, il n'y a pas de différence entre les deux. On aurait pu penser que le broyage du sédiment PC pour réaliser le sédiment PC 0/2 entraînerait une augmentation importante de la surface spécifique, ce qui n'est pas le cas. Cela peut s'expliquer par le fait que les gros grains du sédiment PC sont en fait des agglomérats de grains. Cela avait déjà été remarqué car une simple pression du doigt sur certains de ces « gros » grains entraînait automatiquement leur décomposition en des grains plus petits (cf § 2.2). De ce fait, la surface spécifique, qui est mesurée par l'adsorption de gaz, est quasiment la même entre les deux échantillons. En effet, si les grains sont simplement agglomérés, le gaz va pouvoir quand même s'infiltrer dans les interstices et la surface spécifique n'est pas très différente entre des grains faiblement agglomérés ou juste juxtaposés.

Par rapport à un sable siliceux alluvionnaire (1,9 m<sup>2</sup>/g), cette valeur est un peu plus élevée. Cela peut s'expliquer notamment par la grande quantité de fines présente dans le sédiment traité (cf § 2.).

Comme pour la masse volumique réelle (cf § 3.3), Ramarosan [RAM, 08] a étudié l'évolution de la surface spécifique en fonction de la température de calcination sur des sédiments de Dampremy mais qui n'ont subi que la phase de phosphatation du traitement Novosol® (cf figure B-I-12)

On rappelle que la température au sein du four de calcination n'est pas homogène et peut varier de 750 à 900°C. On remarque que pour une calcination comprise entre ces températures (fuseau sur la figure B-I-12), la surface spécifique varie très rapidement. En effet, elle peut être comprise entre 1 et 16 m<sup>2</sup>/g environ. L'ordre de grandeur trouvé, représenté par un trait rouge sur la figure ci-après, correspond plus à une calcination proche de 900°C.

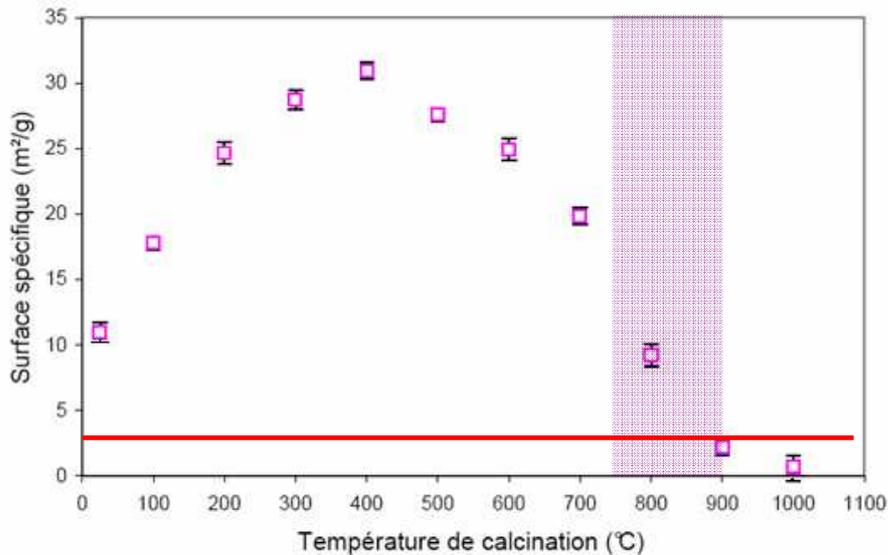


Figure B-I-12 : Evolution de la surface spécifique en fonction de la température de calcination [RAM, 08]

#### 4.2.2. Porosité

On rappelle que la méthode d'adsorption BET permet de voir la micro- et la méso- porosité d'un produit. La courbe d'adsorption/désorption n'est pas présentée car la conclusion peut déjà être tirée à partir des résultats obtenus pour la surface spécifique : dans le sédiment traité, il n'y a ni micro- ni mésoporosité. En effet, l'ordre de grandeur obtenu pour les surfaces spécifiques prouve que ces porosités sont absentes car des échantillons microporeux ont des valeurs pour la surface spécifique de 100 à 1000 fois plus importante que celle mesurée dans le cas du sédiment traité. On sait que la capacité d'adsorption est étroitement liée à la surface spécifique puisque la surface développée par un adsorbant (c'est-à-dire sa surface spécifique) limite sa capacité d'adsorption [STP, 08]. Comme les valeurs obtenues pour le sédiment traité sont extrêmement faibles par rapport à l'ordre de grandeur généralement obtenu pour des solides micro- ou mésoporeux, on peut affirmer qu'aucune de ces porosités n'est présente dans le sédiment traité. De toute façon, les courbes d'adsorption obtenues ne sont pas réellement « exploitables » puisque les porosités détectables par cette méthode ne sont pas présentes dans le sédiment traité.

Si nos échantillons ne sont ni micro- ni mésoporeux, reste à caractériser l'éventuelle présence de macroporosité grâce à la porosimétrie mercure. Nous avons obtenu la courbe par porosimétrie mercure uniquement pour le sédiment PC 0/2 pour des raisons de disponibilité des appareils. De toute façon, cette technique demande d'utiliser des quantités d'échantillon très faibles (< 1 g) ; le risque est qu'elles ne soient pas représentatives du sédiment vu la forte hétérogénéité de taille au niveau des grains. Nous avons donc privilégié le sédiment PC 0/2, dont la classe granulaire est plus faible, pour que la mesure soit la plus représentative possible.

La figure B-I-13 présente le porogramme du sédiment PC 0/2 et la figure B-I-14 la distribution porale, obtenus par porosimétrie mercure.

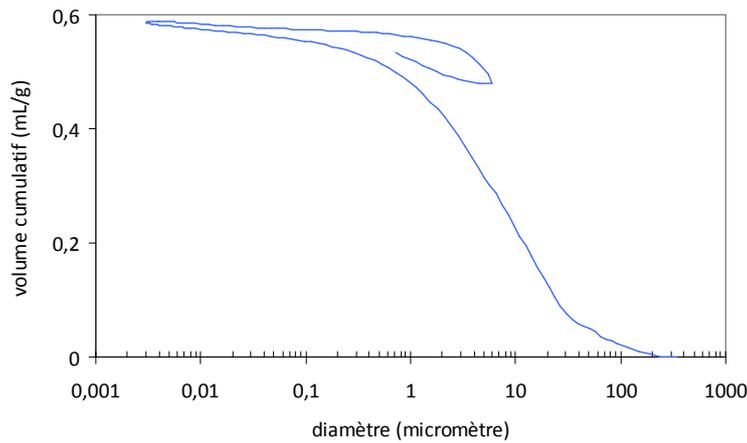


Figure B-I- 13 : Porogramme du sédiment PC 0/2

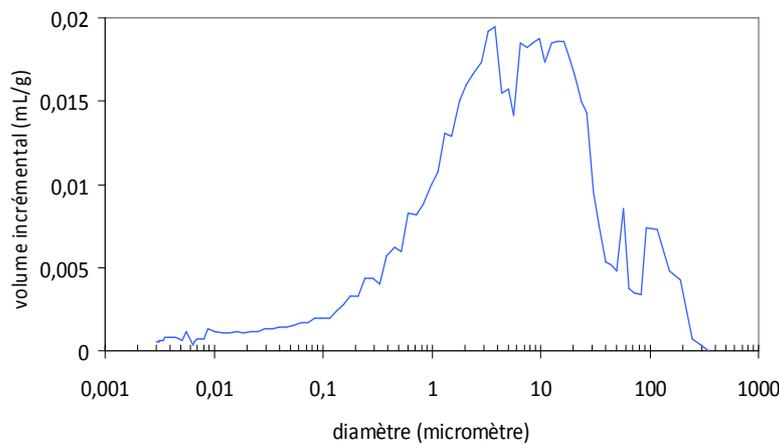


Figure B-I- 14 : Distribution porale du sédiment PC 0/2 par porosimétrie mercure

Sur la figure B-I-13, on observe un remplissage continu des pores, sans discontinuité entre l'étage « basse pression » et « haute pression ». En effet, à la différence de la courbe théorique de remplissage des pores d'une poudre (cf annexe 2 figure 4), le passage de la basse à la haute pression n'est pas visible sur le porogramme. Cela peut s'expliquer par le fait que l'étendue granulaire du sédiment PC 0/2 est très large avec une très forte présence de fines, ce qui engendre une porosité intergranulaire très large également. Dans le cas théorique, l'étage basse pression permet de remplir la porosité intergranulaire, jusqu'à une pression de 0,25 MPa, ce qui correspond à un diamètre de pore de 5 micromètres environ. L'étage haute pression permet de terminer éventuellement le remplissage de cette porosité intergranulaire et de remplir les pores intragranulaires. Comme il n'y a pas de cassure entre les deux étages, on peut en conclure qu'il n'y a que de la porosité intergranulaire. L'hystérèse n'a pas été enregistrée entièrement car le fait de ne pas atteindre un palier vers les basses pressions lors de l'extrusion montre que l'appareil ne peut pas atteindre les pressions nécessaires pour faire sortir totalement le mercure, puisque l'extrusion ne se fait que sur l'étage haute pression. Les diamètres de pores sont trop importants pour que le mercure puisse sortir lors de l'extrusion.

La figure B-I-14 confirme le fait que la famille de pores détectée est très large puisque les diamètres sont compris entre 0,1 et 300  $\mu\text{m}$  environ. Cet ordre de grandeur de diamètre de pores correspond à

de la porosité intergranulaire, compte tenu de la taille des particules du sédiment traité. Cette répartition, qui est assez étalée, vient de l'hétérogénéité au niveau de la taille des particules.

Finalement, les deux méthodes utilisées ont permis de montrer que le sédiment PC 0/2 possède uniquement une macroporosité intergranulaire.

## 5. Observation par microscopie

En complément des essais déjà réalisés, l'observation du sédiment traité par microscopie permet de donner une idée de la forme des grains qui semblait déjà à l'œil nu être très irrégulière. Pour cela, nous avons utilisé le microscope électronique à balayage avec des analyses en électrons secondaires qui permet d'avoir des informations quant à la forme des grains. Le sédiment PC a été déposé en fine couche sur une pastille de carbone.

La figure B-I-15 présente différents clichés obtenus en balayant un échantillon de sédiment traité. Le cliché A montre l'hétérogénéité de l'échantillon. En effet, on peut remarquer la présence de grains très arrondis ou très anguleux et de taille très différente (de 500  $\mu\text{m}$  à des fines non mesurables). L'hétérogénéité est à la fois au niveau de la forme des grains mais aussi au niveau de la taille. Le cliché B montre également l'hétérogénéité de l'échantillon mais on peut aussi remarquer la présence de grains très poreux avec un aspect vitreux. Un agrandissement a été représenté sur le cliché C.

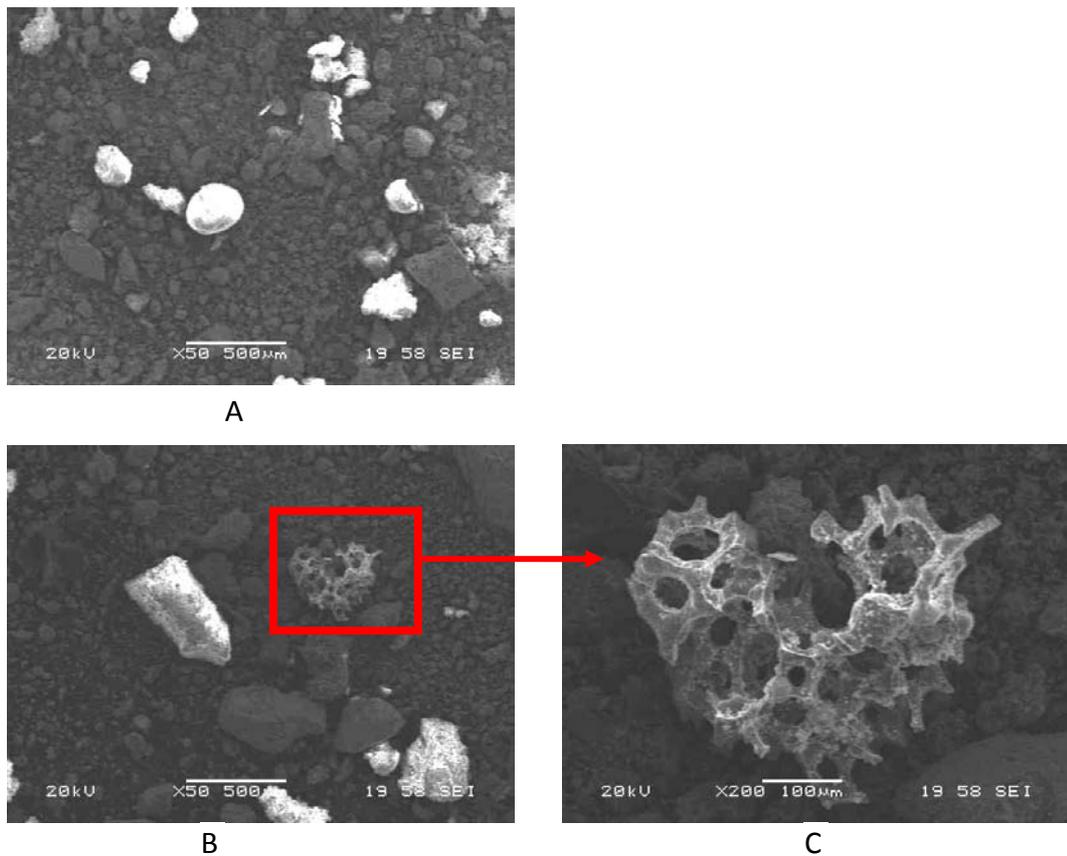


Figure B-I- 15 : Clichés du sédiment PC obtenus au MEB en analyse par électrons secondaires

## SYNTHESE

Principales caractéristiques physiques du sédiment PC

- Hétérogénéité des grains
- Forte teneur en fines (30 à 40%)
- Friabilité importante
- Teneur en eau nulle
- Macroporosité ; porosité uniquement intergranulaire



## Chapitre B-II

# Caractérisation chimique - minéralogique

*Les caractérisations chimique et minéralogique du sédiment traité sont essentielles pour dresser sa « fiche d'identité ». Elles vont permettre de dévoiler sa composition globale, les principaux minéraux présents et aussi et surtout son taux de pollution. Cette aspect de l'étude est essentiel pour connaître à quel point le sédiment est pollué, donnée primordiale pour son incorporation ensuite dans les matériaux routiers. Il ne faut pas oublier que le sédiment a également subi le traitement Novosol® et qu'il est important de vérifier les conséquences de ce traitement sur sa composition.*

### SOMMAIRE

---

<b>1. Mesure des composés organiques.....</b>	<b>56</b>
<b>2. Teneur en argile .....</b>	<b>57</b>
<b>3. Composition chimique.....</b>	<b>57</b>
3.1. Méthode et appareillage.....	57
3.2. Composition moyenne du sédiment PC.....	58
3.3. Composition par fraction .....	59
<b>4. Composition minéralogique .....</b>	<b>62</b>
4.1. Méthode et appareillage.....	62
4.2. Composition moyenne du sédiment PC.....	62
4.3. Composition par fraction .....	64
4.4. Composition du sédiment P .....	65
<b>5. Composition par microscopie électronique .....</b>	<b>67</b>
5.1. Aspect général.....	67
5.2. Caractérisation des phosphates de calcium .....	69
<b>SYNTHESE.....</b>	<b>71</b>

---

## 1. Mesure des composés organiques

Un composé organique est un composé qui contient du carbone. Cependant, il est important de préciser que dans la nature, le carbone se trouve sous deux formes : le carbone organique ( $C_{org}$ ) et le carbone inorganique ( $C_{inorg}$ ).

Le  $C_{org}$  est produit par des organismes vivants et est lié à d'autres carbones ou à des éléments comme l'hydrogène (H), l'azote (N) ou le phosphore (P) dans les molécules organiques ou les hydrocarbures.

Le  $C_{inorg}$  est associé à des composés inorganiques, c'est-à-dire des composés qui ne sont pas et n'ont pas été du vivant, et qui ne contiennent pas de lien C-C ou C-H, tels que le dioxyde de carbone, l'acide carbonique, l'hydrogénocarbonate et le carbonate.

La détermination de la teneur en carbones total ( $C_{total}$ ) et organique ( $C_{org}$ ) permet de calculer la teneur en carbone inorganique ( $C_{inorg}$ ) grâce à la relation suivante :

$$C_{total} = C_{org} + C_{inorg} \quad (1)$$

On pourra alors ensuite remonter au taux de carbonates ( $CO_3^{2-}$ ) de nos échantillons.

Pour le *carbone total*, il suffit de passer l'échantillon à l'analyseur Carbone Hydrogène Azote Soufre (CHNS) (NA 2001 de Thermo). En effet, le carbone présent dans le sédiment va être oxydé en dioxyde de carbone par chauffage à une température d'au moins 900°C dans un flux de gaz contenant de l'oxygène et exempt de gaz carbonique. La quantité de gaz carbonique dégagé est alors mesurée.

Pour doser le *carbone organique*, d'après la norme NF ISO 10694, il faut acidifier l'échantillon afin de libérer la totalité des carbonates pour, en fin de compte, n'avoir que du carbone organique. Ainsi, de l'acide chlorhydrique (4 mol/L) est ajouté en excès et mélangé avec l'échantillon de 2g placé dans un creuset. Il faut attendre ensuite au moins 4h avant de le sécher à une température de 60°C pendant 16h. L'échantillon est alors prêt à procéder à l'analyse élémentaire pour déterminer la teneur en carbone organique.

Trois échantillons de sédiment PC ont été analysés, chacun ayant été soumis à trois mesures.

	en %	Ecart-type
<b>Carbone total</b>	<b>5,8</b>	2,0
<b>Carbone organique</b>	<b>3,5</b>	0,6

On peut ainsi déduire la valeur du carbone inorganique (d'après la relation 1) :

$$C_{inorg} = 5,8 - 3,5$$

**Carbone inorganique = 2,3 %**

L'incertitude obtenue sur une somme (ou une différence dans notre cas) se cumule ; on obtient donc une valeur de carbone inorganique de 2,3 % ( $\pm 2,6$ ) (!).

Le carbone ayant une masse molaire de 12 g/mol et le carbonate de 60 g/mol, le taux de carbonates du sédiment PC est égal à  $60 * 2,3 / 12$

**Taux de carbonates = 11,4 %**

Après calcul de l'incertitude, on obtient donc une valeur de 11,4 % ( $\pm 13$ ) pour les carbonates.

Le taux de carbonates dans nos échantillons pourrait être relativement important mais le calcul des incertitudes montre que les valeurs obtenues sont peu fiables. Leur présence nécessite d'être vérifiée par d'autres méthodes d'analyse.

## 2. Teneur en argile

Pour caractériser un sol, il faut aussi connaître son argilosité. En effet, la structure cristalline feuilletée des argiles leur confère un ensemble de propriétés de comportement lié à l'affinité pour l'eau, ce qui pourrait entraîner des phénomènes de gonflements, de plasticité et de cohésion sur ces sols [DUP et al., 04].

L'essai au bleu de méthylène permet d'apprécier globalement l'activité de la fraction argileuse d'un sol. Le bleu de méthylène est absorbé préférentiellement par les argiles du type Montmorillonites, qui sont des argiles gonflantes, et par les matières organiques. Le but est de mesurer la quantité de bleu de méthylène adsorbée sur les grains de sol. La valeur de bleu au méthylène du sol, notée VBS, s'exprime en grammes de bleu pour 100g de sol sec.

L'essai est réalisé conformément à la norme NF EN 933-9 sur deux échantillons de sédiment PC.

La VBS trouvée est de **0,01**.

D'après le guide des Terrassements Routiers [LCP et al., 92], on peut classer les sols en 6 catégories. Une valeur de VBS de 0,01 classe l'échantillon de sédiment PC comme sol « insensible à l'eau ». L'activité des particules fines d'origine argileuse est par conséquent négligeable ; c'est un bon point pour le sédiment traité, qui ne présentera donc pas les phénomènes de gonflement inhérents à l'activité de ces particules.

## 3. Composition chimique

La mesure de la concentration totale des éléments dans les sédiments a été réalisée par mise en solution suivie d'un dosage grâce à un Spectromètre d'Emission Atomique Plasma à Couplage Inductif (ICP-AES).

Nous avons choisi de mesurer :

- Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S pour les majeurs ;
- As, Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Zn pour les mineurs.

### 3.1. Méthode et appareillage

Pour la mise en solution des échantillons, plusieurs méthodes sont possibles. Il existe notamment l'attaque aux acides chlorhydrique (HCl) et nitrique (HNO<sub>3</sub>), appelée méthode à l'eau régale, et l'attaque à l'acide fluorhydrique (HF). Ces deux méthodes sont utilisables pour obtenir une solution destinée à des dosages par spectrométrie d'absorption ou d'émission atomique.

Cependant, la méthode à l'eau régale, même si elle est facile à mettre en œuvre, est qualifiée de « pseudo-totale » car elle ne permet pas la dissolution complète des minéraux les plus résistants. Son rendement de dissolution en éléments traces varie selon l'élément et la nature de l'échantillon.

Pour connaître la valeur totale en élément, il faut employer une méthode capable d'extraire toutes les formes de cet élément y compris celles liées aux silicates. La méthode à l'acide fluorhydrique le permet et est donc considérée comme une méthode dite « totale ».

Nous avons fait le choix d'utiliser la *méthode à l'acide fluorhydrique*, non seulement pour suivre le choix fait par ceux qui ont déjà travaillé sur le sujet mais aussi car en Europe, la plupart des valeurs seuils sont sous forme de teneurs totales.

La méthode à l'acide fluorhydrique (HF) correspond à une digestion à chaud et est décrite dans la norme NF ISO 14869-1. On introduit 0,25g d'échantillon dans une capsule en PTFE, dans laquelle on rajoute 5 mL de HF à 48 % et 1,5 mL de HClO<sub>4</sub> à 70 %. Après avoir fait évaporer sur une plaque chauffante, on introduit 3,75 mL de HCl à 38 % et 1,25 mL de HNO<sub>3</sub> à 65 %.

L'HF permet de décomposer les silicates par réaction du fluor avec le silicium pour donner du SiF<sub>4</sub> volatil ; il est donc important de noter que, par conséquent, on ne peut pas doser la silice par cette méthode. Le HClO<sub>4</sub> s'évapore en dernier et donne des sels de perchlorate aisément solubles.

Les ajouts d'acide chlorhydrique et nitrique permettent surtout d'abaisser le pH pour bien dissoudre tous les composés ; les quantités introduites de ces acides ont donc été adaptées pour obtenir une mise en solution la plus complète possible. Ensuite, dès que la dissolution est finie, on transvase la solution dans une fiole jaugée de 100 mL que l'on complète avec de l'eau déminéralisée. Les échantillons sont prêts pour être analysés par ICP-AES. Le spectromètre utilisé est un Ultima 2 de Jobin Yvon Horiba.

Les résultats sont présentés de façon différente selon qu'il s'agisse des éléments majeurs ou des métaux lourds. Les majeurs seront présentés sous forme d'oxydes alors que pour les métaux lourds, on présentera les concentrations en mg/kg de matière sèche.

Les essais ont été répétés sur 3 échantillons de chaque type.

Il est important également de noter que pour chaque mise en solution, nous avons constaté un dépôt solide noir dans les béchers à la fin du protocole de mise en solution. La présence de cette phase solide restant dans la solution ainsi obtenue indique une mise en solution incomplète. La norme NF ISO 14869-1 spécifie, dans ce cas, qu'il se peut que cela n'ait pas d'importance pour les éléments considérés, en particulier lorsque cette phase solide est constituée par de la silice pure. Il faut cependant avoir à l'esprit que la mise en solution totale n'est pas forcément « complète » et qu'il peut y avoir des effets possibles sur la détermination des teneurs totales.

*Remarque* : puisque la méthode de solubilisation utilisée ne permet pas de doser la silice, le total des oxydes n'est pas calculé. Il s'agit d'un composant essentiel du sédiment, l'oxyde majoritaire d'ailleurs, mais nous avons préféré dosé avec plus de précision les autres espèces, notamment les métaux lourds, dont le comportement et la présence sont plus problématiques.

### 3.2. Composition moyenne du sédiment PC

Les résultats obtenus par ICP-AES pour le sédiment PC sont présentés dans le tableau B-II-1.

Majeurs			Mineurs		
	En % d'oxydes	Ecart-type		En mg/kg	Ecart-type
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	14,2	3,5	<b>As</b>	217,6	42,0
<b>CaO</b>	7,0	1,5	<b>Cd</b>	14,4	2,0
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	39,1	11,0	<b>Co</b>	44,1	6,9
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,9	0,2	<b>Cr</b>	428,6	70,4
<b>MgO</b>	1,6	0,0	<b>Cu</b>	226,0	38,0
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,8	0,1	<b>Pb</b>	1296,9	159,5
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	2,7	0,7	<b>Zn</b>	6166,5	1607,1
<b>SO<sub>3</sub></b>	2,6	0,5			

Tableau B-II- 1 : Composition chimique du sédiment PC par ICP-AES

Pour les éléments majeurs, les sédiments contiennent une très forte teneur en oxyde de fer, près de 40 %. On peut penser que ledit lot de sédiment PC a subi une pollution en fer, car d'autres études menées sur le sédiment PC ont, certes montré la présence d'oxyde de fer, mais dans des proportions moindres.

Pour les métaux lourds, on peut constater que le sédiment est fortement pollué, notamment en zinc, plomb et chrome.

### 3.3. Composition par fraction

Le sédiment PC a été divisé en 5 fractions granulométriques pour voir si des différences importantes de composition existent en fonction de la taille des particules.

Les classes choisies sont les suivantes :

- < 40 µm ;
- 40 - 80 µm ;
- 80 µm - 1 mm ;
- 1 - 2 mm ;
- > 2 mm.

Les résultats pour ces différentes fractions granulaires sont présentés dans le tableau B-II-2. Une représentation graphique par histogramme est faite sur les figures B-II-1 et -2, en comparaison avec la composition du sédiment PC « entier ».

Pour ce qui est des éléments majeurs, on peut noter une forte teneur en oxyde de fer avec une concentration plus importante dans les fractions ayant une granulométrie plus faible.

Mis à part les oxydes de calcium, fer et aluminium, les autres sont en très faible quantité (inférieure à quelques pourcents). On peut également remarquer que l'oxyde relié au phosphore semble réparti dans toutes les fractions. La phosphatation a donc été homogène dans tout l'échantillon.

Pour ce qui est des métaux lourds, on peut remarquer que le zinc est fortement présent notamment dans les fractions les plus fines. Le plomb et le chrome ne sont pas négligeables non plus. On peut noter aussi que les métaux lourds ont plutôt tendance à être concentrés dans la fraction la plus fine.

	< 40 µm	40 - 80 µm	80 µm - 1 mm	1 - 2 mm	> 2 mm	
<b>En % d'oxydes</b>	Ecart-type	Ecart-type	Ecart-type	Ecart-type	Ecart-type	Ecart-type
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,7	11,3	15,6	18,7	5,5	1,5
CaO	9,4	5,4	8,2	7,8	6,7	1,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52,6	70,9	48,2	20,0	13,2	2,5
K <sub>2</sub> O	1,0	0,7	0,8	1,0	0,5	0,1
MgO	1,3	1,1	1,9	2,6	1,2	0,0
Na <sub>2</sub> O	0,6	0,5	0,9	1,5	0,7	0,1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,0	2,2	2,5	1,6	3,0	0,2
SO <sub>3</sub>	5,5	2,0	2,7	1,5	0,4	0,2
<b>En mg/kg</b>						
As	265,5	174,5	228,0	255,7	123,3	18,1
Cd	28,6	17,5	16,7	7,7	9,6	0,9
Co	51,2	48,7	51,3	41,0	23,8	4,1
Cr	894,7	565,0	337,2	212,6	208,0	59,8
Cu	305,1	281,2	251,9	151,7	105,1	15,9
Pb	2462,9	1428,5	1414,7	436,7	319,1	17,8
Zn	9852,4	5312,1	5941,5	2677,5	3232,7	634,5

Tableau B-II- 2 : Composition chimique par ICP-AES des différentes fractions granulaires du sédiment PC

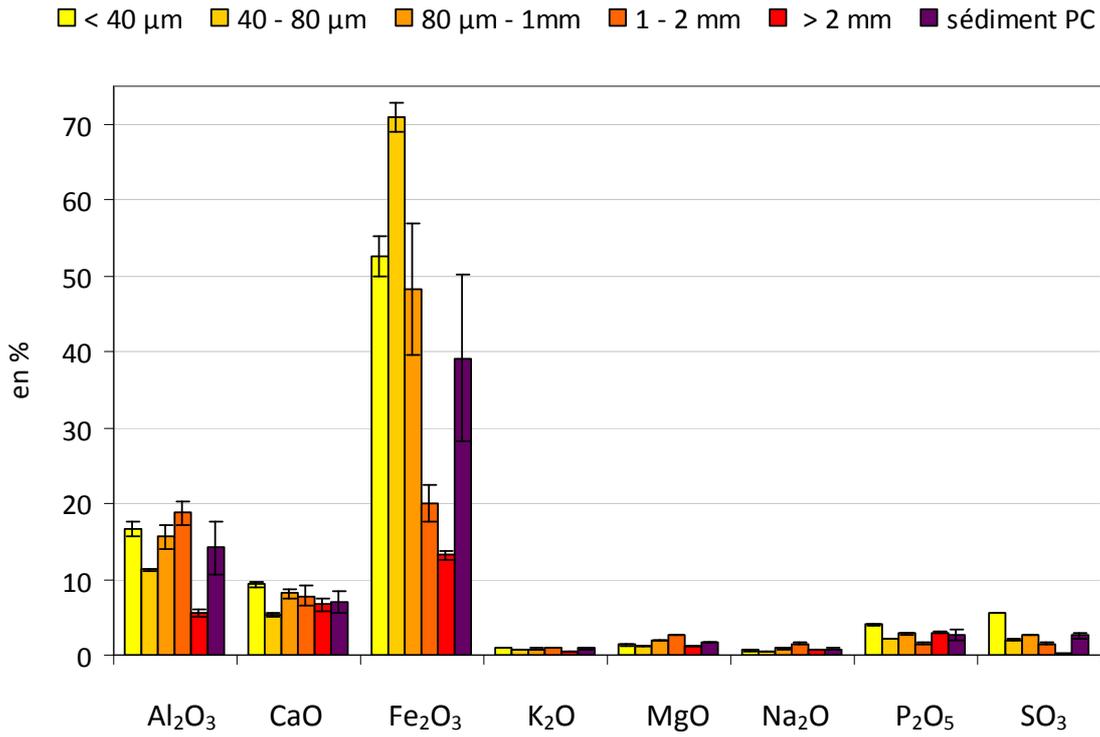


Figure B-II- 1 : Composition chimique du sédiment PC et des fractions granulaires - majeurs

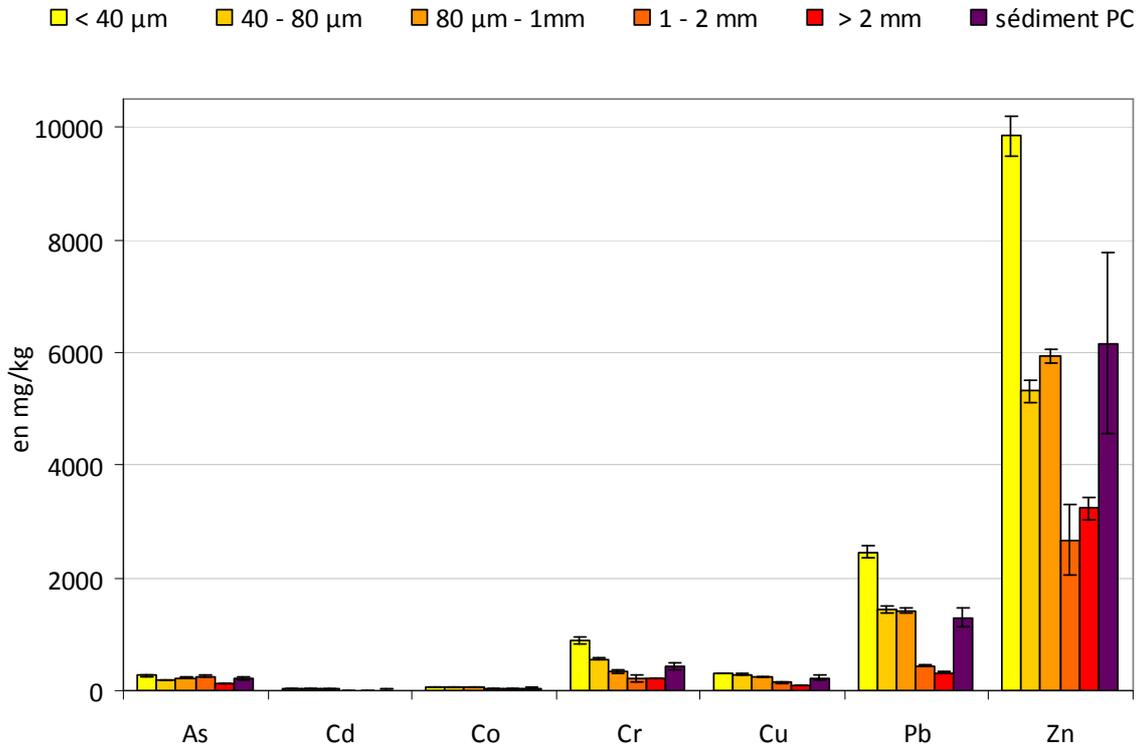


Figure B-II- 2 : Composition chimique du sédiment PC et des fractions granulaires - mineurs

## 4. Composition minéralogique

Pour mettre en évidence les phases cristallines, la diffractométrie à rayons X (DRX) a été utilisée.

### 4.1. Méthode et appareillage

L'appareil utilisé est un diffractomètre Siemens D5000 muni d'un monochromateur arrière ainsi que de fentes Soller arrières et utilisant une anticathode de cobalt (Co K $\alpha$ ,  $\lambda=1,789 \text{ \AA}$ ). La tension de l'anode est de 40 kV et l'intensité du courant est de 30 mA.

### 4.2. Composition moyenne du sédiment PC

Tout d'abord, pour établir une composition moyenne du sédiment PC, l'échantillon a été broyé à 40  $\mu\text{m}$  et passé au diffractomètre pendant 4 heures. Le diffractogramme obtenu, représenté sur la figure B-II-3, met en évidence la présence de quartz, de gehlenite, de feldspaths, qui sont des constituants habituels d'un sol. La forte présence d'oxyde de fer qui avait été mise en évidence par ICP-AES est également confirmée.

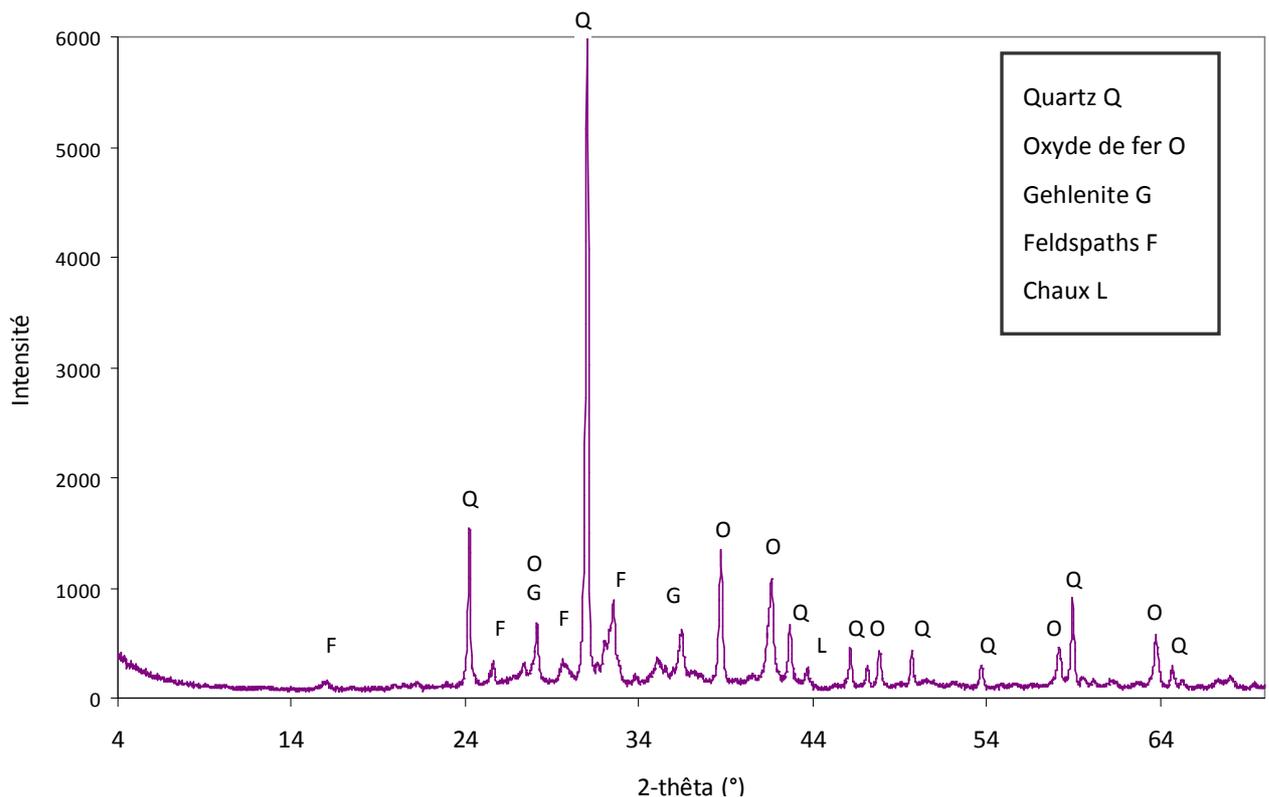


Figure B-II- 3 : Diffractogramme du sédiment PC

Comparée à d'autres analyses déjà réalisées sur un sédiment ayant la même origine et ayant subi également le procédé Novosol® [NGU, 08], la composition est sensiblement la même. On peut également remarquer qu'il n'y a pas de halo vitreux ; il n'y aurait donc pas de phase amorphe.

La présence de quartz entraîne un « écrasement » des pics provenant des autres minéraux. Une analyse des raies mineures a également été réalisée en dilatant le diffractogramme obtenu (figure B-II-4). Ceci permet de détecter d'autres composés éventuels, même s'il n'est pas toujours aisé de les discerner correctement. Pour ne pas surcharger le diffractogramme, seuls les nouveaux composés supposés présents ont été indexés ; si leur pic est superposé avec une raie d'un composé identifié sur le diffractogramme de la figure B-II-3, ledit composé a également été noté.

Le bruit de fond est assez important mais nous avons pu tout de même détecter d'autres composés :

- des carbonates : ankerite  $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ , aragonite  $\text{CaCO}_3$ , magnésite  $\text{MgCO}_3$ , sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ) ;
- des phosphates : monérite  $\text{CaHPO}_4$ , whitlockite  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , berlinite  $\text{AlPO}_4$  ;
- du sulfate de calcium (anhydrite  $\text{CaSO}_4$ ) ;
- d'autres oxydes de fer : maghémite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

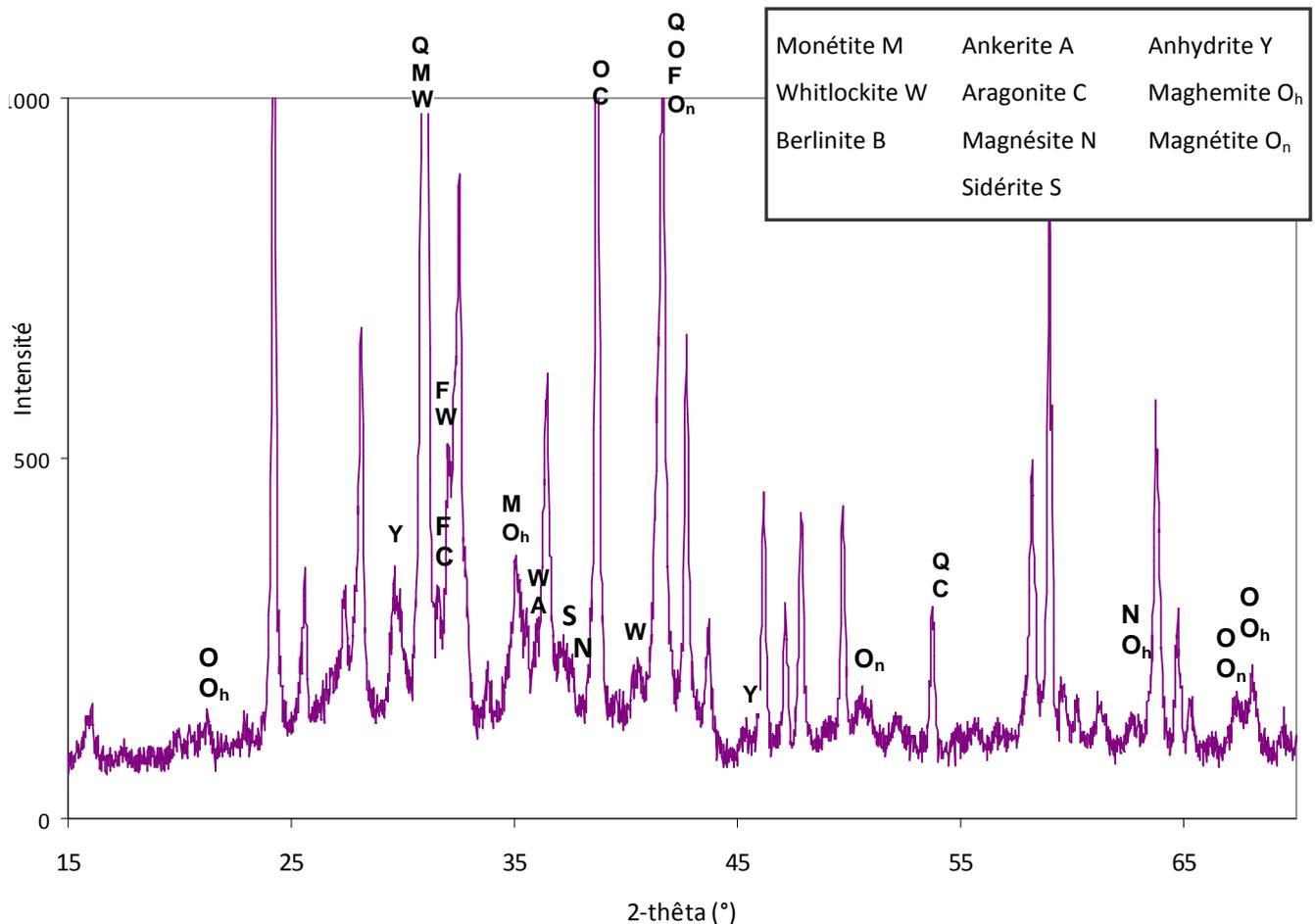


Figure B-II- 4 : Diffractogramme dilaté du sédiment PC

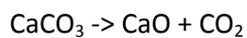
Mis à part l'anhydrite et la magnétite qui expliquent des pics à eux seuls et qui font donc, sans aucun doute, partie des composés du sédiment PC, les autres sont seulement « susceptibles » d'être présents. La superposition de la plupart de leurs pics avec d'autres composés majoritaires (quartz, hématite) ne permet pas d'affirmer leur présence avec certitude, qui, cependant, n'est pas en

contradiction avec les mesures précédemment réalisées (cf § 1.). Seule l'utilisation d'une autre technique d'analyse pourrait permettre de prendre position.

D'autres travaux [PIA et al., 05] ont également permis de connaître la composition de sédiments ayant subi le traitement Novosol®. A l'origine, les sédiments de canaux sont composés de matériaux détritiques apportés par l'érosion des bassins versants et de matière organique. [PIA et al., 05] ont montré que la composante détritique est constituée essentiellement d'argiles, micas, quartz, feldspaths et carbonates. On peut remarquer que les argiles ne sont pas ou plus présentes dans le sédiment traité étudié, comme les micas. On peut penser que le traitement est à l'origine de ces disparitions ; l'effet de la calcination sera étudié dans le paragraphe 4.4.

De plus, [PIA et al., 05] ont montré que le traitement Novosol® entraîne, en plus de la formation de phosphates suite à l'étape A, des néoformations minérales qui subsisteraient après la calcination : goethite [ $\text{Fe}^{+3}\text{O}(\text{OH})$ ] ou hématite [ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ], sulfates de calcium. Ces deux derniers composés ont aussi été détectés dans le sédiment PC étudié.

Pour ce qui est de la chaux, [RAM, 08] a montré la présence de calcite dans des sédiments de Dampremy ayant subi uniquement la phosphatation du procédé Novosol®. Ainsi, lors de la calcination, elle a pu se transformer en chaux selon la réaction :



En effet, cette transformation a lieu entre 600 et 800°C, températures atteintes lors de l'étape B du procédé Novosol®.

Pour ce qui est des phosphates, il n'est pas facile de détecter leur présence même sur le diffractogramme dilaté. D'une part, leur quantité est certainement trop faible, et d'autre part, leurs raies principales sont superposées à celles d'autres composés qui sont présents en bien plus grande quantité. La présence de la monétite et de la whitlockite dans le sédiment traité Novosol® a déjà été montrée par ([PIA et al., 05], [PIA et al., 07]). En effet, ils ont détecté deux types de phosphates néoformés : les phosphates de calcium et de fer avec une occurrence plus importante pour les premiers. La majorité des phosphates de calcium détectés ont une stoechiométrie variant de celle d'une monétite ( $\text{CaHPO}_4$ ) à celle d'une whitlockite ( $\text{Ca}_9(\text{Mg}, \text{Fe})\text{H}(\text{PO}_4)_7$  à  $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$ ).

La présence d'apatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), qui est le phosphate de calcium le plus stable, n'avait pas été clairement mise en évidence. A cause de la faible quantité d'acide phosphorique ajoutée, les phosphates de calcium sont peu décelables. De plus, ceux qui se sont formés lors du traitement n'ont pas la même structure, ce qui rend les pics de chacun encore plus faibles. La DRX ne permet pas de dire si des apatites se sont formées ou non. [PIA et al., 07] ont montré, cependant, que les sédiments traités Novosol® favorisent plutôt la croissance de phosphates de milieu « acide » et que la majorité des phosphates présents (whitlockite et monétite) sont dans un état métastable.

### 4.3. Composition par fraction

Nous avons aussi caractérisé les différentes fractions granulométriques définies au § 3.3.

Pour pouvoir les comparer entre elles, nous avons reporté uniquement les composés présentés comme « certains », c'est-à-dire ceux présentés sur la figure B-II-3 ainsi que l'anhydrite et la magnétite.

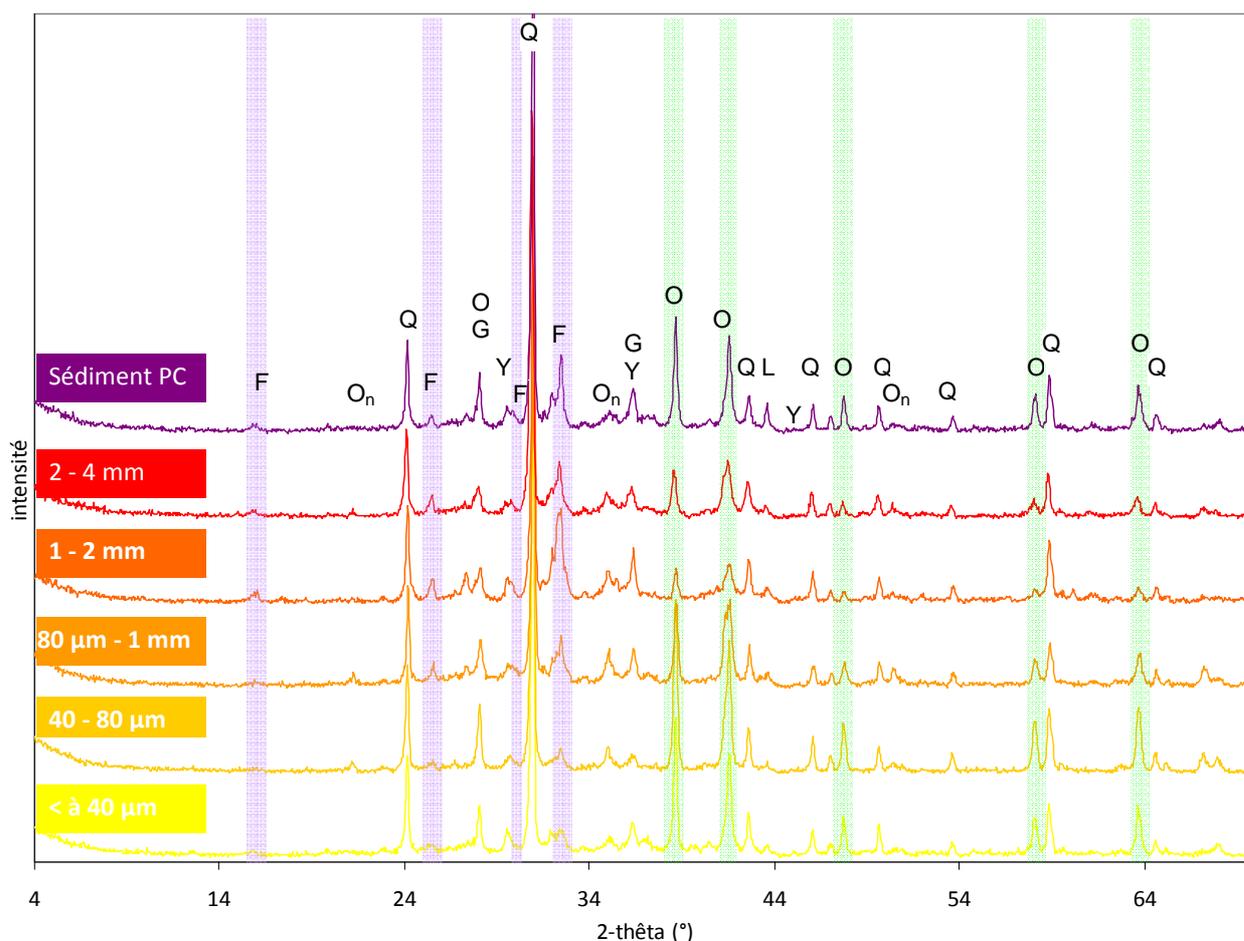


Figure B-II- 5 : Diffractogrammes des classes granulaires du sédiment PC

L'analyse de la figure B-II-5 permet de montrer qu'il n'existe pas de très grandes différences entre les différentes fractions ; aucun composé n'est complètement absent d'une des fractions. On pouvait penser que le fait d'avoir une granulométrie assez étendue pouvait induire une différence de minéralogie dans les fractions granulaires. Les résultats de la DRX montrent déjà qu'au niveau qualitatif, les composés sont les mêmes dans toutes les fractions et dans le sédiment PC entier. Pour ce qui est de la quantité, il n'y a pas de différence notable hormis pour :

- les oxydes de fer, indexés par des fuseaux verts, qui sont plus présents dans les fractions fines, surtout inférieures à 80 µm (ce qui confirme les résultats obtenus par ICP-AES);
- les feldspaths, indexés par des fuseaux violets, qui semblent être plus présents dans les fractions supérieures à 80 µm.

Pour la magnétite, on peut déceler de légères différences au niveau des quantités, sans pouvoir dégager réellement une tendance.

Finalement, il n'y a donc pas de variation significative entre les différentes fractions.

#### 4.4. Composition du sédiment P

Afin de voir l'influence que peut avoir l'étape de calcination, nous avons étudié la composition minéralogique du sédiment uniquement phosphaté.

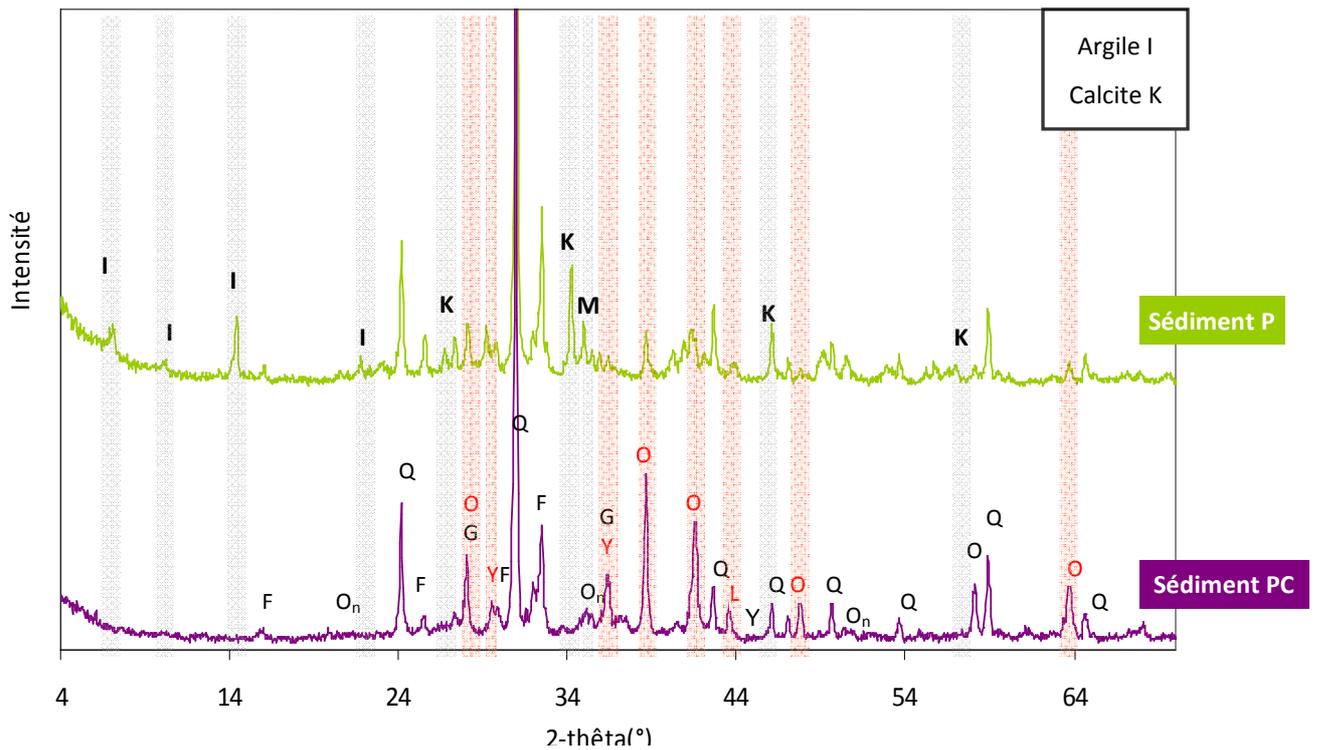
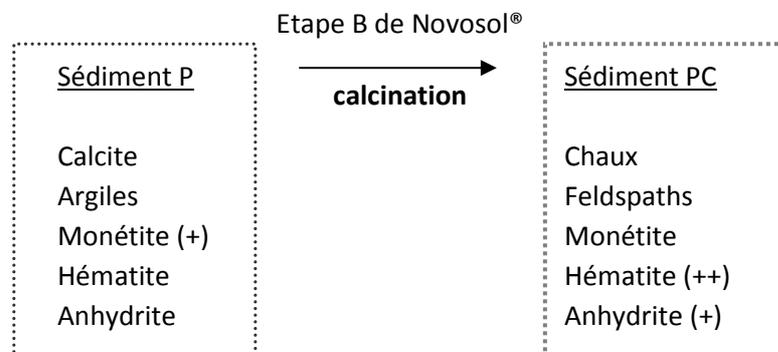


Figure B-II- 6 : Diffractogramme du sédiment P – comparaison avec le sédiment PC

Sur la figure B-II-6, les bandes grisées représentent les composés qui ont disparu lors de la calcination et les bandes rouges, ceux qui sont apparus.

Voici les principaux changements engendrés par la calcination :



D'une part, on peut voir que des composés ont disparu lors de la calcination. Les argiles et la calcite se sont transformées lors de la calcination. Sous l'effet de la température, on sait que certaines argiles peuvent se transformer en micas qui peuvent se transformer à leur tour en feldspaths ; cela pourrait expliquer la disparition des argiles lors du traitement thermique. Pour la calcite, elle s'est transformée lors du chauffage en chaux, cette dernière ayant été détectée dans le sédiment PC. En effet, les températures atteintes lors de la calcination sont voisines de celle de la décomposition de la calcite en chaux.

De la même façon, on peut également remarquer que la monétite semble être présente en plus grande quantité avant calcination. En effet, elle n'avait été que soupçonnée pour le sédiment PC. Le traitement thermique est un moyen de faire évoluer les phosphates de calcium vers des structures plus cristallines ayant des rapport Ca/P plus importants. C'est pourquoi, dans le sédiment PC, il y a

moins de monétite, une partie s'étant transformée en des phosphates de calcium plus stables, comme par exemple la whitlockite qui avait été également soupçonnée dans le sédiment traité.

D'autre part, on peut également constater que des composés sont apparus avec la calcination dont l'hématite et l'anhydrite. En effet, on voit que l'intensité des pics dans le sédiment PC est plus importante, surtout pour l'hématite. [PIA et al., 05] avaient montré la néoformation de ce type de composés suite au traitement.

Les résultats obtenus quant à la composition du sédiment P sont donc cohérents avec ceux obtenus pour le sédiment PC.

## 5. Composition par microscopie électronique

La microscopie électronique permet d'avoir un aperçu des grains avec leur composition. Celle des phosphates a été plus particulièrement étudiée.

Une lame mince du sédiment PC a été réalisée avec un polissage important afin d'obtenir une surface parfaitement plane.

### 5.1. Aspect général

Le MEB, utilisé en électrons rétrodiffusés, permet d'avoir la composition chimique des différents grains observés. En effet, ce mode permet de réaliser une analyse qualitative de l'échantillon car plus les atomes présents dans une certaine zone ont un nombre atomique élevé, plus ces zones apparaîtront brillantes. De plus, la spectrométrie EDS (Energy Dispersive Spectrometry) a également été utilisée pour réaliser les analyse chimiques.

La figure B-II-7 présente un cliché obtenu sur la lame mince à un grossissement de 100 ainsi que les cartographies propres à chaque élément analysés (Si, P, Fe, Na, K, Ca).

Les principaux grains indexés par un numéro ont été analysés, tout en s'assurant de leur homogénéité. D'autres n'ont pas pu être étudiés à cause de leur structure trop « aérée », l'appareil ne détectant aucun signal.

Sur le cliché présenté sur la figure B-II-7, nous avons pu détecté les principaux composés déjà mis en exergue avec les précédentes méthodes de mesure :

- les grains de quartz qui sont assez abondants,
- l'hématite,
- les feldspaths,
- la chaux,
- les phosphates, qui peuvent ne pas comporter que du calcium mais être souvent combinés avec du fer ou de l'aluminium (cf tableau B-II-3).

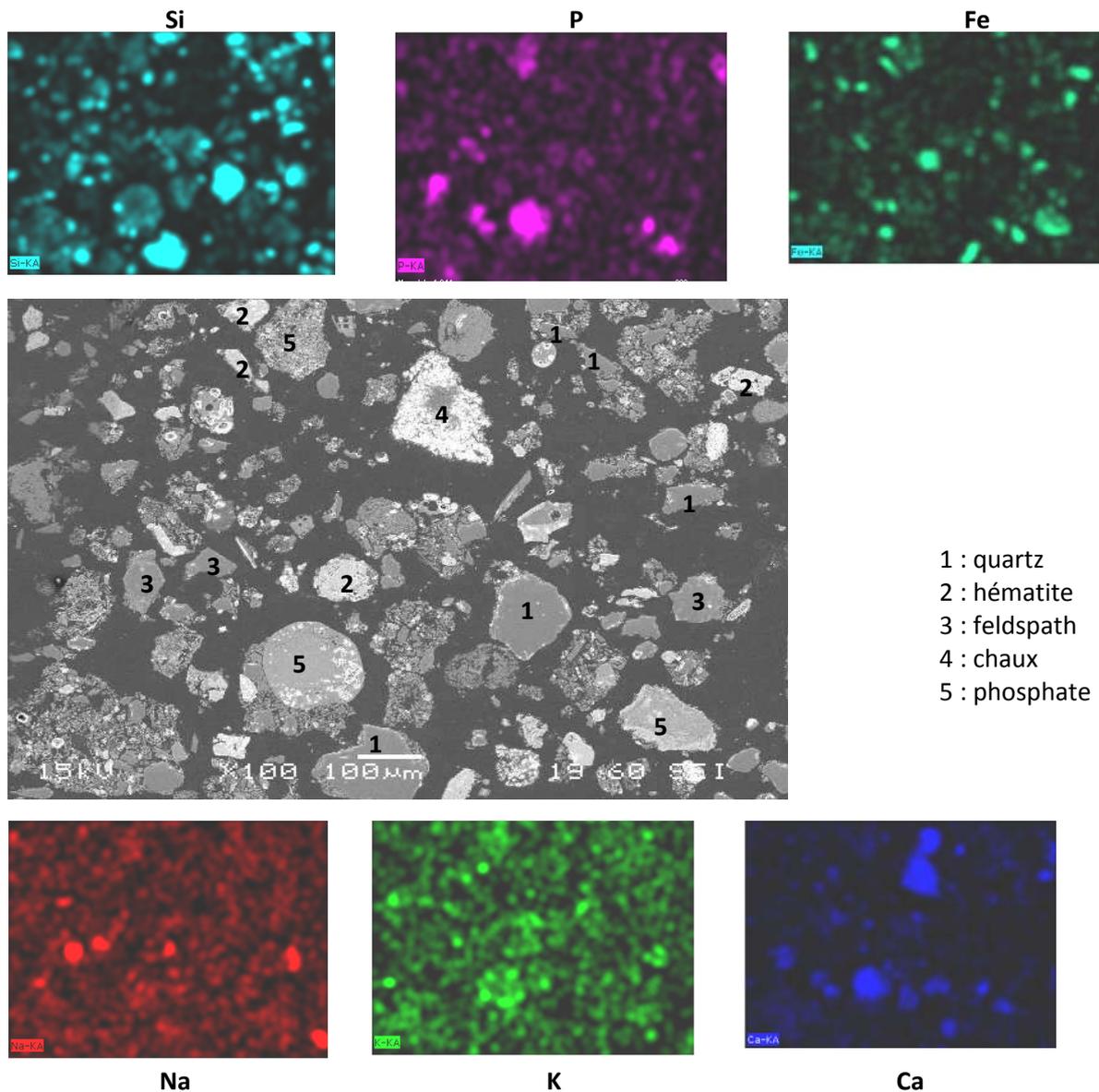


Figure B-II- 7 : Cliché du sédiment PC obtenu au MEB en électrons rétrodiffusés

	Composition moyenne (% atomique) des deux phosphates de calcium détectés	
O	64,5	65,5
Fe	8,5	1,8
Ca	9,8	14,3
P	7,4	8,3
Si	4,7	6,6
Al	3,0	1,6
K	0,6	0,9
Mg	0,9	1,0
Na	0,6	0,0
<i>Total</i>	<i>100</i>	<i>100</i>

Tableau B-II- 3 : Composition moyenne des phosphates de calcium indexés sur la figure B-II-7

Cependant, l'analyse EDS n'est pas assez précise pour déterminer le rapport Ca/P, caractéristique des phosphates de calcium. C'est pourquoi nous avons décidé d'utiliser une autre technique pour les caractériser ; c'est l'objet du paragraphe suivant.

## 5.2. Caractérisation des phosphates de calcium

Il nous a paru judicieux d'approfondir l'analyse pour connaître le(s) type(s) de phosphates de calcium présent(s) dans le sédiment PC en utilisant une autre technique de microscopie : la *microsonde électronique*.

Cette caractérisation ne rentre en aucun cas dans la démarche expérimentale proposée pour dresser la carte d'identité d'un « produit » que l'on souhaite valoriser. C'est pourquoi nous n'avons pas cherché à multiplier les points d'analyse. Le but est juste d'avoir une idée de l'ordre de grandeur du rapport Ca/P des structures phosphatées pour dégager une tendance.

La microsonde électronique est souvent utilisée pour l'analyse chimique des roches car elle permet de ne pas détruire sa structure et donc ses minéraux, tout en gardant une bonne précision sur l'analyse chimique [REN, 10]. Une lame mince de l'échantillon de sédiment PC a été utilisée. Les résultats sont exprimés en pourcentage de poids d'oxyde. Pour chaque point d'analyse, les teneurs en oxyde permettent de calculer les teneurs en cations et de déterminer la formule structurale du minéral. La méthode de calcul de la formule structurale est présentée en annexe 3. On pourra ensuite accéder au rapport Ca/P qui nous intéresse ici.

Un repérage préalable des phosphates de calcium au MEB a été nécessaire. La lame mince étudiée a été repérée (cf figure B-II-8), de façon à pouvoir retrouver les phosphates de calcium détectés.

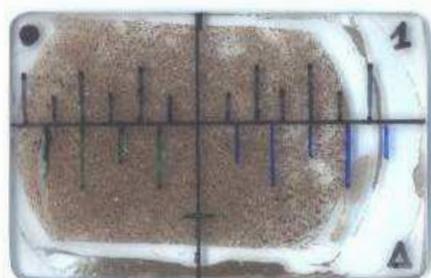


Figure B-II- 8 : Quadrillage de la lame mince du sédiment PC pour repérer les phosphates de calcium

16 structures phosphatées, représentées en orange sur la figure B-II-9, ont pu être détectées et analysées. Plusieurs mesures ont été faites à différents endroits de chaque structure analysée, de façon à s'assurer de l'homogénéité de chacune. Les résultats présentés sont donc des moyennes ; le nombre de points analysés sur une structure phosphatée a été choisi en fonction de sa taille.

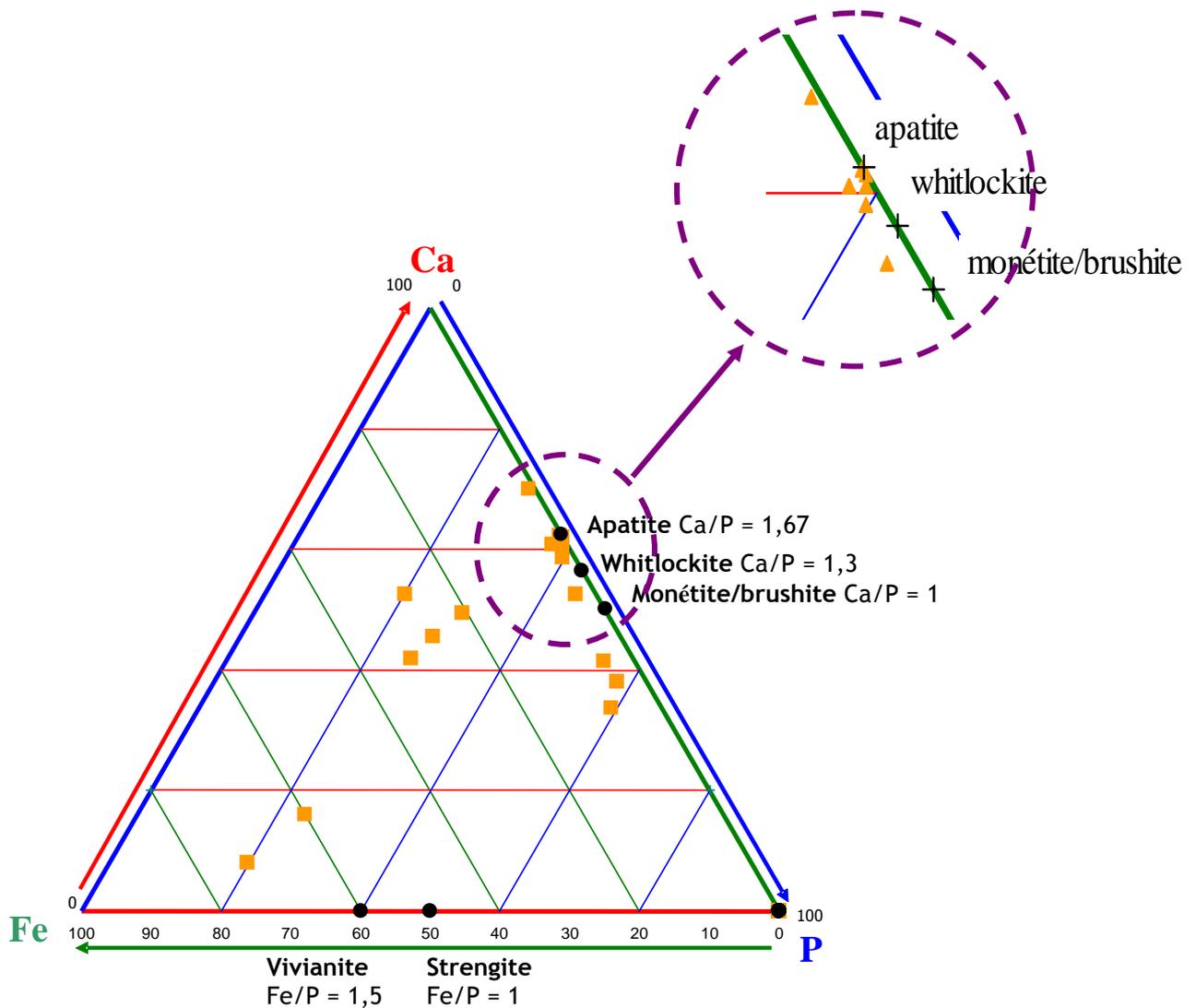


Figure B-II- 9 : Diagramme ternaire représentant la distribution des phosphates identifiés sur la lame mince du sédiment PC

Les phosphates néoformés se distribuent selon deux familles majeures : les phosphates de calcium et de fer, avec une majorité de phosphates de calcium. On peut également constater qu'il existe des phosphates de calcium avec des rapports Ca/P inférieurs à 1 mais aussi avec une structure très proche de celle de l'apatite. Sur les 16 phosphates analysés, 5 d'entre eux ont une structure entre celle de la whitlockite et celle de l'apatite.

D'autres études [PIA et al., 05] ont montré que les phosphates de calcium présents dans les sédiments PC avaient des rapport Ca/P compris entre 1 et 1,5 dans une très large majorité ; rares sont ceux avec une stoechiométrie d'apatite (cf figure B-II-10).

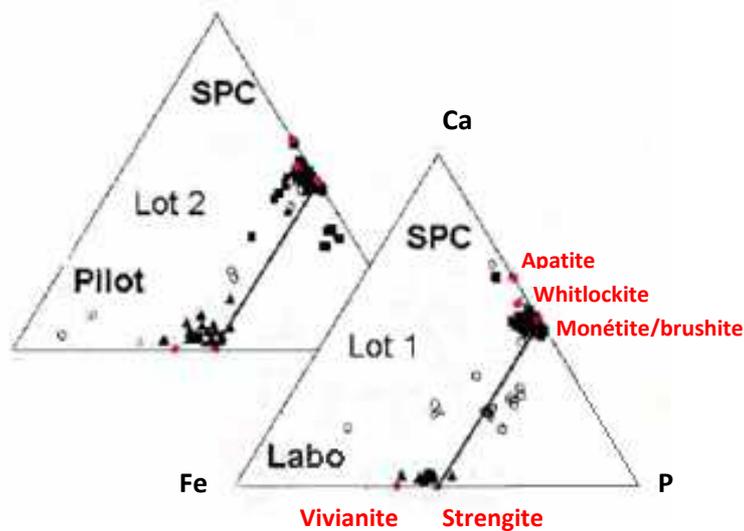


Figure B-II- 10 : Diagramme ternaire représentant la distribution des phosphates identifiés dans un autre lot de sédiment PC traité en laboratoire ou sur le pilote Novosol® [PIA et al., 05]

Dans notre cas, 30% des phosphates analysés ont une structure comprise entre celle de la whitlockite et celle de l'apatite, ce qui n'est pas négligeable. On pourrait penser que cette différence au niveau des phosphates de calcium vient de « l'âge » du sédiment PC. En effet, au moment de l'analyse, le sédiment PC étudié ici a subi le traitement Novosol® depuis 5 ans. Les autres lots de sédiment PC étudiés par [PIA et al., 05] ont été analysés rapidement après le traitement. Il est reconnu que la structure des phosphates de calcium évolue dans le temps vers des structures plus stables ayant des rapports Ca/P élevés ([BÖB et al., 09], [LIU et al., 02]). Pour confirmer l'évolution de cette tendance, il serait intéressant de multiplier les mesures sur le lot étudié ici, ainsi que sur d'autres lots ; comme précisé précédemment, ce n'est pas l'objectif de cette étude, c'est pourquoi nous nous tiendrons à ces analyses.

Cette tendance est bénéfique pour le sédiment PC car les phosphates de calcium ayant des rapports Ca/P plus élevés sont plus stables et le relargage des métaux lourds piégés dans ces phosphates de calcium n'en sera que plus faible.

## SYNTHESE

### Principales caractéristiques chimiques et minéralogiques du sédiment PC

- Forte teneur en oxyde de fer
- Taux de pollution important notamment en zinc, plomb, chrome
- Présence de minéraux identiques à un sol : quartz, feldspaths, gehlenite
- Présence de phosphates majoritairement de calcium



## Chapitre B-III

# Caractérisation thermique

*La mise en place d'une caractérisation thermique n'est pas courante lors de l'étude d'un déchet, comme pourrait l'être une caractérisation physique ou chimique. Elle peut cependant nous apporter de nouvelles informations sur le sédiment traité, notamment au niveau de sa composition.*

### SOMMAIRE

---

<b>1. Mesure du taux de matière organique.....</b>	<b>74</b>
<b>2. Mesure du pouvoir calorifique supérieur (PCS).....</b>	<b>74</b>
<b>3. Composition par analyse thermique.....</b>	<b>75</b>
3.1. Choix des paramètres d'étude.....	75
3.2. Analyse des résultats.....	76
<b>SYNTHESE.....</b>	<b>88</b>

---

## 1. Mesure du taux de matière organique

Il est intéressant de connaître le pourcentage de matière organique contenue dans les sédiments traités puisque, rappelons-le, l'objectif de l'étape B du procédé Novosol® est sa destruction.

Une calcination de 0,25g d'échantillon à 450°C pendant 3h a été réalisée. La perte de masse, attribuée à la matière organique, correspond au pourcentage massique de matière organique présent dans l'échantillon.

La mesure a été réalisée sur 4 échantillons de sédiment PC. Il n'y a plus de matière organique dans le sédiment PC. Les résultats confirment donc que la calcination du lot de sédiment reçu s'est bien déroulée.

## 2. Mesure du pouvoir calorifique supérieur (PCS)

La mesure du PCS permet d'estimer l'énergie que peut apporter l'échantillon lors de sa combustion.

Rappelons tout d'abord que le pouvoir calorifique correspond à une enthalpie de réaction par unité de masse, c'est-à-dire à une énergie produite par la combustion d'1 kilogramme de matériau. On distingue le pouvoir calorifique supérieur (PCS) et inférieur (PCI). Le paramètre qui est à l'origine de la différence entre le PCS et le PCI est l'eau, qui, dégagée sous forme de vapeur, contient une grande quantité d'énergie.

En effet, le PCS correspond à la quantité d'énergie dégagée par la combustion complète d'une unité de combustible, la vapeur d'eau étant supposée condensée et la chaleur récupérée, alors que pour le PCI, la vapeur d'eau est considérée comme non condensée et la chaleur non récupérée.

Ainsi, on a la relation suivante :

$$\text{PCS} = \text{PCI} + L_v$$

Avec  $L_v$  : chaleur latente de vaporisation de l'eau (en kJ/kg)

Le PCS est directement mesuré à l'aide d'une bombe calorimétrique IKA C5003.

Une valeur importante du pouvoir calorifique est synonyme de présence de matière organique, puisque c'est elle qui fournit cette énergie supplémentaire. Il s'agit donc d'une méthode indirecte pour connaître le taux de matière organique dans les échantillons.

L'échantillon de sédiment PC n'a pas réussi à s'enflammer tout seul et l'utilisation d'un substitut (gélatine) a été nécessaire. La valeur de PCS obtenue a été par conséquent très faible et très inférieure à la limite de détection de 2000 kJ/kg.

A titre de comparaison, pour des sédiments phosphatés (non calcinés) selon le procédé NOVOSOL®, ayant la même provenance que nos sédiments, un PCI de 2 MJ/kg a été obtenu [RAM, 08].

La valeur de ce PCI est déjà faible, comparé à celui de bons combustibles type bois ou charbon voisin de 15 MJ/kg, mais non négligeable.

Cette mesure confirme les résultats obtenus lors du calcul du taux de matière organique : le sédiment PC a un **PCS négligeable** puisqu'il ne contient plus de matière organique.

### 3. Composition par analyse thermique

L'analyse thermique va nous permettre d'approfondir la connaissance vis-à-vis de nos échantillons. Nous allons utiliser ici principalement deux techniques : la thermogravimétrie (ATG) et l'analyse calorimétrique différentielle (DSC).

L'analyse thermogravimétrique donne la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température. La représentation de la perte de masse sous la forme de sa dérivée en fonction du temps (DTG) permet de mieux calculer les divers gains ou pertes de masse.

Avec l'analyse calorimétrique différentielle, on cherche à mesurer le flux de chaleur entre l'échantillon et le four. On distingue les phénomènes endothermiques et exothermiques qui absorbent ou dégagent respectivement de la chaleur. Par convention, sur toutes les courbes de DSC, les phénomènes exothermiques seront représentés vers le haut.

Ces deux méthodes permettent d'obtenir des données soit quantitatives (ATG) soit qualitatives (DSC).

Ainsi, on va donc mesurer en parallèle l'évolution de la masse et du flux de chaleur en fonction de la température.

L'appareil utilisé est un TG-DSC 111 de Setaram ; il permet de mesurer simultanément les variations de masse de l'échantillon testé et le flux thermique entre ce dernier et un creuset référence. Nous allons utiliser une méthode dite « dynamique », c'est-à-dire que l'on va suivre en continu l'évolution de la masse de l'échantillon pendant son chauffage entre deux températures fixées et à une vitesse de température constante entre ces températures.

Il faut au préalable fixer un certain nombre de paramètres :

- nature et débit du gaz de balayage,
- plage de températures,
- vitesse de montée en température.

#### 3.1. Choix des paramètres d'étude

Des essais préliminaires ont été effectués pour aboutir au choix des différents paramètres. Seuls les principaux résultats sont exposés ci-dessous ; le détail des essais réalisés est présenté en annexe 4. Le choix des paramètres a été réalisé uniquement sur le sédiment PC et est regroupé dans le tableau B-III-1.

<b>Paramètres d'utilisation</b>	<b>Choix effectué</b>
Nature et débit du gaz de balayage	Air – 33,3 mL/min
Plage de température	De l'ambiante à 750°C
Vitesse de montée en température	5°C/min

Tableau B-III- 1 : Paramètres choisis pour les analyses thermiques

Les analyses se font sous *air* qui est une atmosphère oxydante.

Le débit de gaz de balayage couramment utilisé est de 33,3 mL/min. Nous avons choisi de garder cette valeur même si elle peut engendrer un artefact de mesure sur les courbes. Ce dernier a été clairement identifié (cf annexe 4) et on prendra donc soin, lors de l'analyse des courbes, de ne pas attribuer ce phénomène à une réaction propre au matériau.

Pour le programme de température, la gamme balayée est de l'ambiante à 750°C, température maximale de l'appareil.

La valeur de vitesse de montée en température choisie est de 5°C/min car elle permet de faire un compromis entre la rapidité des analyses et l'obtention d'un signal exploitable.

*Remarque* : on a également étudié l'influence de l'état du matériau (broyé ou non) sur les signaux obtenus (cf annexe 4). Il n'y a pas de différence notable entre les courbes thermiques ; on a donc choisi de ne pas broyer les échantillons.

### 3.2. Analyse des résultats

#### 3.2.1 Allure générale

Suite aux choix des paramètres exposés précédemment, la figure B-III-1 présente les courbes obtenues par ATG-DSC du sédiment PC. Les dérivées des courbes sont également reportées.

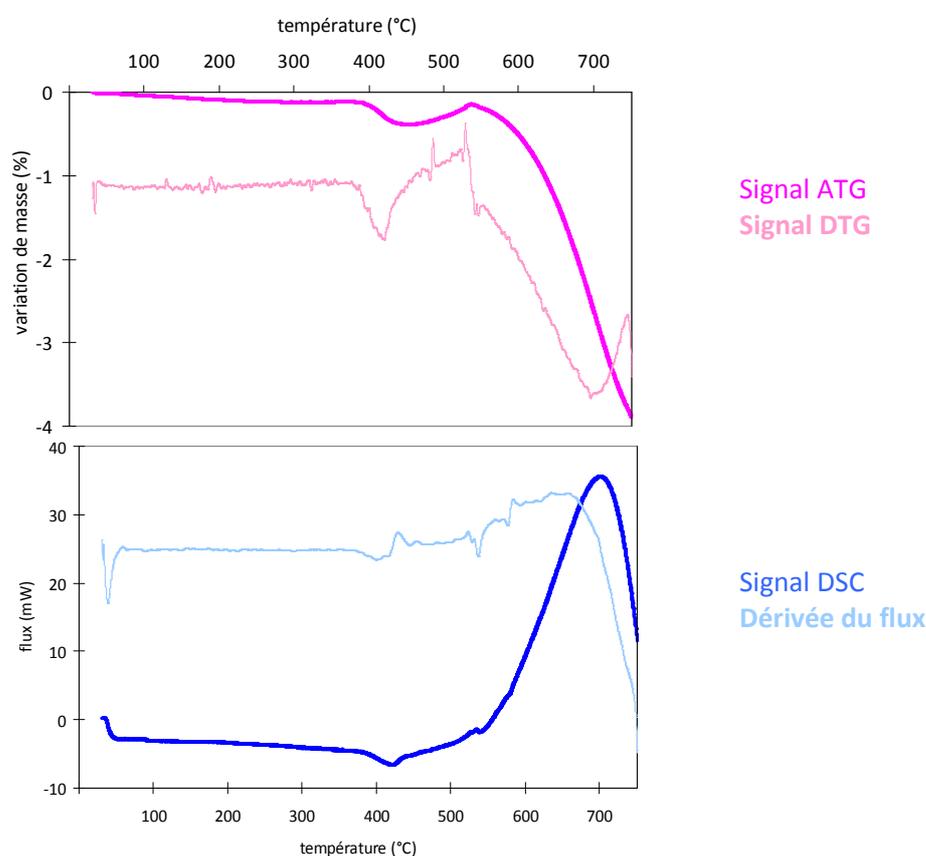


Figure B-III- 1 : Courbes ATG et DSC du sédiment PC

On remarque la présence de 2 phénomènes :

- entre 390 et 450°C : une très légère perte de masse ( $\sim 0,3\%$ ) accompagnée d'un faible pic endothermique ; pour ce qui est de la légère prise de masse qui suit ce phénomène, on a montré qu'elle vient de la manipulation suite au choix réalisé pour la valeur du débit de gaz de balayage (cf annexe 4) et ne correspond donc pas à une réaction liée à la décomposition du sédiment ;

- *entre 550 et 750°C* : une perte de masse de 4% accompagnée d'un très fort pic exothermique, le maximum se trouvant vers 700°C (à 750°C, le phénomène n'est pas encore achevé).

D'autres essais ont été nécessaires pour compléter l'analyse de ces courbes thermiques. Les résultats obtenus sont présentés dans le paragraphe suivant. L'identification des phénomènes sera réalisée ultérieurement.

### 3.2.2 Analyses complémentaires

#### 3.2.2.1. Analyse Thermo-Différentielle (ATD)

Une des principales remarques qui a été faite précédemment est que les phénomènes détectés ne sont pas terminés à 750°C. L'intérêt d'utiliser l'analyse thermo-différentielle couplée à l'ATG dans notre étude est principalement de pouvoir travailler à des températures plus élevées. L'ATD consiste à mesurer en fonction de la température la différence de température entre l'échantillon et une référence. Elle permet de remonter au flux par calcul et on peut donc obtenir les mêmes données que la DSC ; la seule différence vient du fait que l'on obtiendra les valeurs du flux par calcul, elles ne seront donc pas directement mesurées comme dans le cas de la DSC.

Le but est d'observer le signal au-delà de 750°C et notamment de voir à quelle température se termine le phénomène détecté à l'ATG-DSC et qui n'était pas achevé.

L'appareil utilisé est un TG-ATD 92-16 de Setaram. Les conditions d'analyse utilisées sont les mêmes sauf pour la gamme de température pour laquelle on a choisi de balayer de 30 à 1100°C.

Les résultats sont présentés sur la figure B-III-2 ; les dérivées des signaux sont également présentées.

On retrouve bien les mêmes phénomènes avant 750°C. Au-delà, on peut voir que la variation de masse se termine complètement aux alentours de 1000°C. La perte de masse totale est de l'ordre de 8 %. Le phénomène exothermique se termine également mais on peut remarquer un léger phénomène endothermique avant que le signal ne rejoigne la ligne de base. Deux pertes de masse superposées apparaissent et sont confirmées par la DTG. A partir de 725°C, un autre phénomène intervient ce qui engendre une autre perte de masse alors que la première semblait se stabiliser puisque la dérivée remontait. Ce phénomène au-delà de 725°C s'accompagne d'un pic endothermique.

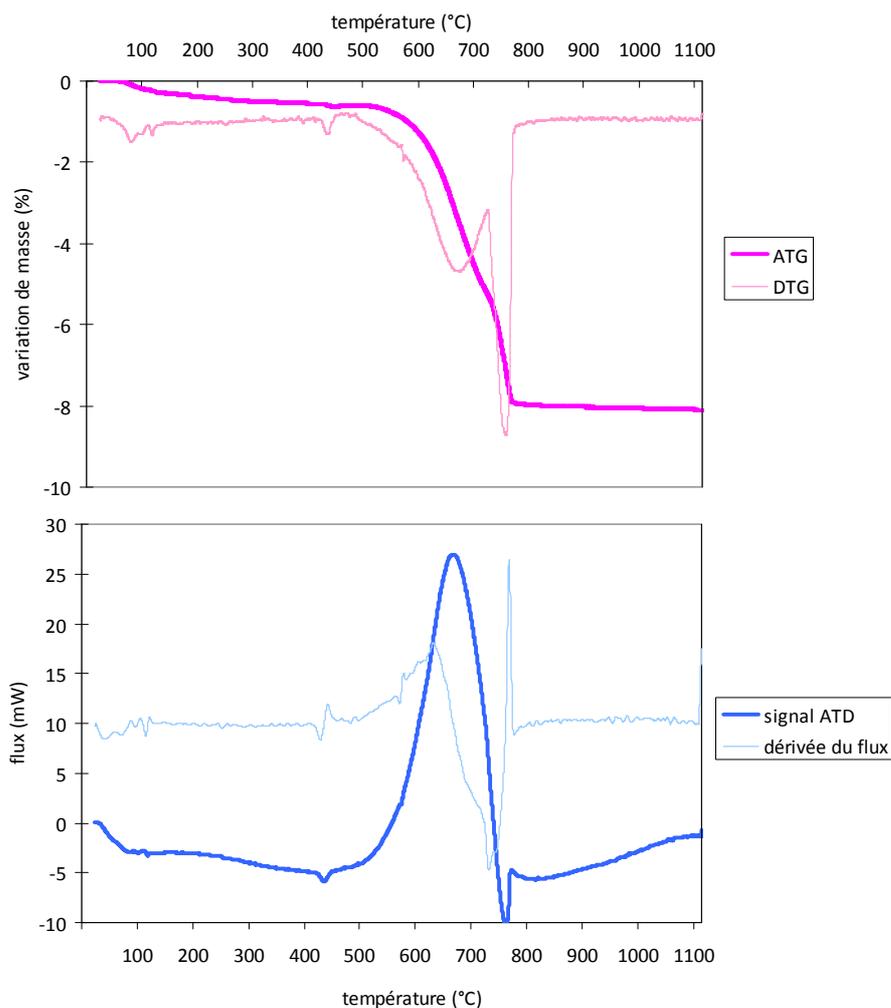


Figure B-III- 2 : Courbes ATG-ATD du sédiment PC

L'analyse ATG-ATD a déjà permis de mettre en évidence cette superposition de perte de masse qui n'était pas visible en s'arrêtant à 750°C. Pour identifier les réactions associées à ces phénomènes, il faut pouvoir déterminer la température exacte de chacun. Pour pouvoir dissocier les deux pertes de masse, la mise en place d'un autre programme thermique est nécessaire avec notamment l'instauration d'un palier de température constante au voisinage de la superposition. Des essais réalisés avec un palier de trente minutes et de deux heures à 700°C n'ont pas permis de dissocier les deux phénomènes. Une étude plus poussée serait nécessaire pour séparer les signaux.

### 3.2.2.2. Refroidissement

Enregistrer les données lors du refroidissement permet essentiellement de voir si les phénomènes sont réversibles ou non. S'ils sont réversibles, les phénomènes inverses doivent se dérouler pour revenir à l'état initial. S'ils ne le sont pas, alors aucun phénomène n'aura lieu au voisinage de la température de transformation initiale.

Nous avons donc soumis le sédiment PC au même programme de chauffe jusqu'à 750°C ; suivi d'un refroidissement jusqu'à température ambiante, toujours à 5°C/min. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure B-III-3.

Les résultats ne sont pas présentés comme sur les autres courbes d'analyse thermique.

La température est représentée en ordonnée à gauche et la variation de masse (ou le flux) en ordonnée à droite. Le temps est représenté en abscisse. Cette représentation est nécessaire pour distinguer la phase de chauffe de celle de refroidissement. Le programme de température imposé est donc visible en vert sur le graphique.

1<sup>er</sup> phénomène     } Gamme de température du phénomène    Lors du chauffage : C  
 2<sup>ème</sup> phénomène     }    Lors du refroidissement : R

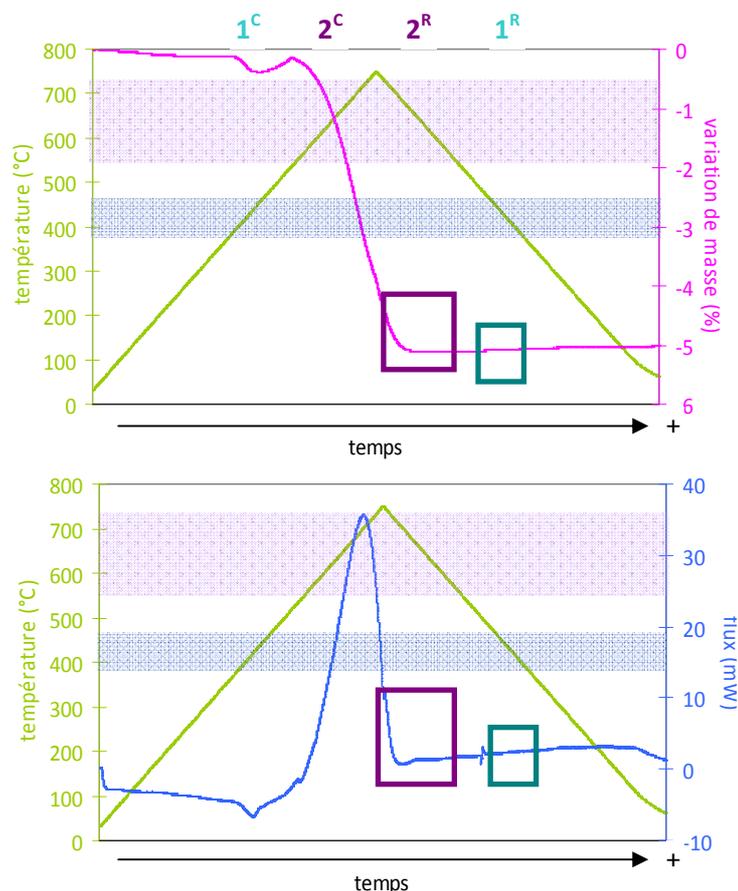


Figure B-III- 3 : Courbes ATG-DSC du sédiment PC – chauffage/refroidissement

On peut voir qu’aucun des principaux phénomènes détectés sur le signal du chauffage du sédiment PC n’est réversible ; le signal ATG ou DSC ne présente pas de réactions dans les encadrés qui matérialisent où devraient apparaître les phénomènes lors du refroidissement.

Il aurait été judicieux d’imposer un palier une fois la température maximale atteinte pour permettre aux différentes réactions de se terminer complètement, avant d’amorcer la descente en température. On peut voir effectivement que le phénomène exothermique se termine pendant le refroidissement. Cependant, ceci n’empêche pas de certifier que les réactions qui ont lieu lors du chauffage n’ont pas lieu lors du refroidissement : elles sont donc irréversibles.

### 3.2.2.3. Influence de l’atmosphère

Le signal thermique du sédiment PC a également été enregistré en changeant l’atmosphère sous laquelle se déroule le chauffage de l’échantillon. Au lieu de se trouver en atmosphère oxydante

(sous air) comme jusqu'à présent, nous avons choisi de passer le sédiment PC à l'ATG-DSC sous atmosphère inerte, sous azote (N<sub>2</sub>).

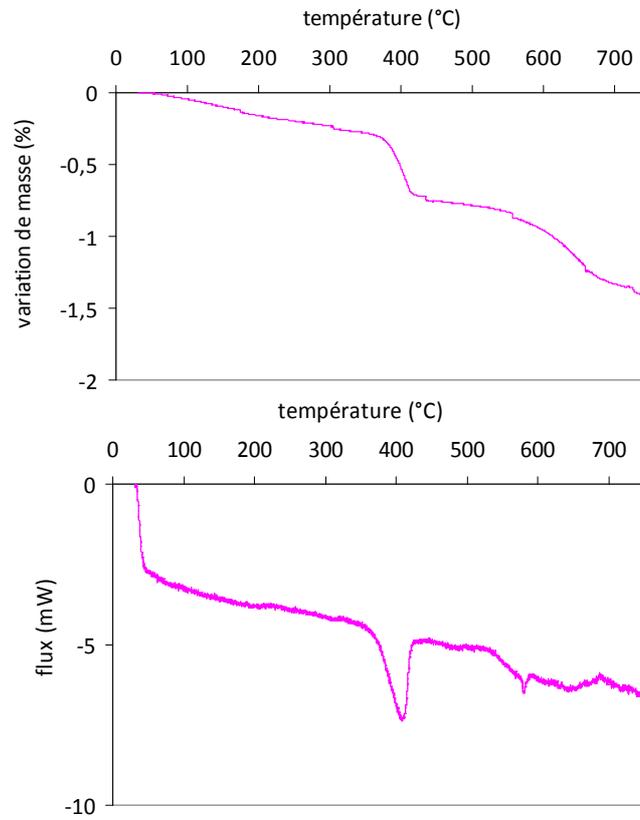


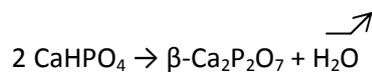
Figure B-III- 4 : Courbes obtenues par ATG-DSC du sédiment PC sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>)

On remarque que le phénomène endothermique entre 390 et 450°C est maintenu sous atmosphère inerte. En revanche, le phénomène exothermique disparaît. On peut noter l'apparition d'une nouvelle perte de masse au-delà de 450°C ainsi que la présence d'un pic endothermique léger mais net à 585°C.

### 3.2.3. Identification des phénomènes

A l'aide des différents essais réalisés, une analyse des phénomènes présents sur le signal thermique du sédiment PC peut être faite (cf figure B-III-1).

- Le *premier phénomène* est certes faible mais existant. Il peut correspondre à la transformation de la monétite CaHPO<sub>4</sub> en pyrophosphate de calcium β-Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Plusieurs auteurs ([JIN et al., 01], [MUR et al., 56]) ont montré l'évolution thermique de la monétite et ont détecté une déshydratation de la monétite entre 420 et 520°C selon la réaction suivante :



La légère différence au niveau des températures peut venir du fait que leurs analyses ont été faites à 20°C/min [JIN et al., 01] ou 12,5°C/min [MUR et al., 56] ; on a vu que travailler à des vitesses de chauffe plus faibles entraîne un début de réaction à des températures plus faibles (cf annexe 4).

De plus, l'irréversibilité de ce premier phénomène prouvée par l'enregistrement de la courbe de refroidissement (cf figure B-III-3) peut confirmer qu'il s'agit bien de la décomposition de la monétite en pyrophosphate de calcium car cette réaction est irréversible [MUR et al., 56].

➤ Pour le *second phénomène*, l'allure du pic exothermique laisserait penser à une cristallisation. Cependant, on observe en parallèle de ce pic une perte de masse (cf figure B-III-1) or une cristallisation ne s'accompagne pas généralement d'une perte de masse. Il s'agirait donc de deux phénomènes qui se superposent et qui auraient lieu aux mêmes températures.

Il est important également de noter que le signal DTG à 750°C remonte fortement sans rejoindre la ligne de base. L'analyse au-delà de 750°C grâce à l'ATG-ATD a confirmé que la perte de masse qui semblait se terminer est en fait superposée à un autre phénomène qui lui succède.

Pour expliquer ce deuxième phénomène qui apparaît sur les courbes d'ATG-DSC, plusieurs explications peuvent être avancées.

### Les carbonates

La décarbonatation entraîne une perte de masse ainsi qu'un pic endothermique. On avait montré, dans le chapitre B-II, la présence de 11 % de carbonates. L'ATD a permis d'obtenir une perte de masse totale de l'ordre de 8 %, 7,5 % étant perdu au-delà de 500°C (cf figure B-III-2). Ce taux est un peu plus faible mais il faut tenir compte du fait que le taux de carbonate dans le chapitre B-II a été obtenu par calcul et non pas directement mesuré. De plus, la faible quantité de matériau nécessiterait de mettre en place des mesures de répétabilité. En tout cas, la gamme de température de décomposition des carbonates correspond à cet intervalle (600-800°C). On peut penser que le pic endothermique, normalement associé à cette décomposition, est masqué par le pic exothermique qui est très important.

Le phénomène associé à ces carbonates débute à partir de 530°C environ sur la courbe thermique du sédiment PC. Dans le chapitre B-II, concernant la composition minéralogique, la présence de carbonates n'était pas évidente ; cela laissait sous-entendre que les 11% de carbonates étaient en fait composés de l'association de plusieurs d'entre eux. En dilatant le diffractogramme, on avait pu émettre des hypothèses concernant les composés présents : aragonite ( $\text{CaCO}_3$ ), ankérite ( $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ ), magnésite ( $\text{MgCO}_3$ ) ou encore sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ) (cf chapitre B-II).

La plupart des carbonates présentent des pics endothermiques dans la zone de température où apparaît le pic exothermique du sédiment PC. Il faut donc essayer d'identifier ces composés par la présence d'autres pics en dehors de cette zone.

Le tableau B-III-2 présente les courbes obtenues par ATD des carbonates cités ci-dessus.

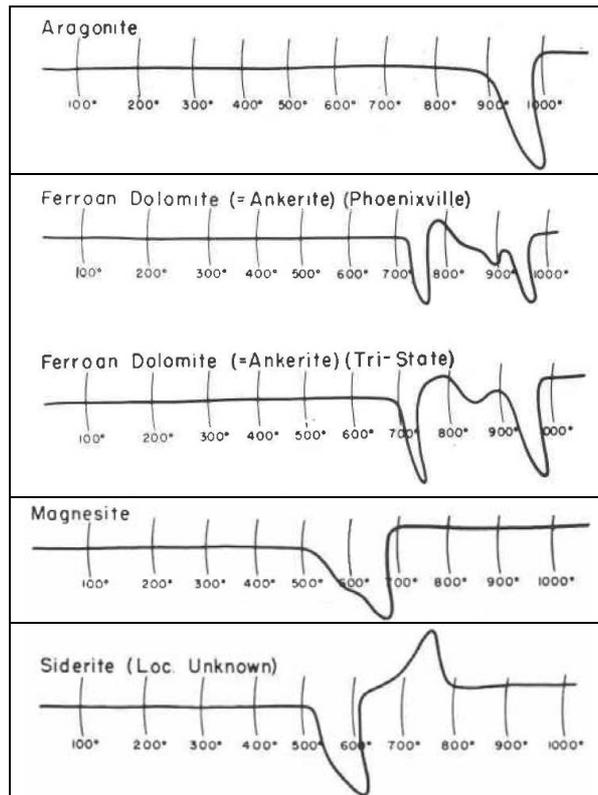


Tableau B-III- 2 : Courbes ATD de l'aragonite, ankérite, magnésite et sidérite [BEC, 46]

Le seul moyen d'identification de la présence de l'*aragonite* et de l'*ankérite*, hormis les phénomènes présents entre 550 et 750°C, est l'utilisation du signal obtenu par ATD qui permet de monter plus haut en température. Le signal ainsi obtenu ne montre aucun pic endothermique entre 900 et 1000°C, caractéristique de leur présence (cf figure B-III-2) ; la courbe thermique permet ainsi de montrer que la présence d'aragonite ou d'ankérite est peu probable.

Pour ce qui est de la *magnésite*, sa présence reste toujours possible car elle se caractérise uniquement par un large pic endothermique, dont le maximum se trouve entre 660 et 690°C (voire 710°C selon certains auteurs). La superposition avec le pic exothermique ne permet pas de prendre position ; la présence de magnésite reste donc tout à fait probable.

Pour la *sidérite* (ou chalybite), le signal ATD présente un pic endothermique avec un maximum autour de 600°C et un pic exothermique qui débute entre 625-650°C, le maximum est atteint à 735°C et qui se termine entre 765 -790°C [BEC, 46]. D'autres auteurs [MAC, 57] ont montré la présence de 3 phénomènes : un pic endothermique à 585°C, un pic exothermique à 670°C et un autre à 830°C. Cependant, souvent, le premier pic exothermique a tendance à occulter complètement le pic endothermique qui le précède ; le dernier pic exothermique peut également être absent. Au final, il peut ne rester que le pic exothermique avec un maximum à 670°C. Ce phénomène pourrait également expliquer le pic exothermique détecté sur le signal thermique du sédiment PC. Ce pic correspond à l'oxydation de l'oxyde ferreux (FeO) en oxyde ferrique.

De plus, sous atmosphère inerte de nitrogène, le signal de la sidérite présente uniquement un pic endothermique dont le maximum est atteint vers 580-600°C [MAC, 57]. La figure C-III-4 montre la présence d'un pic endothermique, faible mais très net, à 585°C. La présence de la sidérite semble donc être confirmée.

Cependant, la présence de sidérite dans le sédiment PC ne peut pas expliquer à elle seule le pic exothermique, puisque celui-ci débute autour de 550°C alors que pour la sidérite, le pic exothermique débute au plus tôt vers 625°C.

#### La cristallisation des phosphates

Il est reconnu qu'un traitement thermique permet aux phosphates de calcium d'évoluer vers une structure plus stable et plus cristalline. [FIO et al., 91] cite [BAL et al., 74] qui a montré que le pyrophosphate  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  formé autour de 410°C (sa formation étant responsable du premier phénomène détecté sur la courbe thermique du sédiment PC) est sous forme amorphe. En continuant à chauffer, il se transforme en  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  sous forme cristalline à partir d'une température de 495°C (voire 510°C). Cette cristallisation peut permettre d'expliquer le pic exothermique, en particulier le début du phénomène, mais pas la perte de masse.

De plus, des travaux réalisés sur l'analyse des courbes thermiques obtenues sur différents types de phosphates de calcium [PAR et al, 01] ont montré que lorsque les phosphates de calcium ont des ratios Ca/P faibles, un phénomène exothermique est enregistré au-dessus de 600°C. Plus le rapport Ca/P est important, plus le pic exothermique est faible et peu même devenir endothermique pour des mélanges dont le ratio est supérieur à 2. Dans le chapitre précédent, nous avons montré que la majorité des phosphates de calcium détectés avaient des rapports Ca/P inférieurs à 1,67 (cf chapitre B-II) ; cela peut ainsi expliquer le pic exothermique détecté.

#### La présence des autres composés

Coupler les différents types d'analyse présente un intérêt certain et permet de confirmer (ou non) les hypothèses émises.

Dans le chapitre B-II, nous avons proposé une composition minéralogique. Les courbes thermiques de tous les composés formant le sédiment PC ont été cherchés dans la gamme de mesure étudiée.

- Le *quartz* : il présente un pic endothermique étroit vers 573°C. Il s'agit d'une inversion, le quartz  $\alpha$  se transformant en quartz  $\beta$  [MAC, 57]. Ce genre de phénomène est réversible ; il est visible à la fois lors du chauffage mais également lors du refroidissement (cf figures B-III-1 et B-III-3). La présence de quartz ne faisait aucun doute mais l'analyse thermique permet de certifier sa présence.
- L'*hématite* : sa courbe thermique ne présente aucun signal dans la gamme de 0 à 1000°C [MAC, 57].
- La *chaux* : elle est déjà sous forme d'oxyde, elle ne présente donc pas de décomposition. En revanche, elle peut participer à une réaction avec un autre composé.

Remarque : D'après les études de [JIN et al, 01], en présence de chaux CaO, le pyrophosphate de calcium  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  se transforme en  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  selon la réaction suivante :



Cette réaction peut avoir lieu puisqu'on a montré la présence de CaO dans le sédiment PC. Cependant, cette réaction a lieu à partir de 800°C, si la chaux est déjà disponible dans le mélange ou un plus tard s'il faut attendre la décomposition de la calcite en chaux. Le phénomène thermique associé n'a pas encore été clairement identifié mais cette réaction a été mise en évidence par DRX [JIN et al, 01].

- La *gehlenite*, les *feldspaths* : des études portées sur ce type de composés n'ont montré aucune réaction thermique [MAC, 57].
- L'*anhydrite*  $CaSO_4$  : elle résulte de la décomposition du gypse qui présente deux pics de décomposition [SET, 07]. Elle est sous forme d'oxyde et ne se décompose donc plus.
- La *maghemite*  $\gamma-Fe_2O_3$  présente un pic exothermique vers 570°C. Il s'agit d'un produit rare dans la nature mais il peut apparaître comme produit d'altération des magnétites aussi bien que dans certains sols. Il est cependant précisé que la température du pic puisse varier sur une large gamme de température. Il n'est pas possible de distinguer la maghemite uniquement par analyse thermique. Il est également apparu que la maghemite  $\gamma-Fe_2O_3$  subit une réaction de cristallisation entre 590 et 650°C suivant la réaction de transition :  $\gamma-Fe_2O_3 \rightarrow \alpha-Fe_2O_3$ . La présence de ce composé n'avait pas clairement été mise en évidence par DRX. Sa présence peut expliquer en partie la courbe thermique du sédiment PC.
- La *magnétite*  $Fe_3O_4$  montre un faible pic exothermique vers 350-400°C et un large effet exothermique entre 600 et 1000°C. Le premier phénomène est dû à l'oxydation des couches de surface des particules de magnétite ; il n'est pas visible sur la courbe thermique du sédiment PC mais il est précisé que la taille de ce phénomène diminue quand la taille des particules augmente. Comme le sédiment PC est analysé tel quel sans broyage, on peut imaginer que ce phénomène n'est pas alors visible. Le second phénomène est due à la lente oxydation de la magnétite restante. Il est précisé que sous atmosphère de nitrogène, seul un pic endothermique net à 585°C est observé, ce qui correspond au changement du point Curie. Ce pic est présent sur la courbe présentée sur la figure B-III-4.

En guise de synthèse, les courbes ATG-DSC obtenues pour le sédiment PC pourraient s'expliquer de la façon suivante :

- Pour le premier phénomène entre 390 et 450°C :
  - o **transformation** de la **monétite**  $CaHPO_4$  en **pyrophosphate de calcium**  $\beta-Ca_2P_2O_7$  ;
- Pour le second phénomène entre 550 et 750°C :
  - o la **perte de masse** serait due essentiellement à la **décomposition des carbonates**. Les principaux carbonates détectés, après couplage avec les résultats obtenus par DRX, sont la **sidérite** et la **magnésite** ;
  - o le **pic exothermique** serait dû à la présence de **composés ferreux** (sidérite, maghemite ou magnétite) ainsi qu'à la **cristallisation des phosphates de calcium**. Le pic endothermique qu'accompagne généralement la décomposition des carbonates est certainement présent mais non visible du fait de l'importance du pic exothermique.

#### 3.2.4. Evolution au cours du temps

Il nous a semblé important de suivre une évolution éventuelle du comportement du sédiment traité avec le temps. La figure B-III-5 présente deux signaux du sédiment PC obtenus à un an d'intervalle.

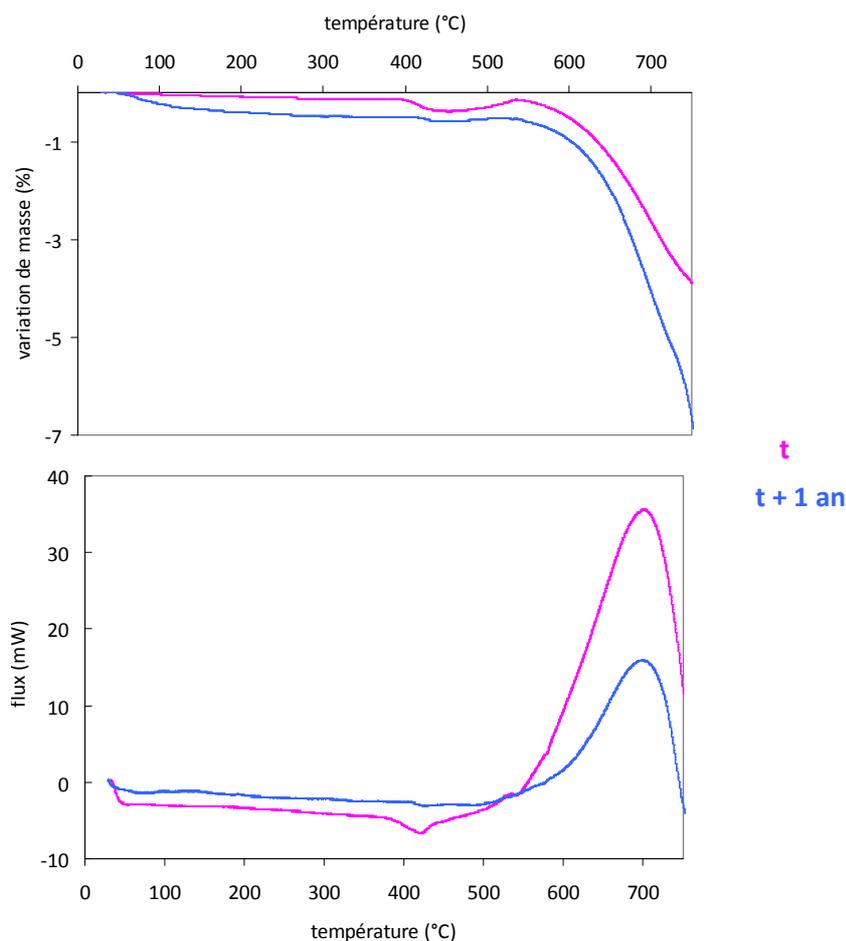


Figure B-III- 5 : Courbes ATG-DSC d'évolution du sédiment PC

On peut voir que l'allure des courbes de sédiment évolue dans le temps.

En effet, le *premier phénomène* disparaît avec le temps. Au bout d'un an, le phénomène a quasiment disparu. Vis-à-vis de l'hypothèse émise, cela montre la disparition de la monétite avec le temps dans le sédiment. En effet, le temps est un facteur important dans la « maturation » des phosphates de calcium. Leur structure évolue vers des phases plus stables. La monétite est un phosphate dont le rapport Ca/P est de 1 et dont la structure peut évoluer (théoriquement vers le stade d'apatite de rapport Ca/P de 1,67). Ce suivi ne remet donc pas en cause notre hypothèse.

Pour le *second phénomène*, on peut constater :

- d'une part pour le flux : le pic est moins important au bout d'un an, il semble commencer un peu plus haut en température et la courbe rejoint la ligne de base à 750°C alors que le phénomène n'était pas terminé au temps t pour cette même température ;

- d'autre part pour la variation de masse : elle augmente avec le temps. Au temps t, vers 750°C, le courbe semblait montrer une pente qui s'adoucissait ; or au temps « t+1 an », la pente apparaît plus raide qu'elle ne l'était pour de plus basses températures.

Cela montre que les phénomènes à l'origine de la perte de masse et du flux sont différents puisque les deux grandeurs ne varient pas dans le même sens. Cette évolution ne semble pas non plus contredire les hypothèses émises pour expliquer ce qui est à l'origine de ce deuxième phénomène. L'augmentation de la perte de masse, attribuée aux carbonates, se justifie par le fait que le sédiment se carbonate avec le temps. Pour les différentes hypothèses formulées pour le pic exothermique :

- *Concernant la cristallisation des phosphates de calcium* : cette explication peut être légitime puisque le temps est un facteur favorable à la maturation des phosphates de calcium vers des phases plus stables. Il y aurait donc moins de  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  à l'état amorphe, ce qui est tout à fait possible, puisque le premier phénomène, attribué à sa formation, a quasiment disparu avec le temps. Cette tendance correspond également aux travaux réalisés par [PAR et al., 01], déjà cités précédemment (cf § 3.2.3. « La cristallisation des phosphates ») : les phosphates de calcium ont évolué dans le temps et ont donc des rapports Ca/P plus importants, ce qui engendre une diminution de l'intensité du pic exothermique. De plus, cette cristallisation permettait d'expliquer la température de début de la courbe exothermique. Le fait qu'au bout d'un an le début de cette courbe commence plus haut en température montre que ce phénomène diminue en intensité avec le temps. Cela indique également que ce phénomène ne peut pas à lui seul expliquer le pic exothermique dans sa totalité ;
- *Concernant la présence en composés ferreux* : le pourcentage important détecté lors de l'analyse chimique du sédiment PC par ICP-AES (cf chapitre B-II) fait que ce phénomène est toujours très important et occulte le phénomène endothermique associé à la présence de carbonates.

### 3.2.5. Analyse du sédiment uniquement phosphaté

Nous avons également décidé de soumettre le sédiment P à l'analyse thermique, sa signature thermique pouvant éventuellement aider à identifier certaines réactions.

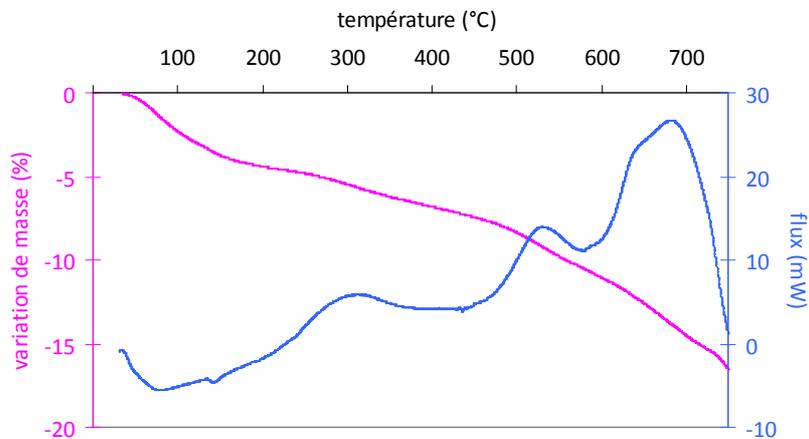


Figure B-III- 6 : Courbes ATG-DSC du sédiment P

On peut observer plusieurs phénomènes sur la figure B-III-6:

- *entre 30 et 200°C* : perte de masse (~ 4%) avec un pic endothermique associée à la perte d'eau contenue dans l'échantillon ;
- *entre 200 et 600°C* : perte de masse accompagnée de pics exothermiques attribuée à la présence de matière organique. En effet, les matériaux carbonés brûlent dans une atmosphère oxydante donnant lieu à de forts effets exothermiques à des températures proches de celles des principales réactions de décomposition des argiles et minéraux associés, entre 300 et 500°C principalement ;

- *entre 600 et 750°C*: perte de masse accompagnée d'un pic exothermique. Les phénomènes correspondent à ceux que l'on a détectés sur le sédiment phosphaté calciné, aussi bien en température qu'en valeur de flux maximale atteinte. En effet, on considère qu'il ne s'agit plus de la matière organique car on retrouve ce pic sur le sédiment phosphaté calciné et une mesure de matière organique sur ce dernier avait montré qu'il n'y en avait plus (cf § 1.). Il s'agit donc du même pic que celui qui avait été détecté sur la courbe du sédiment phosphaté calciné. Les hypothèses restent donc les mêmes (on a vérifié par la suite que les composés que l'on a proposés pour expliquer ce phénomène pour le sédiment PC pouvaient également être présents sur le spectre DRX du sédiment P; la faible quantité de ces composés ne permet pas d'affirmer catégoriquement leur présence sur le diffractogramme mais en le dilatant, les pics peuvent correspondre à ces composés).

L'analyse thermique est un bon indicateur également de la présence de matière organique. En effet, la présence de pics exothermiques entre 200 et 600°C permet de montrer que la matière organique est présente dans le produit analysé. La comparaison avec le sédiment PC, dont le signal montrait l'absence de pics dans cet intervalle de température, permet de confirmer encore une fois que ce dernier a subi correctement la phase B du procédé Novosol® qui consistait justement à détruire cette matière organique.

On peut également remarquer que la courbe ATG ne présente pas de palier; la masse diminue et montre des vitesses de décomposition différente mais les phénomènes ne sont pas dissociés. Même avec la courbe DTG, il n'a pas été possible de déterminer avec exactitude les valeurs des différentes pertes de masse. Il y a donc plusieurs phénomènes qui entrent en jeu et qui se déroulent à des températures voisines. On peut juste constater que la perte de masse totale jusqu'à 750°C est bien plus importante (~ 16%) que celle mesurée sur le sédiment PC (~ 4%). Ceci est dû à une teneur en eau plus importante pour le sédiment P et à la présence de matière organique essentiellement.

Par rapport à la composition chimique/minéralogique déterminée dans le chapitre B-II, on avait montré la présence de :

- *calcite* : sa courbe thermique montre un pic endothermique au-delà de 800°C, ce qui n'est pas visible sur les analyses présentées vu la gamme de mesure balayée ;
- *argile* : suivant la variété, le signal ATD montre généralement un pic endothermique entre 100 et 200°C et un autre entre 500 et 700°C. Le premier pic endothermique peut être confondu avec la perte d'eau initiale sur la courbe thermique du sédiment P; le second phénomène endothermique appartient à la zone de température des matières organiques, dont le pouvoir exothermique est très supérieur et qui masque ainsi ce pic endothermique ;
- *monétite*, en plus grande quantité que dans le sédiment PC. Sa décomposition, identifiée autour de 450°C sur le sédiment PC, n'est pas visible ici, toujours à cause de la matière organique ;
- de *l'hématite* et de *l'anhydrite*, en moindre quantité par rapport au sédiment PC. On a exposé précédemment que ces composés ne présentent pas de signal.

On peut voir à quel point la présence de matière organique dans un sous-produit empêche l'identification des autres composés par les méthodes d'analyse thermique, dans la gamme de mesure étudiée ici.

## SYNTHESE

### Principales caractéristiques thermiques du sédiment PC

- Confirmation de l'absence de matière organique
- Présence des phosphates avérée : transformation de la monérite en pyrophosphate de calcium vers 450°C et cristallisation des phosphates au-delà de 550°C
- Présence de carbonates : décomposition au-delà de 550°C
- Présence de composés ferreux : manifestation au-delà de 550°C

## Chapitre B-IV

# Caractérisation environnementale

*Il nous est apparu essentiel de mettre en place également une caractérisation « environnementale ». Vouloir valoriser un déchet sans connaître son comportement vis-à-vis de l'environnement ne peut pas être envisageable. La composition chimique permet d'obtenir la composition totale du sous-produit. Or, il est reconnu que les performances environnementales doivent être basées sur le relargage plutôt que sur le contenu total des constituants potentiellement dangereux [SLO et al., 04]. On rappelle que le but de dresser cette carte d'identité préliminaire est de connaître les caractéristiques essentielles du déchet pour pouvoir envisager des scénarii de valorisation. L'objectif de cette caractérisation environnementale est de comprendre et d'estimer le relargage du sédiment traité.*

### SOMMAIRE

<b>1. Contexte et choix des tests .....</b>	<b>91</b>
<b>2. Test de dépendance au pH .....</b>	<b>94</b>
2.1. Méthode.....	94
2.2. Résultats.....	95
<b>3. Toxicity Characteristic Leaching Procedure .....</b>	<b>105</b>
3.1. Méthode.....	105
3.2. Résultats.....	106
3.3. METOX.....	107
<b>4. Mise en relation des résultats obtenus par le « pH dependence test » et le « Toxicity Characteristic Leaching Procedure » .....</b>	<b>109</b>
<b>5. Comparaison avec les guides méthodologiques pour l'acceptabilité des matériaux alternatifs en techniques routières.....</b>	<b>111</b>
5.1. Avec la version provisoire de 2009 [MEE et al.,09].....	111

5.2. Avec la version provisoire de 2010 [SET,10] .....	112
<b>SYNTHESE.....</b>	<b>114</b>
<b>Conclusion – B.....</b>	<b>115</b>

---

## 1. Contexte et choix des tests

L'acceptabilité d'un sous-produit destiné à être utilisé en techniques routières doit être évaluée selon plusieurs critères. En effet, il faut d'abord s'assurer que la composition et les différentes caractéristiques du matériau alternatif sont compatibles avec une utilisation en sous-couche routière et qu'il ne présente pas de problèmes majeurs au niveau géotechnique. Ensuite, pour pouvoir envisager cette valorisation, il faut également assurer un niveau de protection de l'environnement. Cette démarche a aussi été proposée par le guide méthodologique mis au point par [MEE et al., 09].

La caractérisation environnementale doit être mise en place à l'aide de tests pouvant retranscrire les conditions auxquelles va être exposé le matériau alternatif, c'est-à-dire le sédiment traité. Il faut donc assurer la compatibilité environnementale aux différentes étapes de son utilisation. Cela inclut son stockage avant emploi, son introduction en sous-couche routière après avoir subi un traitement au liant hydraulique ainsi que sa fin de vie (débris de construction routière ou mise au rebut ultime). Comme les situations de son cycle de vie peuvent être très variées, la validation doit passer par des conditions de test différentes.

L'un des risques environnementaux majeurs associés à l'usage des matériaux de construction routière est le relargage potentiel de contaminants, engendré par le contact avec l'eau, c'est-à-dire la lixiviation. Il existe de nombreux tests et il faut trouver le(s) test(s) qui va(vont) être adapté(s) à cet objectif.

### Quels sont nos critères ?

Il est reconnu que les performances environnementales d'un matériau doivent se baser sur le relargage plutôt que sur le contenu total des constituants potentiellement dangereux : cela implique donc de tenir compte des mécanismes sous-jacents qui contrôlent le relargage [SLO et al., 04].

Ces facteurs qui influencent le relargage sont très nombreux ; ils peuvent être internes, d'ordre chimique (pH, forme chimique, température, présence de matière organique, force ionique,...) ou physique (porosité, perméabilité, tortuosité, taille des particules,...) mais les facteurs externes (température, pH de l'environnement, ...) interviennent également. L'état du matériau (granulaire ou monolithique) va également influencer le relargage.

Ici, nous tentons de caractériser le matériau alternatif en l'état, il se trouve ainsi sous forme granulaire.

Quant aux autres facteurs influençant le relargage, on peut faire l'hypothèse que le nombre de processus qui contrôle le relargage est limité et similaire pour une gamme de produits de construction [SLO et al., 04]. La lixiviation des contaminants est donc dictée par plusieurs facteurs mais le pH est un des plus importants. En effet, le pH du matériau et de son environnement sont cruciaux dans la détermination du relargage des constituants. Ceci est valide pour toute sorte de matériaux (monolithe, granulaire, ciments, sols, déchets, sédiment,...). Les conditions imposées par le fluide entourant le sous-produit déterminent la concentration des différents éléments et chaque matériau a sa propre courbe de relargage qui dépend du pH. La forte influence de ce facteur sur le relargage est due au fait que la dissolution de la plupart des minéraux en est dépendante.

Enfin, les tests peuvent être classés de différentes façons.

D'un point de vue technique, ils peuvent être définis soit comme ayant pour but d'atteindre des conditions d'équilibre chimique soit comme présentant un aspect dynamique, c'est-à-dire dépendant du temps.

Une autre classification consiste à faire la distinction entre les tests en fonction de leur praticité. Cette hiérarchie dans les tests de lixiviation, proposée par le CEN TC 292<sup>4</sup>, classe les tests selon trois catégories.

On peut distinguer :

- les « *tests de caractérisation de base* » pour obtenir des informations sur le comportement à la lixiviation à court et long terme mais aussi pour connaître les propriétés caractéristiques des déchets ;
- les « *test de conformité* » pour déterminer si le déchet est conforme à un comportement ou à des valeurs de référence spécifiques ; les essais portent sur le comportement à la lixiviation préalablement identifié par les tests de caractérisation de base ;
- les « *tests de vérification sur site* » qui constituent un contrôle rapide pour confirmer que le déchet est le même que celui qui a été soumis à des essais de conformité.

Ainsi les tests de caractérisation de base sont plus détaillés que les tests de conformité, ces derniers étant plus préconisés pour la pratique de tous les jours. En effet, les tests de caractérisation de base permettent de décrire le comportement du matériau en terme de relargage et d'en faire ainsi une estimation [SLO et al, 04]. Les tests de conformité, par leur simplicité, présentent des avantages pratiques et financiers mais ne caractérisent pas à eux seuls le comportement d'un déchet.

Par conséquent, une fois le comportement à la lixiviation défini par le test de caractérisation, une simple mesure grâce à un test de conformité est suffisante pour évaluer si le matériau vérifie toujours ce comportement ou s'il montre des changements significatifs. Il est également important de relier le test de conformité à celui de caractérisation de base réalisé au préalable. Cela permet de vérifier et de justifier l'utilisation du test de conformité [SLO, 01].

Cette hiérarchie a montré son applicabilité pour de larges variétés de matériaux alternatifs [SLO et al., 04]. La combinaison de la caractérisation du comportement du matériau, avec l'utilisation de tests plus simples (de conformité), peut permettre d'aboutir à la compréhension nécessaire et en même temps, limiter le besoin de réalisation de nombreux tests, quand le niveau de connaissance est suffisant.

Dans notre cas, le déchet étudié est un sédiment traité. Pour éviter de mettre en place un test de caractérisation de base sur chaque lot reçu, il nous a paru judicieux de mettre en place la méthodologie illustrée sur la figure B-IV-1.

---

<sup>4</sup> Le CEN (Comité Européen de Normalisation) a pour but de mettre au point des normes techniques. Des groupes responsables du développement et de la rédaction de normes, qui sont ratifiées par les organismes européens de normalisation, sont créés ; il s'agit des comités techniques (TC). Chaque comité technique doit développer des tests pour leur propre champ d'application. Le CEN TC 292 a pour thème la caractérisation des déchets (« Characterization of waste »).

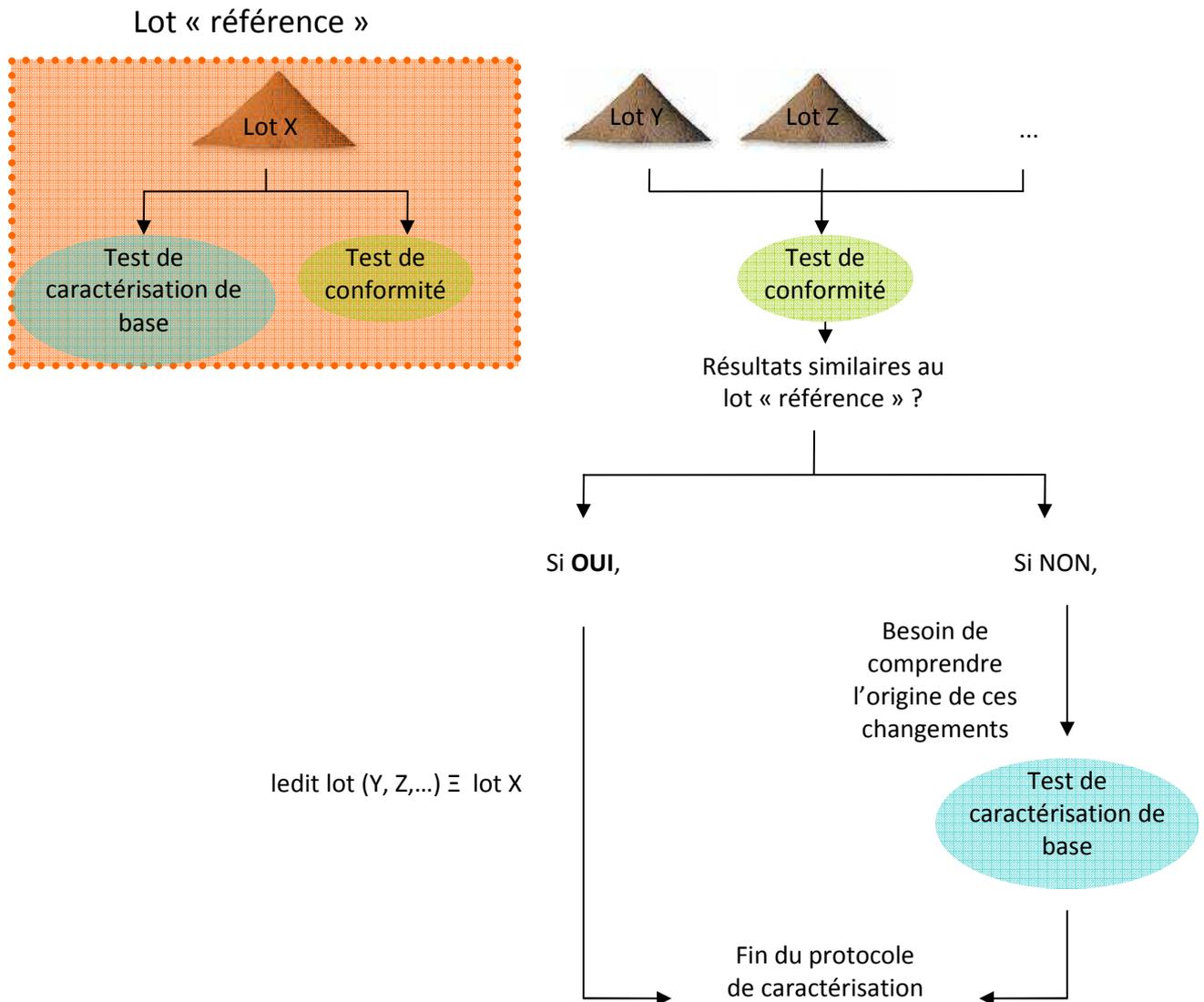


Figure B-IV- 1 : Méthodologie proposée pour la caractérisation environnementale

Un lot de sédiment traité est entièrement étudié grâce à un test de caractérisation de base et un test de conformité. Il servira de « référence » pour les autres lots à venir. Par la suite, pour vérifier le comportement environnemental d'autres lots, seul le test de conformité sera mis en place. Les résultats seront alors comparés à ceux obtenus sur le lot « référence » :

- s'ils sont similaires, alors le nouveau lot montre le même comportement et l'identification complète sera déjà effectuée car similaire au lot « référence » ;
- s'ils diffèrent, le nouveau lot montre alors des changements significatifs qu'il faudra tenter de comprendre à l'aide du test de caractérisation de base.

Il faut également noter que ce deuxième cas sera certainement moins fréquent que le premier car il existe plus d'aspects communs que de différences fondamentales dans les mécanismes de relargage pour un même type de déchet, qui est ici les sédiments traités Novosol®.

Sur la base de cette méthodologie, deux tests de lixiviation ont été choisis.

En premier lieu, pour ce qui est du choix du test de caractérisation de base, compte tenu des différentes exigences citées précédemment, le **test de dépendance au pH ou « pH dependence**

**test** » [prEN 14429] apparaît comme étant un des principaux tests de caractérisation. En effet, il est fortement recommandé ([SLO et al., 01], [MEE et al., 09], [SLO, 96], [SLO et al., 04], [SLO, 03], [QUE et al., 96]) pour couvrir des différences importantes de pH dans l'environnement, pour connaître le pouvoir tampon du matériau ; cela fournira un aperçu de la sensibilité des matériaux aux conditions extérieures imposées. Ce test permet de tenir compte de la variation de pH, paramètre essentiel comme on l'a précisé précédemment. Le relargage de tous les contaminants qui sont contrôlés par la solubilité ou la sorption montrent un relargage dépendant du pH. Le modèle de lixiviation obtenu avec le « pH dependence test » est le résultat de la combinaison de facteurs chimiques spécifiques au matériau qui contrôlent le relargage, tels que la présence de sels dans les produits, propriétés redox, capacité tampon, force ionique et spéciation chimique [SLO et al., 04]. Les résultats des tests peuvent aussi être extrapolés à des conditions de terrain pertinentes et fournir alors beaucoup d'informations au niveau des quantités attendues à être relarguées sous des conditions d'exposition différentes. Cela permet ainsi de pouvoir estimer le relargage du sédiment PC dans les différents états de son cycle de vie.

Dans un second temps, le **Toxicity Characteristic Leaching Procedure** [TCLP] a été choisi comme test de conformité. Alors que la plupart de ce type de tests se font avec de l'eau déminéralisée comme extractant, le TCLP utilise des acides. Il nous a paru plus judicieux de choisir un essai assez agressif utilisant des acides car le but n'est pas de se rapprocher des conditions réelles mais de voir ce que peut relarguer le sédiment traité dans des conditions difficiles.

## 2. Test de dépendance au pH

### 2.1. Méthode

Le principe du « pH dependence test » [prEN 14429] est de lixivier différentes prises d'essai selon un L/S de 10 L/kg avec des lixiviants contenant des quantités prédéfinies d'acide ou de base pour obtenir certaines valeurs de pH, stationnaires au terme de la période d'extraction. Les réactifs utilisés sont l'acide nitrique et/ou la soude.

Il faut obtenir au moins 8 valeurs de pH couvrant au minimum la plage de pH de 4 à 12 (valeurs incluses), dont le pH naturel, de telle façon que la différence entre deux valeurs consécutives ne dépasse pas 1,5 unité pH.

Cela nécessite de mettre en place un essai préliminaire pour déterminer les quantités d'acide ou de base nécessaire pour obtenir les pH souhaités tout en respectant la contrainte imposée.

Il s'agit de préparer au moins 8 prises d'essai avec le matériau broyé à 1 mm. On introduit le lixiviant puis on ajoute par la suite les quantités d'acide ou de base préalablement établies en 3 étapes : à  $t_0$ ,  $t_0+30$  min,  $t_0+2$ h.

On agite pendant 48 heures tout en surveillant qu'il n'y ait pas de trop grandes variations de pH puisque l'on considère que l'équilibre est atteint. Les solutions sont ensuite filtrées et acidifiées en attendant l'analyse.

Ce test permet également de déterminer la Capacité de Neutralisation Acide ou Basique (CNAB ou ANC en anglais).

C'est un test qui est utile pour :

- qualifier et quantifier la résistance du matériau aux attaques acido-basiques en fonction du pH et la quantité d'acide ou de base nécessaire pour atteindre un pH final donné ;

- identifier les tendances du comportement chimique et niveaux de disponibilité des composants à différentes valeurs de pH ; il peut servir de base pour la modélisation du comportement chimique ;
- fournir des données pour établir un modèle de comportement dynamique.

En revanche, la norme précise bien qu'il n'a pas pour objectif de :

- quantifier la fraction maximale ; en effet, dans ce test, on considère qu'une situation d'équilibre stationnaire proche de l'équilibre chimique est atteinte ;
- simuler des situations réelles.

Grâce à ce test, on va pouvoir caractériser deux paramètres du comportement du déchet étudié :

- la capacité de neutralisation acido-basique ;
- la disponibilité des polluants en fonction du pH.

## 2.2. Résultats

### 2.2.1 Capacité de neutralisation acido-basique (CNAB)

La CNAB permet de voir comment se comporte le matériau étudié vis-à-vis d'agressions chimiques. Pour cela, on représente le pH en fonction de la quantité d'ions  $H^+$  ajoutée (cf figure B-IV-2).

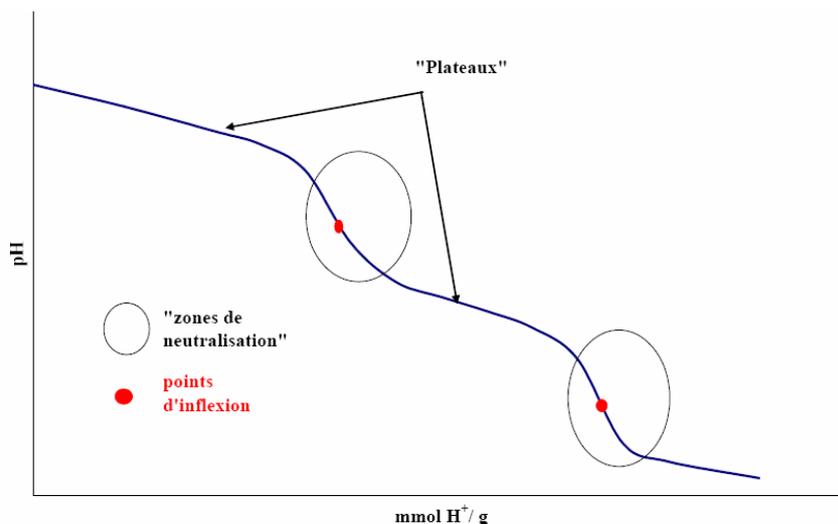


Figure B-IV- 2 : Courbe type de CNAB [REN, 06]

Sur une courbe de CNAB, on cherche tout d'abord à identifier certains phénomènes :

- le pH naturel qui correspond au contexte chimique imposé par le matériau lui-même dans de l'eau déminéralisée ;
- la présence de plateaux alcalins qui correspondent aux différentes capacités tampons des matériaux. En fonction de leur composition, on peut espérer voir plusieurs plateaux :
  - o vers pH = 12 : matériaux riches en chaux ;
  - o vers pH = 10 : matériaux cimentiers ;
  - o entre pH 6 et 8 : matériaux riches en carbonates ; ce dernier plateau est particulièrement important car il correspond à une zone de bonne stabilité physico-chimique. En effet, de nombreux polluants peuvent être physiquement

« prisonniers » des carbonates et ainsi retenus tant que ceux-ci résistent à l'agression extérieure [REN, 06] ;

- la zone de neutralisation qui est caractérisée par le dernier point d'inflexion est très importante puisqu'elle correspond à la fin de capacité de neutralisation acide du matériau ;
- le palier de fin de neutralisation qui correspond au pH de la matrice stable.

La courbe obtenue pour le sédiment PC est représentée sur la figure B-IV-3.

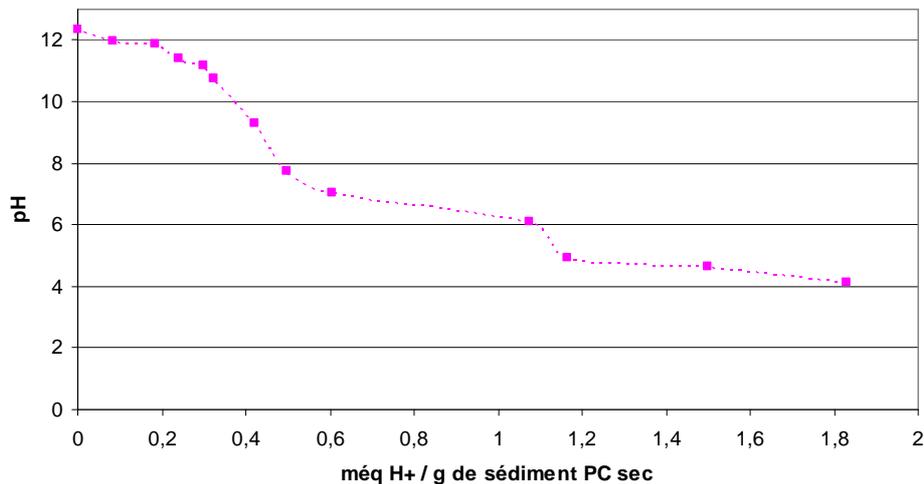


Figure B-IV- 3 : Courbe représentant le pH des solutions en fonction de la quantité d'acide ajouté

Remarque : nous avons choisi de doser uniquement huit solutions parmi celles dont les valeurs de pH sont présentées ci-dessus pour étudier par la suite le relargage des éléments, de telle façon que la variation de pH entre deux valeurs consécutives ne dépasse pas 1,5 unité pH.

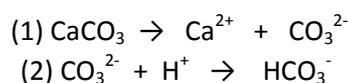
La courbe peut être décomposée en plusieurs parties.

Tout d'abord, le pH naturel, c'est-à-dire lorsque le matériau est en contact uniquement avec de l'eau déminéralisée, est de 12,2. Cette valeur est tout à fait conforme aux travaux déjà réalisés sur ce type de matériau puisqu'il a été montré que le pH naturel est compris entre 10,3 et 12,6 suivant les lots [PIA et al., 07].

On observe un léger palier en début de courbe vers un pH de 12 ; le matériau étudié contient donc de la chaux. Cela avait déjà été montré lors de précédentes analyses (cf chapitre B-II).

Ensuite, on observe un saut de pH jusqu'à un pH de 7 environ, ce dernier étant atteint après un ajout de 0,6 még H<sup>+</sup>/g de sédiment. Ceci correspond certainement à la consommation de la portlandite qui servait de tampon au matériau . Le point d'inflexion est obtenu pour un pH voisin de 9.

On observe un plateau vers des pH 6-7, correspondant au pouvoir tampon des sédiments traités. Ce plateau est dû à la dissolution des carbonates en ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (réaction (1) pour les carbonates de calcium par exemple) qui neutralisent alors l'acide ajouté (réaction (2)) :



On avait effectivement détecté un taux de carbonate de 11 % environ (cf chapitre B-II).

Tant qu'il existe des carbonates, le pH du système est tamponné à cette valeur quelle que soit la quantité d'acide ajoutée, d'où la présence du palier.

Enfin, une fois leur quantité épuisée, les ions hydrogénocarbonates réagissent à nouveau avec l'acide pour former du dioxyde de carbone (réaction (3)) :



Ceci entraîne une chute brutale du pH jusqu'à un pH voisin de 4.

Le dernier point d'inflexion se trouve à un pH de 5,5. Ainsi, après un ajout de 1,15 méq H<sup>+</sup>/g de sédiment, on assiste à la fin de la capacité de neutralisation acide.

Il est tout de même important de noter que le sédiment traité a une capacité de neutralisation faible. En effet, la fin de capacité de neutralisation acide est atteinte après l'ajout de 1,15 méq H<sup>+</sup>/g alors que d'autres types de matériaux, tels que des MIOMs, ont montré une capacité de neutralisation de l'ordre de 3 à 5,5 méq H<sup>+</sup>/g [KAI, 04].

On peut également comparer la courbe obtenue pour le sédiment PC avec des courbes de neutralisation d'autres types de sédiment, proposées initialement dans la norme de l'essai de dépendance au pH pour aider à déterminer les quantités et la concentration d'acide pour l'essai (figure B-IV-4).

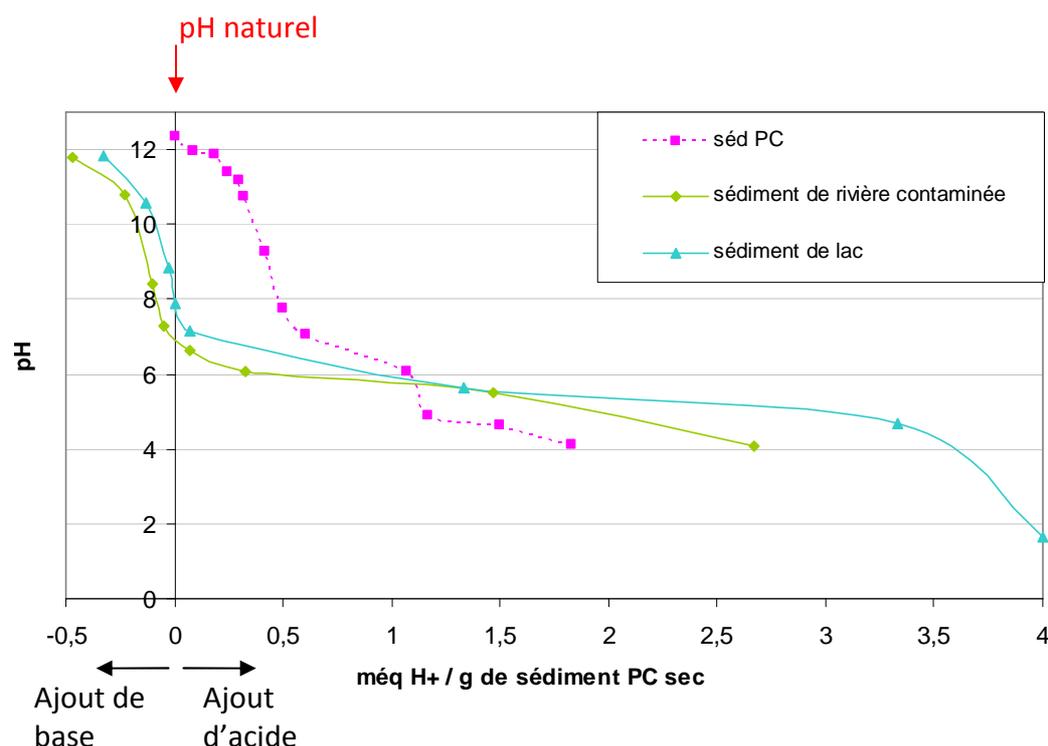


Figure B-IV- 4 : Courbes de neutralisation de différents types de sédiments [prEN 14429]

L'allure générale des courbes est identique mais décalée selon les abscisses. On peut noter notamment que le pH naturel des sédiments est différent. En effet, les sédiments « naturels » qui n'ont pas subi de traitement ont des pHs voisins de 7-8 quand ils ne sont en contact qu'avec de l'eau sans ajout d'acide ou de base (ce qui correspond au point 0 méq H<sup>+</sup>/g). Le traitement Novosol® rend donc les sédiments traités très basiques. Kribi [KRI, 05] a montré que, certes la phosphatation

engendre une diminution du pH suite à l'injection d'acide, mais l'étape de calcination entraîne la dégradation de la calcite en chaux qui provoque par conséquent l'augmentation du pH, jusqu'à des valeurs très basiques.

On peut également noter que le plateau autour du pH 7, qui correspond au pouvoir tampon des sédiments, est moins grand pour le sédiment traité que pour les autres types de sédiment. Les sédiments proposés dans la norme contiennent peut-être une plus grande quantité de carbonates ce qui pourrait expliquer que le plateau se maintient malgré l'ajout d'acide. La capacité de neutralisation du sédiment traité est donc plus faible que celle des autres types de sédiment.

Le sédiment traité apparaît donc comme étant un matériau sensible aux agressions extérieures. Cependant, tout dépend du contexte dans lequel il va être utilisé [SLO et al., 01]. S'il est utilisé dans des environnements acides, il pourra subir des lixiviations non désirées. En revanche, **s'il est utilisé dans une matrice cimentaire qui impose un environnement très basique (comme cela est prévu dans cette étude), même s'il a une capacité de neutralisation acido-basique faible, cela ne présente pas de problème.**

### 2.2.2 Disponibilité des polluants en fonction du pH

Le test de dépendance au pH permet également d'accéder à la solubilité des éléments en fonction du pH.

La figure B-IV-5 représente l'allure générale d'une courbe de disponibilité obtenue grâce à ce test.

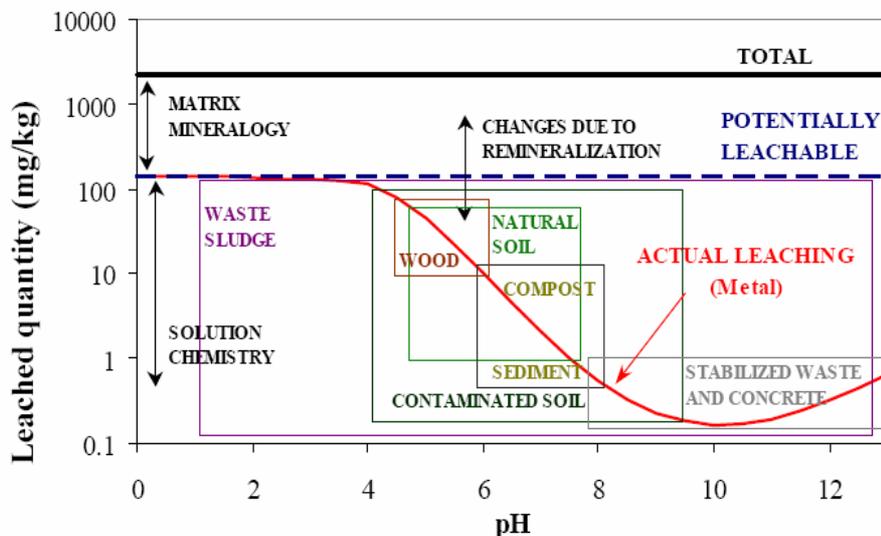


Figure B-IV- 5 : Allure générale d'une courbe obtenue grâce au « pH dependence test »  
(source [SLO et al., 97] cité par [SLO, 01])

Les différentes valeurs de pH trouvées dans l'environnement y sont représentées par des cases. Cela permet de montrer l'intérêt de ce test puisque le pH réel auquel se met en place la lixiviation dépend du pH du matériau lui-même, du pH de l'environnement entourant et de la capacité tampon du matériau.

Il est important de noter la différence entre le contenu total d'un produit (présenté en trait continu épais) et la quantité qui est disponible pour le relargage (en traits pointillés).

Nous avons choisi de suivre l'évolution en fonction du pH des éléments suivants :

Ca, Mg, K, Na, Fe, Al, Cd, Cr, Cu, Pb, Zn ainsi que de S et P, ces deux derniers étant présentés sous forme d'oxyde.

Généralement, suivant les éléments étudiés, on peut observer deux types de comportement :

- la solubilisation des espèces est indépendante du pH (Na, K) ;
- la solubilisation est dépendante du pH (Ca, Mg). Il s'agit également du cas des métaux amphotères (Pb, Zn...) dont la solubilité augmente pour des pHs très acides ou très alcalins.

Ainsi, les courbes de relargage sont similaires pour différents groupes d'éléments, seul le niveau absolu peut varier entre différents matériaux. Ceci implique que les phases contrôlant la solubilité sont les mêmes ; seule l'importance relative des facteurs influant peut différer d'un matériau à un autre.

La figure B-IV-6 présente le comportement général à la lixiviation de trois groupes de constituants en fonction du pH : les sels solubles, les cations et les anions. On voit que les trois groupes suivent des tendances différentes lors de la lixiviation et on peut ainsi observer de grandes amplitudes de relargage en fonction du pH.

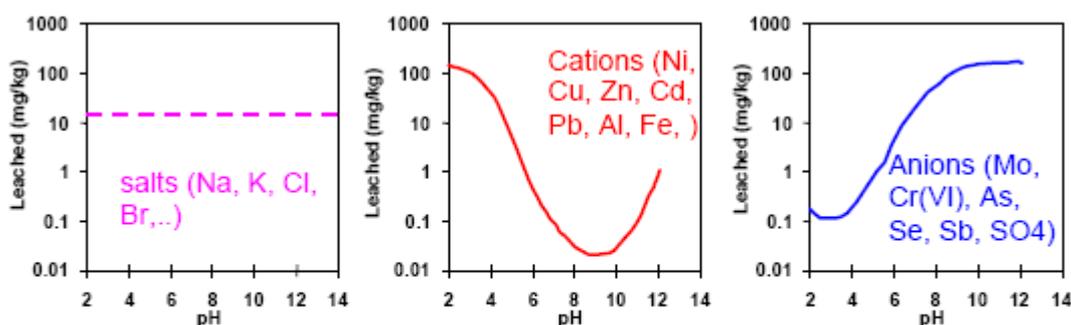


Figure B-IV- 6 : Comportement général à la lixiviation des sels, cations et anions  
[SLO et al., 04]

Ces différences de comportement s'expliquent par leur spéciation chimique. La forme sous laquelle se trouve le contaminant, influencée notamment par l'état oxydé ou réduit, détermine son comportement à la lixiviation. Pour les métaux lourds, l'oxydation d'un matériau initialement sous forme réduite entraîne leur lixiviation alors que la réduction aura l'effet inverse [SLO et al., 04].

Les courbes représentées sur la figure B-IV-6 montrent que ([BRG, 01], [SLO et al., 04]):

- la solubilité des sels ne dépend pas du pH. Au contact de l'eau, ils se dissolvent instantanément et quantitativement. Ils sont contrôlés par leur disponibilité et non pas par leur solubilité<sup>5</sup>.
- lorsque les éléments sont stables sous forme cationique (cas de la plupart des métaux), la solubilité diminue d'abord lorsque le pH augmente ; elle passe ensuite par un minimum et réaugmente lorsque l'élément passe sous forme anionique.
- lorsque les éléments sont stables sous forme anionique, la solubilité augmente généralement lorsque le pH augmente.

<sup>5</sup> On rappelle que la *solubilité* représente la capacité à se solubiliser et indique ainsi la tendance à la mobilisation des substances par lessivage ; la *disponibilité* est le potentiel de relargage par rapport au contenu total.

## Partie B : Carte d'identité du sédiment traité

Pour chaque matériau considéré, les quantités peuvent différer dues à l'influence de plusieurs paramètres mais les modèles de lixiviation pour les différents groupes d'éléments sont systématiques.

En outre, les résultats de test de lixiviation peuvent être exprimés soit en concentration de lixiviat (mg/L) soit en taux de relargage d'un élément (mg/kg de matière sèche). On choisit d'exprimer les résultats dans l'une ou l'autre forme en fonction des données auxquelles on veut les comparer.

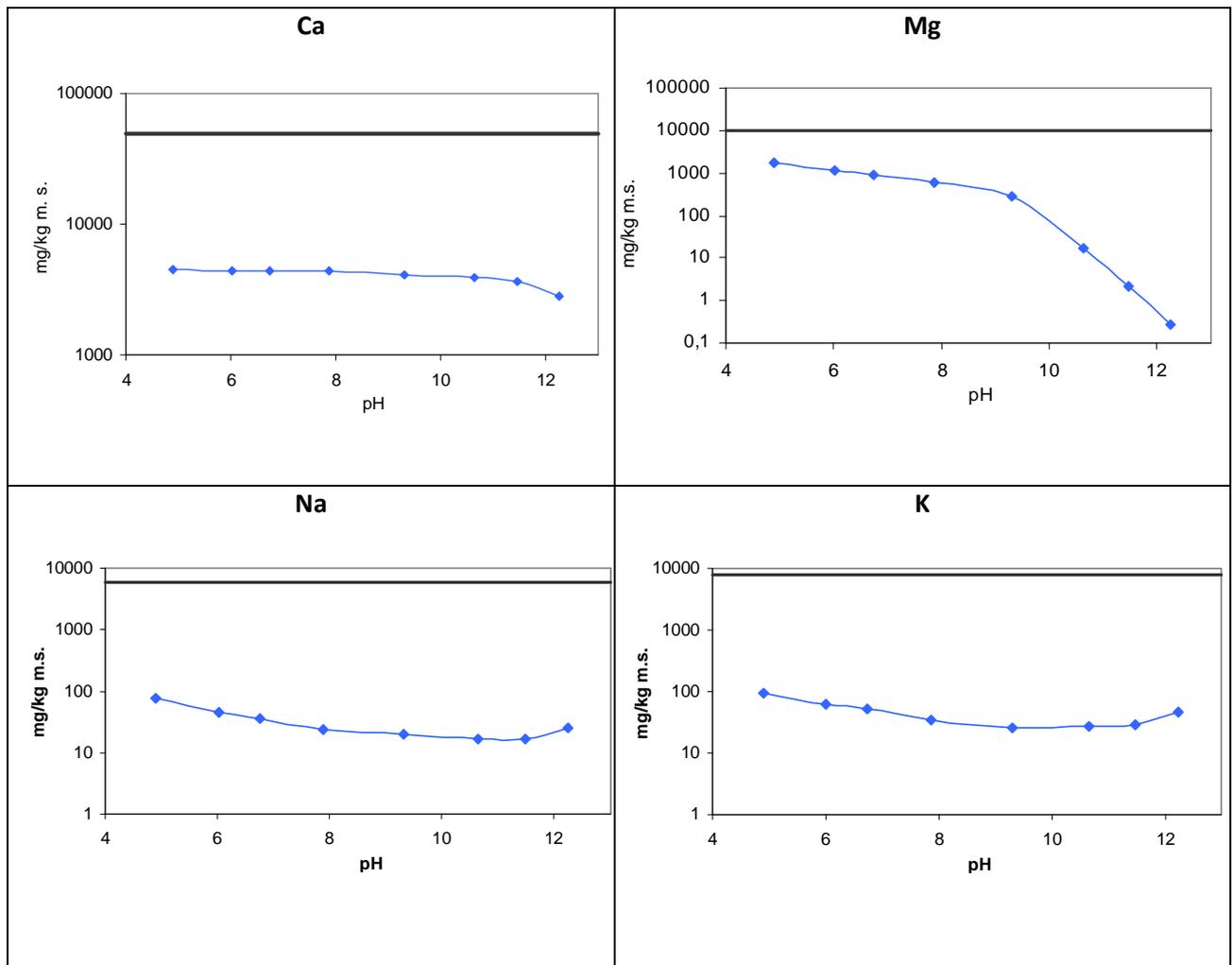
Les résultats des tests réglementaires sont souvent exprimés en mg/L. Ceci permet de faire une comparaison entre la solubilité des contaminants qui reflète la spéciation chimique des éléments et les conditions de la solution lixiviante (par exemple le pH).

Par contre, pour estimer la disponibilité, la transformation des concentrations mesurées en taux de relargage, c'est-à-dire la transformation des mg/L en mg/kg, est nécessaire.

En résumé, les résultats présentés en mg/L permettent de visualiser le contrôle de la solubilité alors que les résultats en mg/kg celui de la disponibilité [SLO, 96].

On a choisi de comparer ce relargage à la composition initiale pour voir la fraction potentiellement lixiviable ; les résultats seront donc exprimés en mg/kg.

La teneur initiale de chaque élément est représentée par un trait épais continu noir sur les différents graphiques dans le tableau B-IV-1.



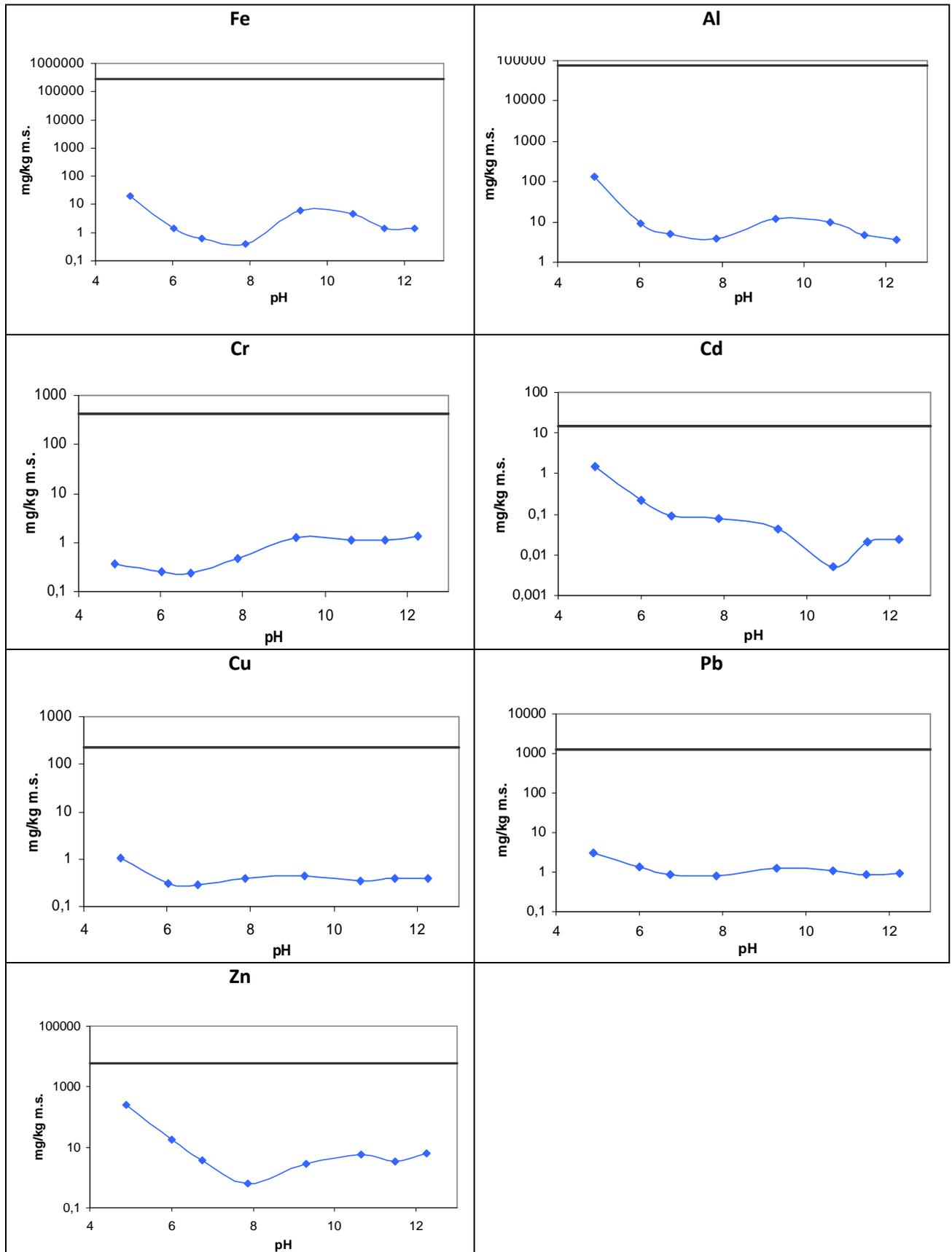


Tableau B-IV- 1 : Relargage des différents éléments en fonction du pH

### 2.2.2.1. Alcalins et alcalino-terreux

#### ➤ Calcium et magnésium

Généralement, pour ces deux espèces, les quantités relarguées augmentent avec la diminution du pH.

Pour le magnésium, on observe une augmentation du relargage avec la diminution du pH très marquée entre le pH naturel et le pH 9 puis en deçà, il continue d'augmenter mais moins rapidement.

Pour le calcium, cette élévation est à peine décelable pour des pHs très basiques. L'échelle logarithmique a tendance de surcroît à « écraser » cette variation. Elle correspond à la consommation de la portlandite que l'on avait effectivement déjà détectée sur la courbe de CNAB pour des pHs inférieurs à 12. Sur le reste de la gamme de pH, l'augmentation du relargage est moins sensible.

Pour ce qui est des quantités maximales relarguées sur la gamme de pH balayée, on peut voir que pour le Ca, il est voisin de 8 % et pour le Mg de 19 % par rapport à la teneur initiale.

#### ➤ Potassium et sodium

Les courbes pour ces deux éléments sont identiques au niveau de l'allure et de l'ordre de grandeur des quantités relarguées. D'après la figure B-IV-6, on voit que la solubilisation du potassium et du sodium est relativement indépendante du pH, ces espèces peuvent donc être considérées comme insensibles au contexte chimique imposé. Cependant, nos résultats expérimentaux montrent tout de même une légère augmentation lorsque le pH diminue, notamment pour des valeurs de pH très faibles. On peut donc supposer qu'une partie de ces éléments est liée à des espèces très peu solubles en milieu basique et que cette augmentation de solubilisation peut aussi être corrélée avec l'intensité de dégradation du matériau [FAN, 03]. Leurs solubilisation plus importante en milieu acide est imputable à la dissolution partielle de la matrice liée à la quantité d'acide ajoutée.

Par comparaison au contenu total, 1,2 % correspond à la quantité maximale disponible à la lixiviation pour K et 1,3 % pour Na.

### 2.2.2.2. Métaux

#### ➤ Les métaux majoritaires : Fe et Al

Le comportement suivi par Fe et Al lors de nos essais est conforme à la théorie présentée sur la figure B-IV-6. De plus, les quantités relarguées sont assez proches.

Le maximum lixiviable est négligeable : par calcul, on obtient 0,007 % du contenu total pour Fe et 0,2 % pour Al. On remarque donc que le relargage du fer est quasiment nul par rapport à la quantité contenue dans le sédiment PC, qui était très importante (cf chapitre B-II).

L'augmentation du relargage pour des pHs très acides pour le fer est certainement à relier avec la consommation des carbonates. En effet, dans les chapitres précédents (B-II et B-III), on a mis en évidence la présence de sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ). La courbe de neutralisation a permis de montrer que la consommation des carbonates débutait vers des pHs 6-7. Ceci correspond au début de l'augmentation du relargage du fer. Ainsi, la mise en solution des carbonates par attaque acide pourrait expliquer cette élévation du taux de relargage dans cette gamme de pH.

➤ Les métaux minoritaires : Cd, Cr, Cu, Pb, Zn

✖ Cr

Le chrome suit également le comportement prévu sur la figure B-IV-6. Il s'agit d'un élément qui demande toujours beaucoup d'attention dans le cas de matériaux cimentaires car son maximum de relargage est atteint pour des pHs très basiques correspondant à la matrice environnante. Il atteint son maximum de solubilité pour des pHs supérieurs à 9 et que l'on peut estimer à 0,3% du contenu initial en chrome. Même s'il s'agit d'un élément à surveiller particulièrement, il est peu disponible à la lixiviation quel que soit le pH, par rapport au contenu total.

✖ Cd, Cu, Pb, Zn

Le relargage de tous ces éléments en fonction du pH est conforme au comportement prévu sur la figure B-IV-6. Leur disponibilité maximale est atteinte avec des pHs très acides.

Pour un pH de 4,5, le relargage (qui est donc maximal) est de :

- 10,5 % pour Cd ;
- 0,4 % pour Cu ;
- 0,1 % pour Pb ;
- 4,2 % pour Zn.

Pour des pHs très basiques correspondant à une matrice cimentaire dans laquelle va se trouver le sédiment PC, la disponibilité est de :

- 0,2 % pour Cd ;
- 0,1 % pour Cu ;
- 0,0 % pour Pb ;
- 0,0 % pour Zn.

Le relargage de ces éléments peut donc être non négligeable dans certaines conditions. Cela montre l'importance de connaître la valeur de pH de l'environnement dans lequel va se trouver le déchet traité.

Dans la zone de pH correspondant au futur environnement du sédiment PC, c'est-à-dire pour des pHs très basiques, tous ces éléments sont donc peu disponibles à la lixiviation. Il faudra accorder une attention particulière à leur relargage dans le cas d'un changement significatif de l'environnement du déchet.

On rappelle qu'on ne regarde ici que l'aspect de la *disponibilité* en fonction du pH et vis-à-vis du contenu total. Il faudra veiller également que les valeurs détectées ne dépassent pas certains seuils de sécurité (comparaison avec des seuils réglementaires).

2.2.2.3. Anions

Le relargage des sulfates et des phosphates a également été étudié en fonction du pH.

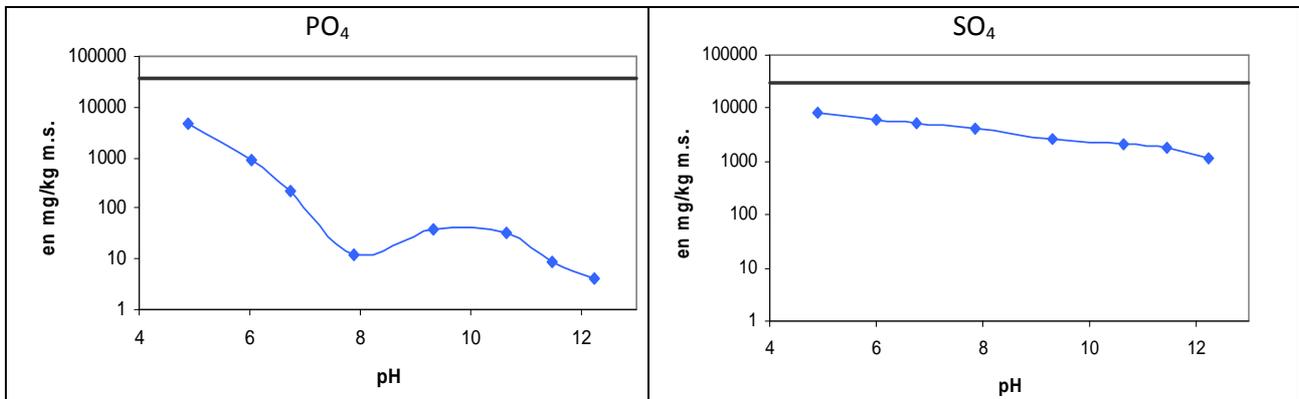


Tableau B-IV- 2 : Relargage des anions en fonction du pH

On ne retrouve pas la tendance proposée sur la figure B-IV-6. Cependant, les tendances suivies par ces anions ont également été retrouvées dans d'autres études ([REN, 06], [KAI, 04], [PIA et al., 05], [SLO, 02]).

La modélisation géochimique (à l'aide de logiciels de type MINTEQA2 par exemple) est souvent nécessaire pour comprendre les phénomènes et les paramètres qui contrôlent le relargage.

Dans le cas des sulfates, la présence d'anhydrite entraîne un relargage ayant cette allure [SLO, 02] ; ce relargage confirme ainsi la composition minéralogique proposée dans le chapitre B-II. L'allure de cet anion rejoint d'ailleurs celle du calcium ; en effet, dans la gamme de pH 4-11, le calcium est contrôlé par l'anhydrite, alors qu'au-delà, il est contrôlé par la portlandite.

Pour les phosphates, pour des pHs relativement basiques, la courbe de relargage semble similaire à celle du fer et de l'aluminium mais aussi à celle du zinc et du plomb, avec l'atteinte d'un minimum de relargage pour un pH de 8. Cela montre que ces espèces sont liées dans cette gamme de pH et seule la modélisation géochimique permettrait de déterminer la spéciation chimique des composés.

Une étude au BRGM [PIA et al., 05] a également mesuré le relargage de toutes ces espèces en fonction du pH sur un autre sédiment ayant également subi le traitement Novosol®. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau B-IV-3 .

La zone rayée montre la gamme de valeur balayée par nos résultats.

On peut voir que les comportements sont les mêmes, l'allure des courbes est tout à fait similaire. Mêmes les ordres de grandeur sont très voisins, mis à part peut-être pour K et Na où leur relargage est un peu plus élevé.

Cela montre que, même si le sédiment a une origine différente, le comportement est identique dans les différentes zones de pH étudiées. Certains éléments présentent des quantités lixiviées légèrement différentes mais au final, l'allure des courbes reste bien la même, comme le proposait [SLO et al., 04].

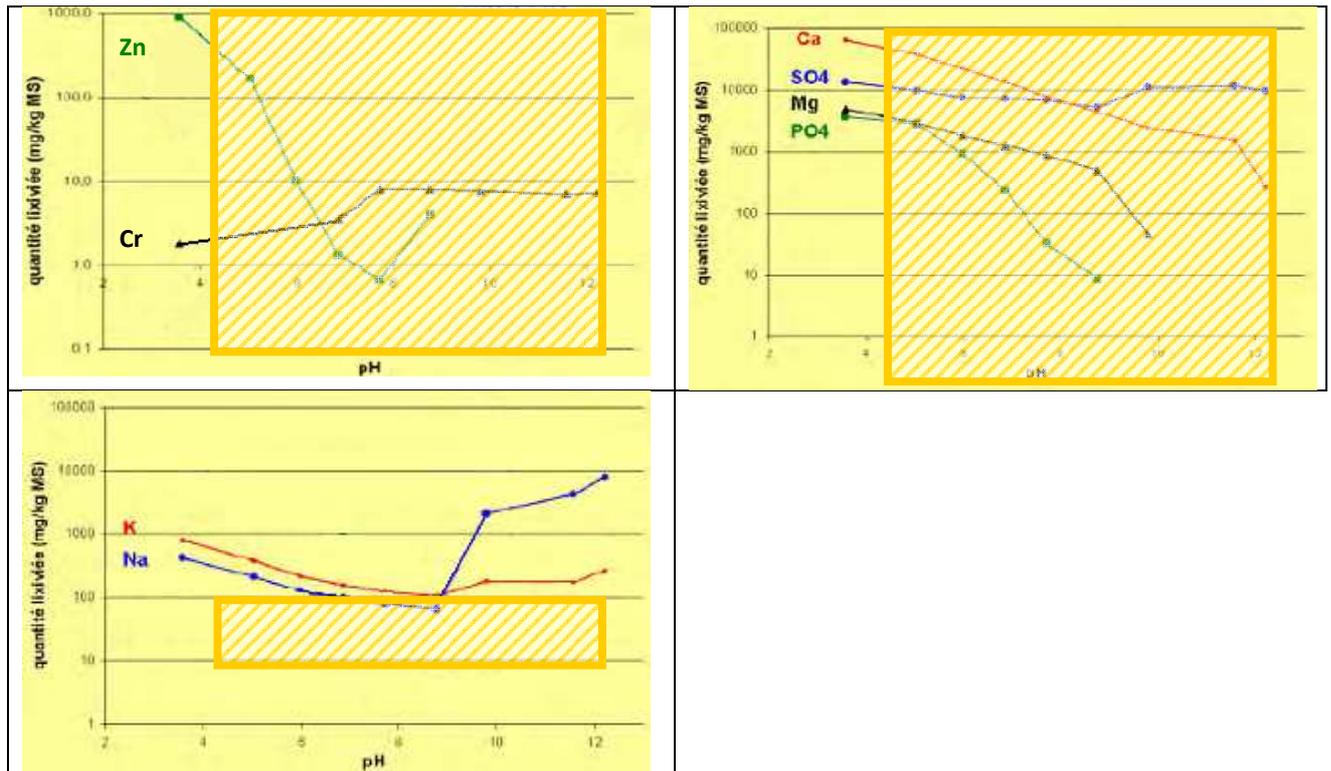


Tableau B-IV- 3 : Résultats de relargage des espèces en fonction du pH lors du test de dépendance au pH [PIA et al., 05]

### 3. Toxicity Characteristic Leaching Procedure

Le TCLP est le second test de lixiviation qui a été choisi pour mettre en place notre démarche d'évaluation environnementale. Nous avons donc soumis le sédiment PC à ce test. En outre, pour voir également les effets du traitement Novosol® sur le sédiment, il nous a paru utile de réaliser également le TCLP sur le sédiment à d'autres stades du traitement. Ne disposant pas du sédiment brut, nous avons réalisé le TCLP sur le sédiment uniquement phosphaté. Cela permettra de voir au moins l'effet de la calcination sur le relargage.

#### 3.1. Méthode

Avant de lancer le test TCLP proprement dit, il faut choisir la solution d'extraction en fonction de l'alcalinité de la matrice. Dans le cas des deux sédiments, la solution à utiliser est de l'acide acétique préparé en mélangeant 5,7 mL d'acide acétique glacial dans un litre d'eau déminéralisée. L'obtention d'un pH de 2,88 +/- 0,05 est vérifiée.

Le test est ensuite réalisé sur matériau broyé dont la dimension du plus gros granulat est inférieure à 9,5 mm, dans une bouteille en PVC de dimension  $\Phi = 10$  cm et h = 20 cm. La quantité de matériau pesée est de 75 g. La quantité de solution d'acide acétique ajoutée est telle que le rapport eau/solide sec est égal à 20. L'ensemble est agité 18 heures sur un agitateur rotatif. A la fin de l'expérience, la solution est filtrée sur filtre lent ( $\Phi = 45 \mu\text{m}$ ), le pH est mesuré et la solution est analysée.

Les essais ont été réalisés sur 2 prises d'essais avec 2 prélèvements par échantillon.

### 3.2. Résultats

Le pH des solutions est de 4,7 ( $\pm 0,0$ ) pour le sédiment P et de 4,8 ( $\pm 0,1$ ) pour le sédiment PC.

Les résultats obtenus pour le TCLP sur sédiment phosphaté et sédiment phosphaté calciné sont présentés dans le tableau B-IV-4 pour tous les éléments dosés, en ppm.

	<i>Sédiment P</i>		<i>Sédiment PC</i>	
	en ppm	<i>écart-type</i>	en ppm	<i>écart-type</i>
<b>Al</b>	11,8	0,4	217,5	10,7
<b>Ca</b>	22680,3	205,8	26382,6	206,3
<b>Fe</b>	4,6	1,0	11,3	1,0
<b>K</b>	56,5	2,5	38,4	5,5
<b>Mg</b>	429,3	12,2	440,0	0,2
<b>Na</b>	84,2	0,8	57,5	1,3
<b>P</b>	1427,3	36,2	13,2	1,2
<b>As</b>	2,2	0,0	1,5	0,1
<b>Cd</b>	2,1	0,1	0,6	0,0
<b>Cr</b>	0,6	0,0	1,0	0,1
<b>Cu</b>	2,6	0,1	1,8	0,2
<b>Pb</b>	5,0	0,1	5,9	0,4
<b>Zn</b>	739,2	39,2	158,2	10,7
<b>Hg</b>	< 0,1	-	< 0,1	-
<b>Ni</b>	5,9	0,2	2,8	0,2

Tableau B-IV- 4 : Résultats du TCLP pour les sédiments P et PC

La mise en place du TCLP sur les deux sédiments permet de mettre en avant plusieurs points.

Tout d'abord, on peut remarquer que le relargage du phosphore est beaucoup plus important dans le cas du sédiment P que dans le cas du sédiment PC. En effet, il est plus de 100 fois supérieur dans le cas du sédiment P. Ceci avait été mis en évidence par d'autres travaux réalisés sur le traitement Novosol® [KRI, 05]. Il a été montré que la calcination permet de transformer la majorité du phosphore qui était sous forme non résiduelle en forme plus stable et donc moins disponible à la lixiviation. Kribi a également montré que la calcination entraînait une transformation d'une faible quantité d'aluminium résiduel, en forme plus soluble sous forme d'aluminium réductible, ce qui pourrait expliquer l'augmentation du relargage en aluminium pour le sédiment PC. Pour le calcium, la dégradation de la calcite en chaux sous l'effet de la température entraîne la formation de CaO, plus soluble, ce qui explique l'augmentation de la disponibilité du calcium pour le sédiment PC.

Pour ce qui est des mineurs, on peut remarquer que le relargage dans le sédiment P est toujours supérieur à celui du sédiment PC sauf pour le chrome et le plomb où le relargage est légèrement supérieur pour le sédiment PC. Pour le plomb, l'écart n'est pas vraiment significatif surtout si on tient compte de l'écart-type. En revanche, pour le chrome, le relargage a presque doublé. Ceci a déjà été mis en évidence dans d'autres études. L'oxydation du chrome lors de la calcination le fait passer de l'état (III) à (VI) qui est plus soluble [KRI, 05].

La réduction de la disponibilité la plus notable est celle concernant le zinc, qui est d'ailleurs le polluant majoritaire du sédiment étudié.

Globalement, la calcination présente un avantage non négligeable vis-à-vis de la stabilisation des différents éléments, mis à part pour le chrome.

### 3.3. METOX

Pour pouvoir situer et évaluer le potentiel polluant du sédiment PC, la comparaison des résultats obtenus avec des seuils aurait été nécessaire. Or, il n'existe pas actuellement de réglementation concernant la valorisation de tels produits.

Pour essayer de « classer » le sédiment traité grâce aux résultats obtenus par le TCLP, nous allons utiliser un critère mis au point par les Agences de l'eau, le METOX.

#### \* Qu'est-ce que le METOX ?

Abbréviation de MEtaux TOXiques, le METOX est un paramètre établi par les Agences de l'eau pour calculer les redevances sur la pollution toxique. Le suivi de cette pollution dans les milieux se fait essentiellement par des mesures de concentration en micropolluants. Parmi eux, on peut trouver les micropolluants minéraux, c'est-à-dire les métaux et métalloïdes. Les principaux recherchés dans le milieu et dans les rejets sont ***l'arsenic, le cadmium, le chrome, le cuivre, le mercure, le nickel, le plomb et le zinc***. Cette liste a été identifiée dans la circulaire n°90-55 du 18 mai 1990 comme représentant les « substances toxiques dont les rejets doivent être réduits entre 1985 et 1995 d'au moins 50% ».

Le suivi de la pollution toxique dans les rejets passe bien sûr par l'analyse des substances, 132 au total, identifiées comme dangereuses. Ce suivi permet également de calculer les redevances des Agences de l'Eau. Ces dernières perçoivent, entre autres, des redevances sur la pollution toxique. Les sommes ainsi perçues permettent l'attribution d'aide aux établissements pour faciliter le financement des investissements nécessaires pour lutter contre la pollution. Parmi les éléments retenus pour calculer les redevances pour la pollution toxique, on trouve notamment le paramètre METOX qui concernent les 7 métaux et 1 métalloïde cités précédemment. Il est calculé par la somme pondérée de ces métaux et métalloïdes affectés de coefficient de pondération dépendant de la toxicité de l'élément [AGE, 08].

La liste des coefficients relatifs à chaque élément est présentée dans le tableau ci-dessous :

<i>Hg</i>	<i>Cd</i>	<i>As</i>	<i>Pb</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Cr</i>	<i>Zn</i>
50	50	10	10	5	5	1	1

Tableau B-IV- 5 : Liste des coefficient utilisés pour le calcul du paramètre METOX [AGE, 08]

Il est important de noter que le METOX n'est pas un indicateur global de pollution et possède plusieurs limites. En effet, il ne prend pas en compte tous les polluants et néglige aussi les synergies ou les antagonismes pouvant exister entre les polluants ou avec d'autres substances. De plus, il ne tient compte ni de la spéciation ni de la biodisponibilité.

Ces raisons induisent qu'il faut être particulièrement prudent dans l'interprétation des résultats.

## Partie B : Carte d'identité du sédiment traité

Le but ici est simplement d'utiliser un critère existant et mis à disposition pour faire un premier tri des rejets et pour donner une vision globale d'une forme de pollution.

### \* Pourquoi utiliser le METOX ?

Dans le cadre de l'évaluation environnementale du sédiment traité, il faut s'assurer que son utilisation n'induit pas une mise en danger de l'environnement.

Dans l'hypothèse d'un scénario de stockage temporaire du sédiment traité avant son utilisation en sous-couche routière, le principal risque est le relargage potentiel des contaminants contenus dans le sédiment traité dans le milieu environnant ; il pourrait alors se transformer en source de pollution toxique. L'utilisation du METOX peut permettre ainsi d'estimer le potentiel polluant du sédiment traité puisqu'il tient compte de la toxicité de chaque élément. Il faut tout de même garder à l'esprit que l'on utilise les résultats du TCLP qui constitue une lixiviation agressive et qui ne reflète en aucun cas la réalité. Les résultats exprimés en METOX qui suivent sont donc certainement largement supérieurs à ceux qu'on obtiendrait dans le cas d'un simple stockage à l'air libre.

Le calcul du paramètre METOX est présenté dans le tableau B-IV-6 pour les deux sédiments en prenant en compte uniquement les huit éléments proposés.

En ppm	Résultats du TCLP		Coefficient METOX	Résultats du TCLP avec METOX	
	sédiment P	sédiment PC		sédiment P	sédiment PC
Hg	< 0,1	< 0,1	50	< 5,0	< 5,0
Cd	2,1	0,6	50	105,0	30
As	2,2	1,6	10	22,0	16
Pb	5,0	5,9	10	50,0	59
Ni	5,9	2,8	5	29,5	14
Cu	2,6	1,8	5	13,0	9
Cr	0,6	1,0	1	0,6	1,0
Zn	739,2	158,2	1	739,2	158,2
<b>TOTAL</b>	<b>757,7</b>	<b>172</b>	<b>TOTAL METOX</b>	<b>964,3</b>	<b>292,2</b>
<b>Rapport (Total P /Total PC)</b>	4,4		<b>Rapport METOX (Total P /Total PC)</b>	3,3	

Tableau B-IV- 6 : Résultats du TCLP pour le sédiment P et PC, uniquement pour les 8 éléments requis pour le calcul du METOX

Dans un premier temps, on peut voir que le total du relargage des huit éléments sans tenir compte du METOX pour le sédiment P est très largement supérieur, plus de quatre fois, à celui pour le sédiment PC. Cela montre que pour les éléments considérés pour le calcul du METOX, le sédiment qui n'a pas subi entièrement le traitement Novosol® apparaît comme étant bien plus polluant.

Dans un second temps, l'affectation des coefficients proposés pour le METOX aux différents éléments considérés ne change pas les conclusions tirées précédemment : le sédiment P reste le plus toxique des deux. Le relargage du sédiment P est trois fois plus important que celui du sédiment PC. L'intérêt de la calcination est donc avéré : elle permet de réduire nettement le relargage global des métaux lourds.

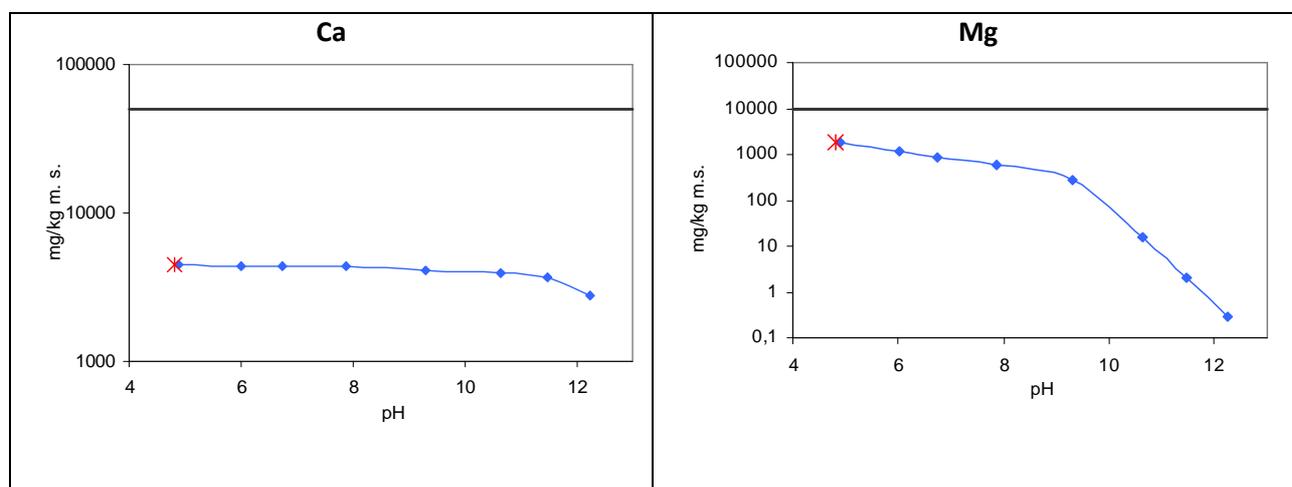
#### 4. Mise en relation des résultats obtenus par le « pH dependence test » et le « Toxicity Characteristic Leaching Procedure »

La hiérarchie dans les tests de lixiviation recommande de mettre en place en premier un test de caractérisation de base pour pouvoir comprendre les principaux mécanismes de relargage du déchet étudié, puis, dans un second temps, d'utiliser les tests de conformité en routine qui sont plus accessibles expérimentalement. Nous nous sommes basés sur cette hiérarchie pour proposer la méthode expérimentale au niveau environnemental (cf figure B-IV-1).

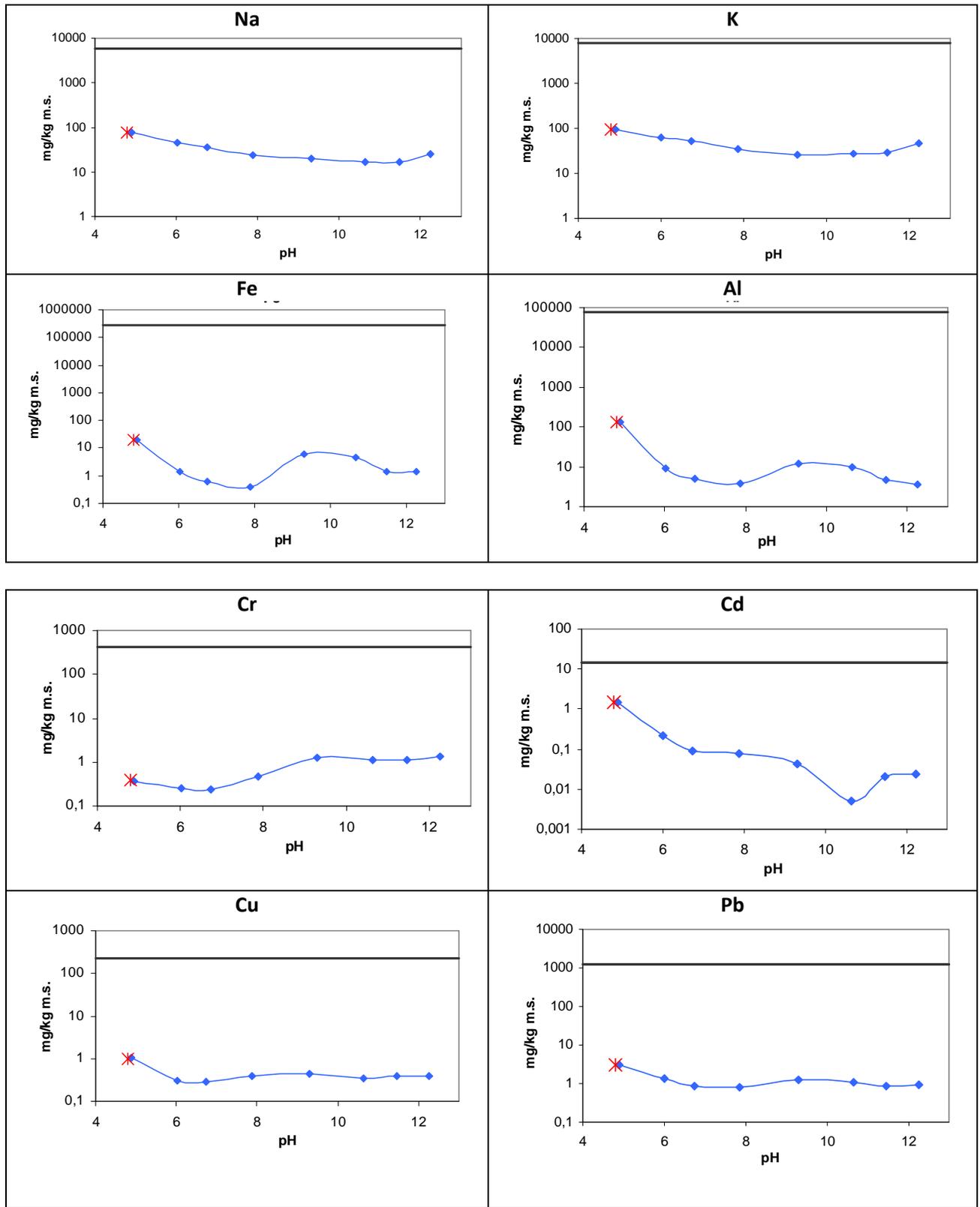
Tous les tests de lixiviation ne sont pas indépendants les uns des autres ; les conditions proposées pour leur protocole d'essai permettent souvent de croiser les résultats.

Dans notre cas, le sédiment PC a subi le test de dépendance au pH mais aussi le TCLP. Il est important de noter que le ratio L/S utilisé n'est pas identique entre les essais : un L/S de 10 pour le test de dépendance au pH et un de 20 pour le TCLP. Cependant, la présentation des résultats en terme de relargage (en mg/kg de matière sèche) et non pas en terme de concentration (mg/L) permet de s'affranchir de cette différence. Utiliser le mg/kg comme unité de relargage est nécessaire pour comparer les données issues de tests réalisés à différents L/S [SLO, 96]. Ensuite, pour le pH, on rappelle que celui des solutions du sédiment PC mélangé à l'acide acétique lors du TCLP était de 4,8 (cf § 3.2). Les courbes de relargage (en mg/kg) des différents éléments obtenues grâce au test de dépendance au pH sont rappelées dans le tableau B-IV-7 ; on y a également reporté les valeurs de relargage détectées lors du TCLP pour un pH de 4,8 (représentées par une étoile rouge).

La concordance des résultats des deux tests ne fait aucun doute quel que soit l'élément considéré. On peut donc retrouver les résultats du TCLP à partir de ceux du test de dépendance au pH. Cela justifie l'utilisation du TCLP en test de routine. L'intérêt du test de dépendance au pH est évident car il permet de retrouver de nombreux résultats issus d'autres tests de lixiviation ; c'est pourquoi il apparaît comme étant un test primordial pour la caractérisation environnementale. Cela montre également que choisir les essais en adéquation avec la hiérarchie proposée par le CEN TC 292 et les besoins de l'étude permet de réduire la quantité de tests à mettre en place tout en obtenant une connaissance approfondie du déchet.



Partie B : Carte d'identité du sédiment traité



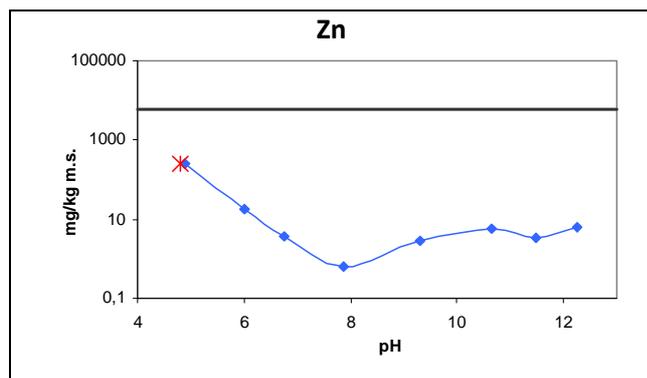


Tableau B-IV- 7 : Concordance entre le TCLP et le test de dépendance au pH

## 5. Comparaison avec les guides méthodologiques pour l'acceptabilité des matériaux alternatifs en techniques routières

On rappelle que les guides sont présentés dans la partie A.

### 5.1. Avec la version provisoire de 2009 [MEE et al.,09]

Sur le matériau alternatif, le guide proposait de mettre en place le test de percolation NF CEN/TS 14405 et de le comparer avec les seuils proposés. Ce test n'a pas été mis en place sur le sédiment traité, mais on peut estimer le résultat obtenu pour un L/S de 10 L/kg grâce au test de dépendance au pH. En effet, dans le point précédent, on a montré que les tests de lixiviation ne sont pas indépendants et que la plupart d'entre eux sont en relation étroite avec le test de dépendance au pH [SLO, 01]. Le test de percolation NF CEN/TS 14405 est un essai de caractérisation de base. Les matériaux à étudier sont placés dans des colonnes où ils sont soumis à une percolation par de l'eau déminéralisée. Les concentrations sont mesurées sur 7 fractions différentes jusqu'à l'obtention d'un L/S de 10 L/kg, cette valeur de L/S étant couramment choisie pour représenter la situation à long terme en pratique. Ainsi, les résultats obtenus pour un L/S de 10 L/kg peuvent être comparés avec ceux du test de dépendance au pH, qui est réalisé avec le même ratio. La présentation des résultats en cumulé pour le test de percolation (mg/kg cumulé) permet justement de faire cette comparaison. Le matériau testé impose son propre pH à la solution lixiviante ; la valeur obtenue pour le relargage par le test de dépendance au pH, au pH naturel, correspond donc à la valeur que l'on aurait obtenue grâce au test de percolation, en cumulé, pour un L/S de 10 L/kg [SLO et al., 04]. On peut donc comparer ces valeurs avec les valeurs seuils proposées par le guide.

*Remarque* : le guide propose des valeurs seuils pour la concentration de chaque percolat ainsi que pour le relargage total à un L/S de 10 L/kg. Compte tenu du fait que l'essai de percolation n'a pas été réellement réalisé mais que les données sont tirées du test de dépendance au pH, on ne pourra comparer les résultats qu'avec le relargage cumulé pour un L/S de 10 L/kg.

Tous les éléments proposés par le guide n'ont pas été étudiés ; seuls ceux en commun entre notre étude et le guide sont présentés.

	Estimation pour le sédiment PC (en mg/kg de matière sèche)	(tableau 1 de l'annexe 1)
		Valeur de relargage cumulé à L/S = 10 L/kg (essai de percolation NF CEN/TS 14405) (mg/kg de matière sèche)
Cd	0,02	0,16
Cr	1,4	2
Cu	0,4	50
Pb	<b>0,9</b>	0,5
Zn	6,4	50

*Remarque : les valeurs en gras et italique sont celles qui sont supérieures aux seuils proposés*

*Tableau B-IV- 8 : Relargage estimé du sédiment PC pour le test de percolation NF CEN/TS 14405 – comparaison avec les valeurs seuils proposées dans le guide*

On peut voir que, parmi les éléments mesurés, seul le plomb est supérieur au seuil limite ; même le chrome, qui pose souvent problème, est inférieur au seuil proposé. Lorsqu'une des valeurs est supérieure au seuil, l'évaluation de l'acceptabilité du matériau alternatif en technique routière nécessite la réalisation d'une étude complémentaire (disponible dans l'annexe 5 du guide), qui doit être basée sur les prescriptions de la norme méthodologique NF EN 12920+A1.

Le protocole proposait également de déterminer la composition chimique du matériau alternatif et en cas de traitement au liant hydraulique, de réaliser le test de dépendance au pH. Cela ne mène pas à la comparaison des résultats avec des seuils ; il s'agit juste d'obtenir des informations complémentaires. Cette démarche a également été mise en place dans notre étude. Cela montre que le choix des tests proposés pour la caractérisation environnementale est tout à fait justifié.

## **5.2. Avec la version provisoire de 2010 [SET,10]**

Le test à réaliser dans le niveau 1 est le test de lixiviation NF EN 12457-2. Ce test n'a pas été réalisé sur le sédiment traité. Cependant, plusieurs graphes présentant les résultats de différents tests de lixiviation sur un même matériau montrent la concordance entre les tests de caractérisation de base et de conformité [SLO, 03]. On a déjà montré que l'on pouvait déduire de l'essai de dépendance au pH les résultats du test de percolation NF CEN/TS 14405 (cf § 5.1.), ce dernier étant un test de caractérisation de base. Le test NF EN 12457-2 est un test de conformité qui se déroule avec de l'eau déminéralisée comme lixiviant et avec un L/S de 10 L/kg. Du moment que ces conditions sont remplies, les résultats du test de lixiviation NF EN 12457-2 concorderont avec le relargage cumulé du test de percolation à un L/S de 10 L/kg. Van der Sloot [SLO, 03] montre que les résultats des tests de dépendance au pH, de percolation NF CEN/TS 14405 et de lixiviation NF EN 12457-2 sont cohérents entre eux. Au pH naturel, sur le relargage issu du test de dépendance au pH, on peut retrouver le relargage pour un L/S de 10L/kg du test de percolation, puisque les conditions de pH et de L/S sont identiques. Ensuite, les tests de conformité sont montrés comme étant des tests plus rapides à mettre en place mais qui permettent tout de même de retrouver les résultats issus des essais de caractérisation de base. Ainsi, le relargage du test de lixiviation NF EN 12457-2 est identique à celui du test de percolation pour un L/S de 10L/kg, déjà extrapolé dans le paragraphe précédent des résultats du test de dépendance au pH.

Cette concordance des différents tests présente un réel intérêt ; tous les tests de lixiviation n'étant pas indépendants, on peut déduire du test de dépendance au pH les résultats qu'on aurait pu obtenir pour d'autres tests. On avait déjà montré (cf § 4.) que cette correspondance entre les tests est réelle, puisqu'on a pu retrouver les résultats du test du TCLP sur la courbe obtenue par le test de CNAB, avec une très bonne concordance.

Tous les éléments préconisés dans la norme n'ont pas été mesurés. Seuls ceux en commun avec ceux mesurés dans nos essais sont présentés. Le tableau B-IV-9 présente l'estimation des valeurs pour le sédiment PC qui aurait subi le test NF EN 12457-2 avec les valeurs seuils du guide.

	Estimation pour le sédiment PC (en mg/kg de matière sèche)	Valeurs seuils (tableau 2 de l'annexe 1)	Valeurs seuils (tableau 3 de l'annexe 1)
		Valeur à respecter par 100 % des échantillons (mg/kg de matière sèche)	Valeur à ne pas dépasser (mg/kg de matière sèche)
Cd	0,02	0,12	1
Cr	1,4	1,5	10
Cu	0,4	6	50
Pb	0,9	1,5	10
Zn	6,4	12	50

Tableau B-IV- 9 : Relargage estimé du sédiment PC pour le test NF EN 12457-2 – comparaison avec les valeurs seuils proposées dans le guide

**Remarque** : La norme présente aussi d'autres valeurs seuils que celles reportées ici, que 80 % ou 95 % des échantillons doivent vérifier. Pour pouvoir les utiliser, il aurait fallu faire ces essais sur un nombre d'échantillons beaucoup plus important ; c'est pourquoi seules les valeurs seuils « à respecter par 100% des échantillons » ainsi que les « valeurs limites à ne pas dépasser » sont comparées avec nos résultats.

Concernant les résultats obtenus pour le sédiment PC d'après le CNAB pour le test NF EN 12457-2, le relargage de tous les métaux mesurés dans notre étude est inférieur aux valeurs seuils proposées. Par rapport aux limites à respecter pour 100% des échantillons, l'écart est très important sauf pour le chrome. Cet élément posera certainement problème si l'on effectue ce test sur plus d'échantillons car la valeur seuil à respecter pour 80 % des échantillons est fixée à 0,5 mg/kg de matière sèche (cf tableau 2 de l'annexe 1), qui est très inférieure à la quantité mesurée. Ceci ne bloquerait pas le processus pour pouvoir valider la valorisation mais entraînerait uniquement le passage au niveau 2 de la méthodologie proposée.

Ce qui pourrait annihiler la possibilité de valorisation serait le dépassement des « valeurs seuils à ne pas dépasser ». Or les valeurs de relargage pour les éléments mesurés dans cette étude sont très faibles, comparées à ces valeurs limites. Ceci montre déjà que l'acceptabilité des sédiments ne semble pas compromise par ces seuils.

**Remarque** : La concordance de nos tests avec ceux du niveau 2 est également présentée, même si pour l'instant, nous ne sommes pas en mesure de dire si ce niveau devra être atteint. Nous n'avons présenté que les résultats pour certains éléments, qui n'impliquent pas le passage à ce niveau ;

cependant, beaucoup d'autres critères sont à respecter (autres éléments à analyser, échantillonnage plus important,...), c'est pourquoi nous continuons la comparaison avec nos tests.

Le test proposé au niveau 2 est le test de percolation NF CEN/TS 14405, qui n'a pas été réalisé, mais comme pour la version du guide précédente, on peut estimer les résultats à partir du test de dépendance au pH.

Les conclusions sont identiques car les seuils proposés pour ce test dans les deux guides sont identiques : le plomb dépasse la valeur limite proposée.

Dans le cas de dépassement d'une des valeurs seuils et « s'il s'agit d'un matériau alternatif ne pouvant être utilisé seul en tant que matériau routier », ce qui est le cas pour le sédiment PC, il faut passer à la caractérisation environnementale de niveau 4, c'est-à-dire l'étude spécifique (sans passer par la phase de niveau 3 avec la réalisation du plot expérimental).

La caractérisation environnementale de niveau 4 consiste à justifier l'acceptabilité en techniques routières des matériaux alternatifs et routiers sur la base d'une étude spécifique. Le choix des investigations à réaliser est laissé libre mais devra être mené selon les prescriptions de la norme méthodologique NF EN 12920+A1.

## SYNTHESE

### Principales caractéristiques environnementales du sédiment PC

- Faible capacité de neutralisation mais caractéristique non rédhibitoire vis-à-vis de la valorisation en matériaux cimentaires qui entraîne, au contraire, un contexte basique favorable.
- Pour des pHs très basiques,
  - le relargage des principaux métaux lourds est plus faible, mis à part pour le chrome ;
  - faible disponibilité des éléments en comparaison avec le contenu total.
- Intérêt avéré de la calcination.

## Conclusion – B

Cette partie concernant l'établissement de la « carte d'identité du sédiment traité » a permis de mettre à jour les **principales caractéristiques du sédiment traité Novosol®**. Plusieurs aspects ont été abordés.

-  Les propriétés physiques du sédiment traité ont révélé qu'il peut s'apparenter au sable, matériau que l'on souhaite en partie remplacer, mis à part un taux de fines relativement important. La friabilité des grains, leur forte hétérogénéité et la présence d'une porosité intergranulaire uniquement sont également des caractéristiques du sédiment étudié.
-  La caractérisation chimique/minéralogique a permis de connaître le taux de pollution du sédiment traité étudié et les polluants majoritaires. Les principaux minéraux ont pu également être identifiés. Connaître la composition du sédiment est primordial pour pouvoir par la suite comprendre comment il va réagir dans un environnement précis. On pourra alors prévoir son comportement, qui sera dicté par les réactions de chacun de ces composants.
-  Les analyses thermiques ont fourni de nombreuses informations concernant également la composition du sédiment : estimation du taux de carbonates, connaissance des températures de transformation des composés et présence de matière organique ou non. L'existence de cette dernière peut effectivement avoir des conséquences néfastes au niveau géotechnique. Ces méthodes d'analyse permettent donc de vérifier si l'étape B (calcination) du procédé Novosol® s'est bien déroulée et a bien détruit la totalité des matières organiques.
-  La dimension environnementale a également été étudiée. Cette étape est essentielle pour comprendre comment se comporte le déchet dans différents scénarii. Le sédiment traité est apparu comme ayant une faible capacité de neutralisation, caractéristique qui ne pose pas de problème dans le cas de sa valorisation dans une matrice cimentaire, comme cela sera le cas dans les matériaux routiers. L'utilisation du couplage test de caractérisation de base/test de conformité permet de prévoir également le relargage des polluants tout en optimisant le nombre de tests à réaliser. La concordance entre ces deux types de tests ainsi que l'aspect « multifonctionnel » du test de dépendance au pH ont été vérifiés et ont permis d'amorcer également un début de comparaison entre nos résultats et les seuils proposés par les guides méthodologiques récemment parus.

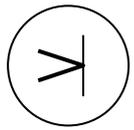
D'un point de vue de la « **fiche d'identité** », obtenir les données suivantes nous semble être essentiel :

- la **granulométrie**, qui est nécessaire par la suite pour la formulation des matériaux routiers et qui permet en même temps de connaître le **taux de fines** ;
- la **teneur en eau** ;
- la **masse volumique apparente**, pour estimer les coûts de transport ;
- la **composition minéralogique** par DRX, pour mettre en avant les minéraux présents ;
- le **taux de pollution** ;
- la présence ou non de **matière organique**, dont la détermination est possible notamment à l'aide des analyses thermiques ;
- le **relargage** à déterminer à l'aide du couplage test de caractérisation/test de conformité, avec l'utilisation notamment du test de dépendance au pH.

## Partie B : Carte d'identité du sédiment traité

---

Cette carte d'identité a permis d'aborder plusieurs aspects du sédiment PC et on peut considérer que les principales propriétés qui intéressent cette étude ont été mises à jour. Cela permet de connaître à la fois le sédiment PC lui-même mais aussi d'aider à la caractérisation des matériaux routiers dans lesquels il va être intégré, et qui fait l'objet de la partie suivante.



# **PARTIE C**

## **ÉTUDE DES MATERIAUX ROUTIERS**



## Introduction

*L'évaluation de l'acceptabilité d'un matériau alternatif dans un matériau routier nécessite de connaître toutes les propriétés du matériau alternatif en premier lieu (partie B), mais il faut également connaître les différentes caractéristiques des matériaux routiers dans lesquels il va être introduit. Effectivement, cette valorisation ne peut être acceptée que si l'introduction de ce matériau alternatif est justifiée et entraîne des propriétés adaptées à l'usage envisagé. Il ne s'agit pas de vouloir valoriser à tout prix le déchet traité ce qui transformerait alors les routes en décharge. Pour cela, une évaluation des matériaux routiers est nécessaire.*

*En premier lieu, assurer des performances mécaniques et géotechniques est la condition sine qua non pour envisager une valorisation. Si les matériaux routiers dans lesquels est introduit le matériau alternatif n'ont pas les caractéristiques nécessaires pour satisfaire aux conditions exigées pour la construction routière, la valorisation ne peut alors plus être retenue. En revanche, si son incorporation entraîne des effets bénéfiques vis-à-vis du comportement mécanique et géotechnique, alors la valorisation reste une option concevable.*

*Dans cette étude, nous avons réalisé des mélanges traités aux liants hydrauliques : des graves et des sables. Nous nous proposons d'aborder dans cette partie :*

- les caractéristiques des constituants (chapitre C-I) ;*
- la définition des compositions des matériaux routiers (chapitre C-II) ;*
- la classification des mélanges selon les performances mécaniques (chapitre C-III).*

*Cette démarche est similaire à celle proposée dans la norme relative à ces mélanges (NF EN 14227-1). Ces chapitres contiennent au minimum les points à aborder selon la norme.*

*Cependant, s'arrêter uniquement sur des critères mécaniques ne peut pas suffire à valider la valorisation d'un déchet. Il nous est apparu également indispensable de mettre en place une étude permettant d'évaluer les matériaux routiers sous un angle environnemental (chapitre C-IV). Comment une valorisation pourrait être envisagée, en se basant simplement sur des critères de performances mécaniques si la sécurité environnementale n'est pas, elle aussi, assurée ?*

*Il faut donc vérifier qu'il y a adéquation entre la composition, les caractéristiques mécaniques mais aussi environnementales et l'utilisation envisagée en couche d'assises.*



## Chapitre C-I

# Contexte d'étude et description des matériaux

*On rappelle que, dans cette étude, la valorisation des sédiments traités est envisagée dans les structures routières. Il s'agit en effet d'une filière qui utilise beaucoup de matériaux et en remplacer une partie par les sédiments traités permettrait de faire des économies à la fois face à l'épuisement des ressources naturelles mais aussi au niveau des frais qu'engendrerait la mise en décharge des millions de tonnes de sédiments pollués.*

*Les bases de la construction d'une chaussée sont présentées ici, ainsi que le choix des différents matériaux constitutifs des mélanges traités pour que ces derniers soient conformes et représentatifs des structures réelles. La caractérisation, selon différents aspects, de tous les composants utilisés a aussi été mise en place dans un souci de connaître chacun d'entre eux, pour pouvoir faire par la suite la part entre leur contribution et celle du matériau alternatif.*

### SOMMAIRE

---

<b>1. Rappels – constitution d'une chaussée .....</b>	<b>122</b>
1.1. Rôle des différentes couches de chaussée .....	122
1.2. Familles d'assise de chaussées.....	124
<b>2. Contexte d'étude.....</b>	<b>127</b>
2.1. Etat des connaissances .....	127
2.2. Description de tous les matériaux .....	128
<b>SYNTHESE.....</b>	<b>137</b>

---

## 1. Rappels – constitution d'une chaussée

Les chaussées sont constituées d'une superposition de couches, chacune ayant des caractéristiques distinctes pour remplir un rôle bien précis, en vue de résister aux agressions subies.

### 1.1. Rôle des différentes couches de chaussée

Globalement, dans une structure de chaussée, on distingue trois niveaux de couches principales :

- la plate-forme support de chaussée ;
- les couches d'assise ;
- les couches de surface.

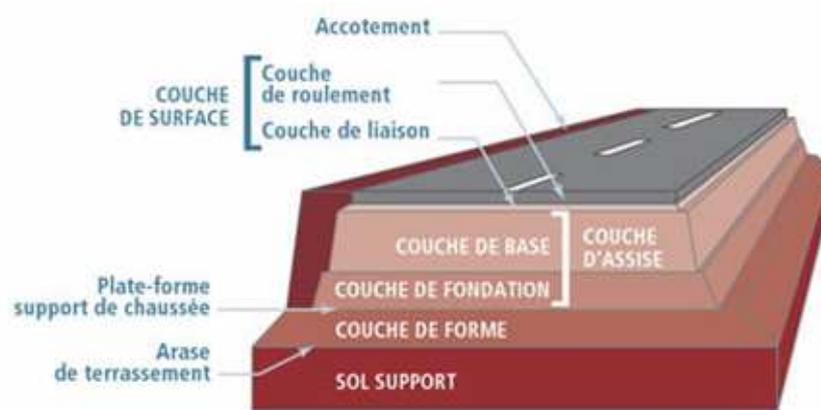


Figure C-I- 1 : Coupe-type d'une chaussée [PLA, 10]

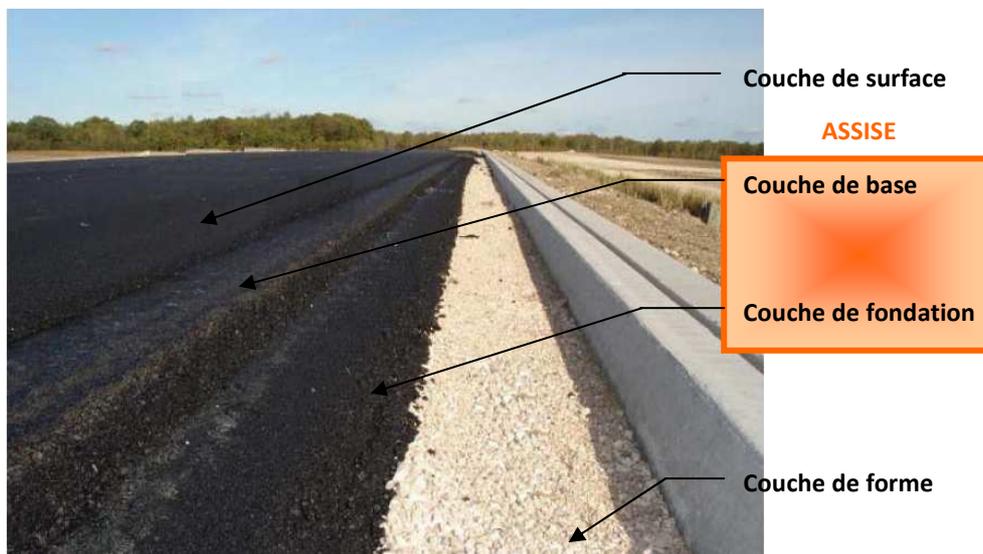


Figure C-I- 2 : Photo d'une coupe-type de chaussée

× **La plate-forme support de chaussée**

Les structures de chaussée reposent sur un ensemble dénommé « *plate-forme support de chaussée* », constituée d'un sol naturel terrassé éventuellement traité, surmontée en cas de besoin d'une *couche de forme*.

Bien qu'elle ne fasse pas partie intégrante de la chaussée proprement dite, elle contribue fortement à sa réalisation. Dans une structure routière, la couche de forme peut être inexistante si les matériaux constituant le remblai ou le sol en place ont les qualités requises. Si les propriétés du sol ne sont pas adaptées, on a alors recouru à des matériaux d'apport.

La couche de forme est donc souvent constituée avec le sol en place, un sol traité à la chaux ou au liant hydraulique ou des graves non traitées.

Son rôle est d'assurer la protection de la couche située en dessous d'elle, constituée par le *sol support* ainsi que son homogénéisation.

Le corps de chaussée proprement dit est constitué uniquement par les *couches d'assise* et la *couche de surface*.

× **Les couches d'assise**

Elles sont généralement constituées de deux couches : celle de base et celle de fondation. Le choix de la double couche se fait en fonction du trafic : s'il est important et que l'épaisseur à réaliser en une seule fois est trop conséquente (la limite technologique ne permettant pas de dépasser plus de 18 cm), alors l'assise comportera les deux couches. Généralement, celle de base est plus épaisse que la celle de fondation.

Lors de la construction de la chaussée, elles doivent être bien nivelées et constituer ainsi un support pour permettre provisoirement le trafic des engins. Une fois la chaussée construite, elles doivent assurer une résistance mécanique vis-à-vis des charges verticales dues au trafic routier et répartir les efforts. Elles sont souvent réalisées avec des matériaux traités aux liants hydrauliques (ciment, laitier, cendre volante) ou bitumineux.

× **La couche de surface**

Elle est souvent constituée d'une structure bicouche : la couche de roulement et de liaison.

- La **couche de roulement** est en contact direct avec les véhicules. Elle contribue à la résistance mécanique et assure l'adhérence. Elle constitue également la couche d'usure.
- La **couche de liaison**, dont l'apport structurel est secondaire, sert notamment, en cas de trafic important, à faciliter la reprise des efforts superficiels. Elle permet de faire la liaison entre la couche d'assise et de roulement et est souvent réalisée avec une émulsion de bitume.

D'après cette description, les couches d'assise apparaissent comme étant celles qui permettraient la valorisation d'une plus grande quantité de sédiments traités. En effet, la couche de forme utilise principalement les matériaux en place si possible ; la couche de surface ne permet pas non plus de placer beaucoup de sédiments traités. C'est pourquoi, dans cette étude, les sédiments

seront introduits en tant que **matériau de remplacement d'une partie du sable dans les couches d'assise.**

### 1.2. Familles d'assise de chaussées

On peut distinguer 6 grandes familles de chaussée, présentées sur la figure C-I-3 :

- les **chaussées souples** : les matériaux ne sont pas traités au liant ;
- les **chaussées semi-rigides épaisses** : les matériaux sont traités avec un liant hydraulique ;
- les **chaussées rigides** : elles sont réalisées en béton de ciment ;
- les **chaussées bitumineuses épaisses** : les matériaux sont traités au liant hydrocarboné (bitume) ;
- les **chaussées à structure mixte** : elles combinent une couche traitée au liant hydraulique et une couche au liant hydrocarboné ;
- les **chaussées à structure inverse** : elles combinent une couche traitée au liant hydraulique, une couche au liant hydrocarboné et une couche non traitée.

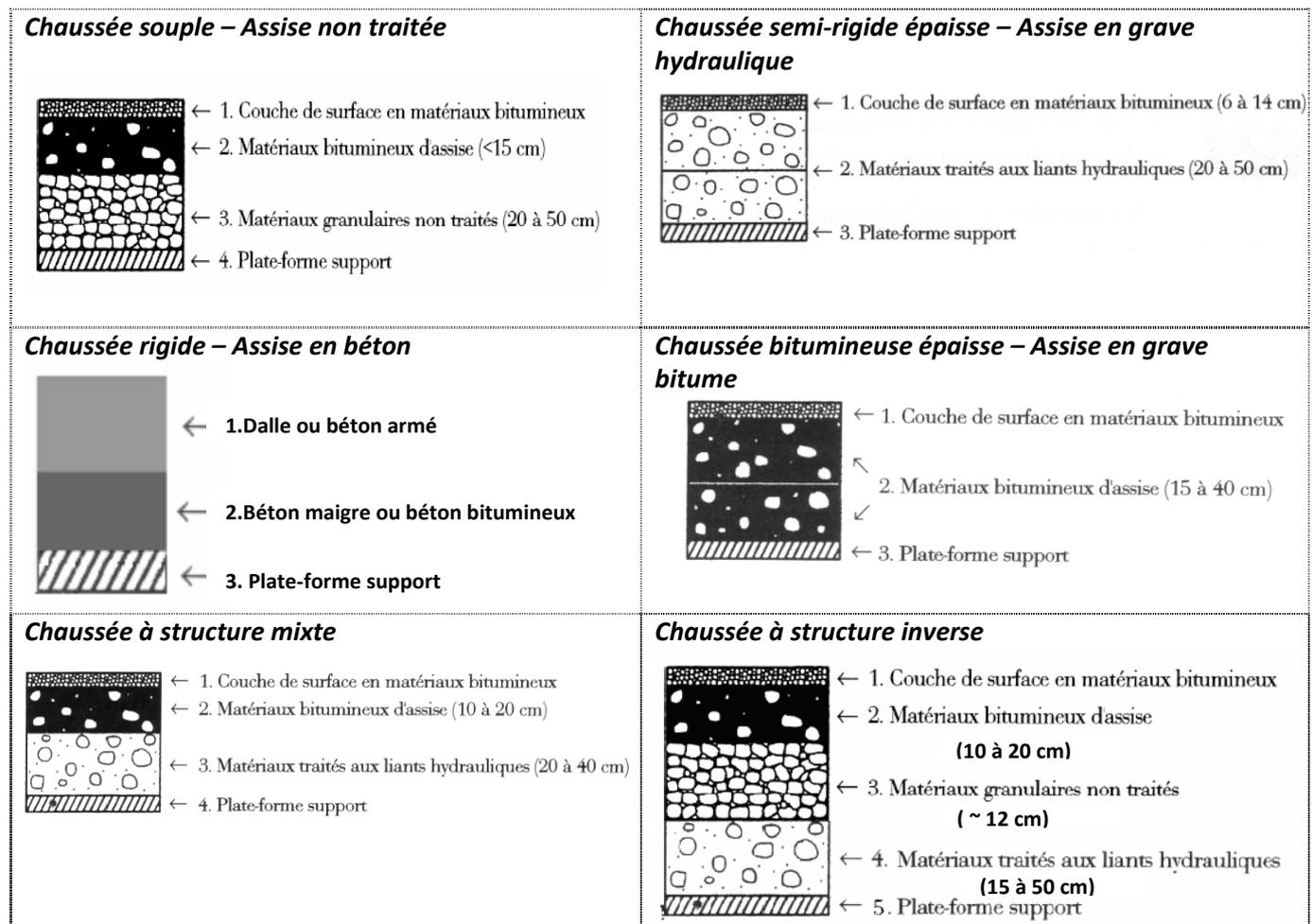


Figure C-I- 3 : Familles d'assises de chaussée [LCP et al., 94]

La répartition des charges sur le sol dépend du type d'assise : il peut y avoir concentration pour les chaussées souples jusqu'à diffusion pour les chaussées rigides.

Le choix du type de chaussée se fait principalement en fonction de l'usage futur. A titre d'exemple, les chaussées souples à assise non traitée se déforment verticalement de l'ordre de 1 à 3 mm alors que les chaussées rigides à assise traitée ne se déforment verticalement que de 0 à 0,5 mm. Dans les deux cas, lors du passage de la charge, le sol se déforme mais pour les chaussées rigides à assise traitée, la charge sur le sol est mieux répartie et les effets plus limités. Les chaussées souples sont donc plutôt adaptées aux routes peu circulées par les poids lourds contrairement aux chaussées rigides à assise traitée [LOR, 05].

Après avoir choisi la structure de la chaussée la plus adaptée à l'usage que l'on veut faire, le dimensionnement est basé sur le guide SETRA/LCPC [LCP et al., 94]. Il consiste à définir la nature et l'épaisseur des différentes couches, afin de s'assurer d'un fonctionnement optimal pendant toute la durée de service de l'ouvrage. L'ordre de grandeur de la durée de vie d'une chaussée souple est de 15 à 20 ans, celle d'une chaussée rigide de 20 à 30 ans [TRA, 10].

Nous allons nous intéresser plus particulièrement au cas des couches d'assise comportant des *matériaux traités au liant hydraulique*, qui est adapté dans le cas de sols peu ou pas argileux. On peut choisir entre des graves ou des sables traités. Les graves traitées sont utilisables dans tous les cas ; l'utilisation des sables traités se fait en fonction du trafic et des performances possibles [JEU et al., 91].

Le traitement au liant hydraulique est très répandu car on peut utiliser des matériaux de qualité médiocre, inutilisables dans le cas de réalisation de grave non traitée. En effet, le traitement au ciment permet de renforcer la structure du sol puisque l'hydratation et la prise du ciment créent un réseau de silicates. On peut également prévoir au préalable un traitement à la chaux ; il permet d'abaisser la plasticité et de rendre l'action du ciment plus efficace. Un tel traitement peut permettre d'obtenir des couches de forme très performantes et même des couches de fondation pour des chaussées à trafic modéré [BER, 01].

Les chaussées « semi-rigides » ou traitées au liant hydraulique, comme cela est présenté sur la figure C-I-3, sont constituées d'une couverture bitumineuse mince (moins de 15 cm), parfois réduite à un simple enduit superficiel, et d'une ou plusieurs couches de matériaux traités. L'épaisseur globale de la chaussée est comprise entre 30 et 60 cm.

Même si on peut employer des matériaux peu résistants ou peu performants, il faut tout de même assurer des performances mécaniques minimales.

Il est tout d'abord important de connaître les effets des contraintes extérieures que vont subir ces matériaux. Les principaux modes de dégradation d'une structure de chaussée sont présentés sur la figure C-I-4.

Il s'agit de la compression répétée pouvant induire de l'orniérage et de la traction répétée par flexion aux interfaces.

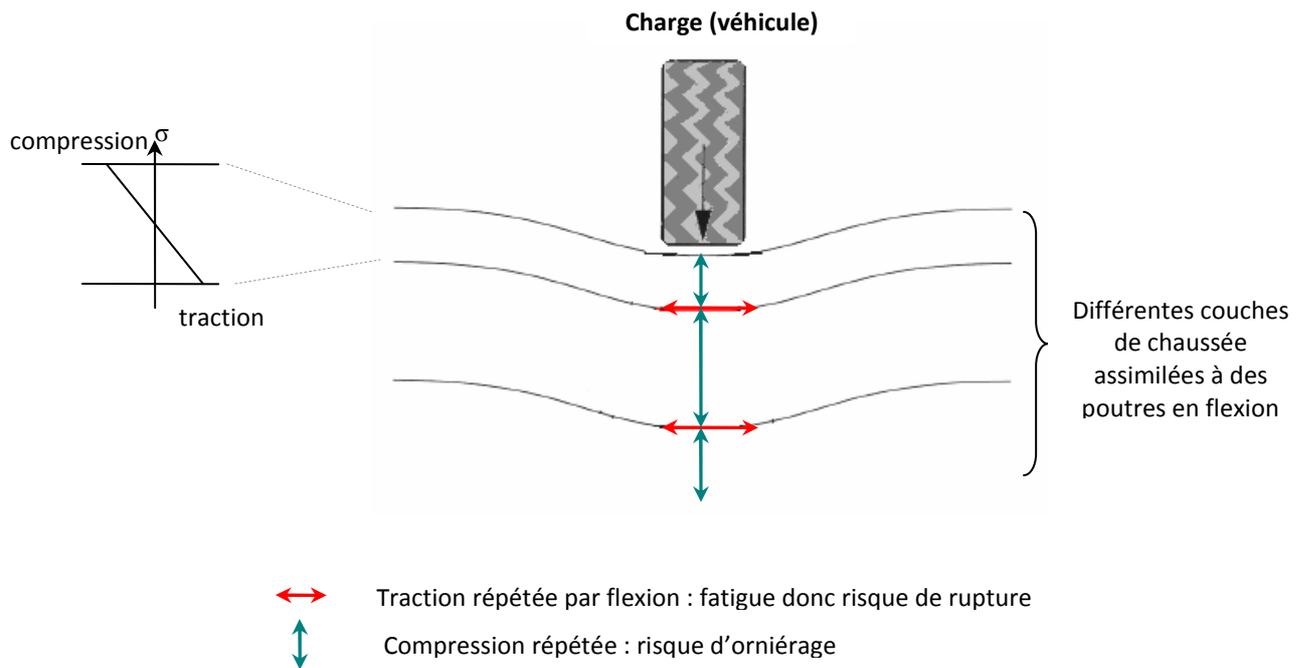


Figure C-I- 4 : Mécanisme de fonctionnement d'une chaussée et principaux modes de dégradation

La méthode de dimensionnement consiste à schématiser la route par un modèle dans lequel les matériaux sont représentés par leurs propriétés élastiques et à modéliser la charge provenant du trafic [BAU et al, 79]. Par un calcul de résistance des matériaux, on obtient pour cette charge des paramètres de déformations et de contraintes. Pour caractériser un matériau, on a donc besoin des éléments suivants :

- ses caractéristiques élastiques : module d'Young et coefficient de Poisson (fixé à 0,25 pour des graves traitées aux liants hydrauliques [LCP et al., 94]) ;
- ses propriétés limites, pour le mode de destruction envisagé.

La prise en compte du module permet de représenter le comportement réversible sous une charge dans la méthode de calcul pour le dimensionnement.

Les couches traitées étant très rigides, la contrainte verticale sur le sol support est très faible ; le critère de dimensionnement va alors porter sur la contrainte de traction par flexion à la base des couches traitées. Dans la pratique, l'essai de fatigue est un essai long et coûteux, c'est pourquoi le processus à suivre pour caractériser les matériaux d'un point de vue mécanique est de mesurer la résistance à la traction directe  $R_t$ . Cette simplification est possible car la résistance à la traction directe  $R_t$  est voisine de la moitié de la résistance à la flexion  $R_f$  et la résistance à  $10^6$  cycles est environ moitié de la résistance au premier chargement [JEU et al., 91].

Pour caractériser les matériaux et tenir compte des contraintes de traction par flexion auxquelles ils sont soumis, il faut donc enregistrer le couple E- $R_t$  (E est pris au tiers de la charge de rupture).

Les critères de dimensionnement pour des chaussées neuves d'assise traitée au liant hydraulique sont [LCP et al., 94] :

- rupture par fatigue à la base des couches liées :  
 $\sigma_t$  à base des couches  $< \sigma_{\text{admissible}}$  ;
- orniérage du support :  
 déformation verticale entre les couches et le sol support  $\epsilon_z < \epsilon_{z\text{admissible}}$ .

La méthode générale de dimensionnement est présentée en annexe.

On peut également noter que l'interface couche de surface - couche de base est une zone sensible car elle subit de fortes contraintes normales et de cisaillement horizontal.

## 2. Contexte d'étude

### 2.1. Etat des connaissances

Dans cette étude, deux types de matériaux traités aux liants hydrauliques ont été réalisés : des sables (STLH) et des graves (GTLH). Les sables traités appartiendront à la classe granulaire 0/2 et les graves traitées à celle 0/20. Les sédiments traités Novosol® vont être introduits en remplacement d'une partie du sable utilisé pour fabriquer ces matériaux traités. A titre de comparaison pour les futures analyses, des matériaux témoins qui ne comprendront pas de sédiment seront également réalisés.

D'autres travaux, que nous allons présenter ci-après, ont déjà porté sur l'incorporation de sédiments traités dans les couches d'assise de chaussée ; nous nous sommes basés sur ce « patrimoine » pour choisir les compositions. Il ne s'agit donc pas de réaliser une étude technologique mais d'utiliser les résultats existants afin de partir sur des compositions déjà optimisées. Dans ce chapitre, seul l'aspect qualitatif des compositions sera abordé ; l'aspect quantitatif fera l'objet du chapitre C-II.

Deux autres études sur l'incorporation de sédiments traités Novosol® dans les couches d'assise nous ont permis de choisir nos compositions : celle du projet DEMOROUTE [JAC, 05] et celle de Nguyen [NGU, 08], déjà présentées dans la partie A.

On rappelle que le projet DEMOROUTE a conduit à la construction d'un plot routier expérimental intégrant des sédiments Novosol® dans une couche d'assise construite avec un sable traité au liant hydraulique. Les différents composants sont le sédiment Novosol®, un sable calcaire de Void 0/6 et un liant routier Roc SG. Cette étude a été menée en collaboration avec Eurovia, qui a participé à la formulation des matériaux traités et qui a réalisé la construction de la planche d'essai. Ceci a permis de bénéficier du savoir-faire d'une entreprise routière concernant la mise au point des formulations et la réalisation sur chantier.

Nguyen [NGU, 08] a mis au point des formulations optimisées pour des sables et des graves traités de façon à pouvoir introduire le plus possible de sédiments traités dans les couches d'assise. En raison de la situation géographique différente de celle du projet DEMOROUTE, les composants utilisés ne sont pas les mêmes.

Pour les STLH, Nguyen [NGU, 08] a utilisé, outre le sédiment Novosol®, un sable siliceux de Garonne 0/4 et un liant routier ROLAC 425.

Pour les GTLH, des granulats siliceux alluvionnaires de Garonne ont été utilisés (sable 0/4, gravillons 4/10 et 10/20) ainsi que le liant routier ROLAC 425.

Pour cette étude, nous nous sommes basés sur les compositions précitées mais nous avons apporté quelques modifications concernant le choix des composants.

Pour le **liant**, nous avons préféré utiliser un liant hydraulique « classique », un CEM I 52,5R. L'avantage que présente ce liant vient de sa composition. Il contient au minimum 95% de clinker Portland, le reste correspondant à des constituants secondaires (fillers) ; contrairement aux CEM II ou aux liants routiers, aucun ajout n'y est présent. Ainsi, les interactions éventuelles entre les

différents composants sont réduites lors de l'utilisation d'un CEM I et cela nous permettra de pouvoir prétendre à une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels.

Pour les choix des **granulats**, il se fait en fonction de la classe granulaire désirée pour les MTLH. Pour les STLH, toujours dans le souci d'apporter le moins de « pollution » extérieure par la biais des autres composants que le sédiment, nous avons choisi d'utiliser un sable siliceux normalisé AFNOR disponible au laboratoire de classe granulaire 0/2. Pour appartenir à la même classe granulaire, le sédiment traité utilisé pour la confection des STLH sera le « sédiment PC 0/2 », présenté dans la partie B. Pour les GTLH, nous avons choisi de réaliser des GTLH 0/20. Les granulats utilisés sont des granulats de Garonne. La granulométrie du sédiment PC appartient à la classe 0/20 (cf chapitre B-I), il n'est donc pas nécessaire de le broyer.

On rappelle également que les compositions sont réalisées conformément aux normes mais qu'il ne s'agit pas de faire leur optimisation.

## **2.2. Description de tous les matériaux**

Avant de fabriquer les MTLH proprement dit, nous avons choisi de mettre en place une phase préliminaire de description qualitative de tous les composants utilisés dans cette étude selon différentes méthodes :

- granulométrique ;
- chimique/minéralogique ;
- thermique par ATG-DSC.

Ces différentes caractérisations ont été réalisées dans des buts bien précis.

La première citée s'avère nécessaire car elle intervient notamment dans le choix des compositions, pour respecter les normes concernant les MTLH. L'intérêt des deux autres est de pouvoir faire, par la suite, la part de la contribution du sédiment traité de celle des autres composants, notamment au niveau des polluants.

La norme NF EN 14227-1 ainsi que les normes de méthodologie d'étude (NF P 98-114-1 pour les graves traitées et NF P 98-114-2 pour les sables traités) préconisent également de vérifier certains aspects des constituants. Ainsi, cette étape préliminaire permet à la fois de répondre à des exigences normatives concernant la formulation des matériaux routiers et de constituer une « base de données » nécessaire pour la suite de l'étude.

### **2.2.1. Granulats**

#### *2.2.1.1. Caractérisation physique*

Les courbes granulométriques des différents granulats, demandées par les normes, sont présentées sur la figure C-I-5.

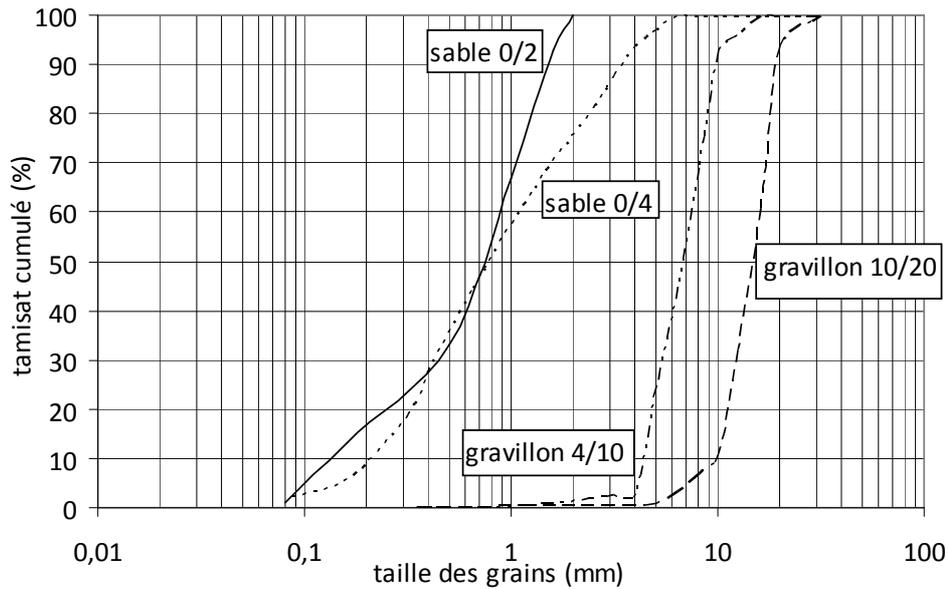


Figure C-I- 5 : Courbes granulométriques des granulats utilisés

\* Vérification pour les sables (norme NF EN 14227-1)

Il faut classer le sable selon sa granularité (tableau C-I-1).

Critères d'évaluation proposés dans la norme	<i>f</i>				
	63 $\mu$ m	0,25 mm	0,5 mm	2 mm	6,3 mm
Sable grossier (G)	$f < 25$		$< (100-f)/2$	$< 80$	$> 85$
Sable moyen (M)	$f < 25$	$< (100-f)/2$		$> 80$	$> 85$
Sable fin (F)	$f < 25$		$> 75$		$> 85$
<b>Sable normalisé 0/2</b>	0 ( $< 25$ )	20 ( $< 50$ )	35	100 ( $> 80$ )	100 ( $> 85$ )
<b>Sable 0/4</b>	0 ( $< 25$ )	15	37 ( $< 50$ )	75 ( $< 80$ )	100 ( $> 85$ )
<b>Sédiment PC 0/2</b>	40	63	75	100	100
<b>Sédiment PC</b>	16 ( $< 25$ )	40	48 ( $< 50$ )	73 ( $< 80$ )	98 ( $> 85$ )

Tableau C-I- 1 : Classement des sables et sédiments selon la norme NF EN 14427-1

Le sable normalisé 0/2 est un sable moyen, le sable 0/4 est un sable grossier.

On a également fait apparaître les deux sédiments car ils vont chacun remplacer en partie le sable dans les compositions de MTLH. On peut voir que le sédiment PC 0/2 intégré dans les STLH ne correspond pas aux critères puisque sa teneur en fines est trop importante. En revanche, le sédiment PC qui sera introduit dans les GTLH semble correspondre aux critères d'un sable grossier mais il faut

garder à l'esprit la grande variabilité des résultats due à la friabilité des grains. En effet, la valeur du passant à 63 µm peut varier entre 6 et 26% (cf figure B-I-2) !

Les gravillons utilisés sont les mêmes que ceux utilisés et caractérisés par Nguyen [NGU, 08]. Leur caractérisation n'a pas été refaite mais les principales caractéristiques des gravillons sont présentées dans le tableau C-I-2.

Catégorie usuelle (EN 13242)	G <sub>C</sub> 85-15
Coefficient micro-deval en présence d'eau M <sub>DE</sub> (NF EN 1097-1)	10
Coefficient Los Angeles LA (NF EN 1097-2)	18
Catégorie des gravillons pour chaussée (XP P 18-540)	B

Tableau C-I- 2 : Principales caractéristiques des gravillons utilisés ([NGU, 08], [DEL, 95])

### 2.2.1.2. Caractérisations chimique et minéralogique

La figure C-I-6 présente les diffractogrammes obtenus par DRX des différents granulats.

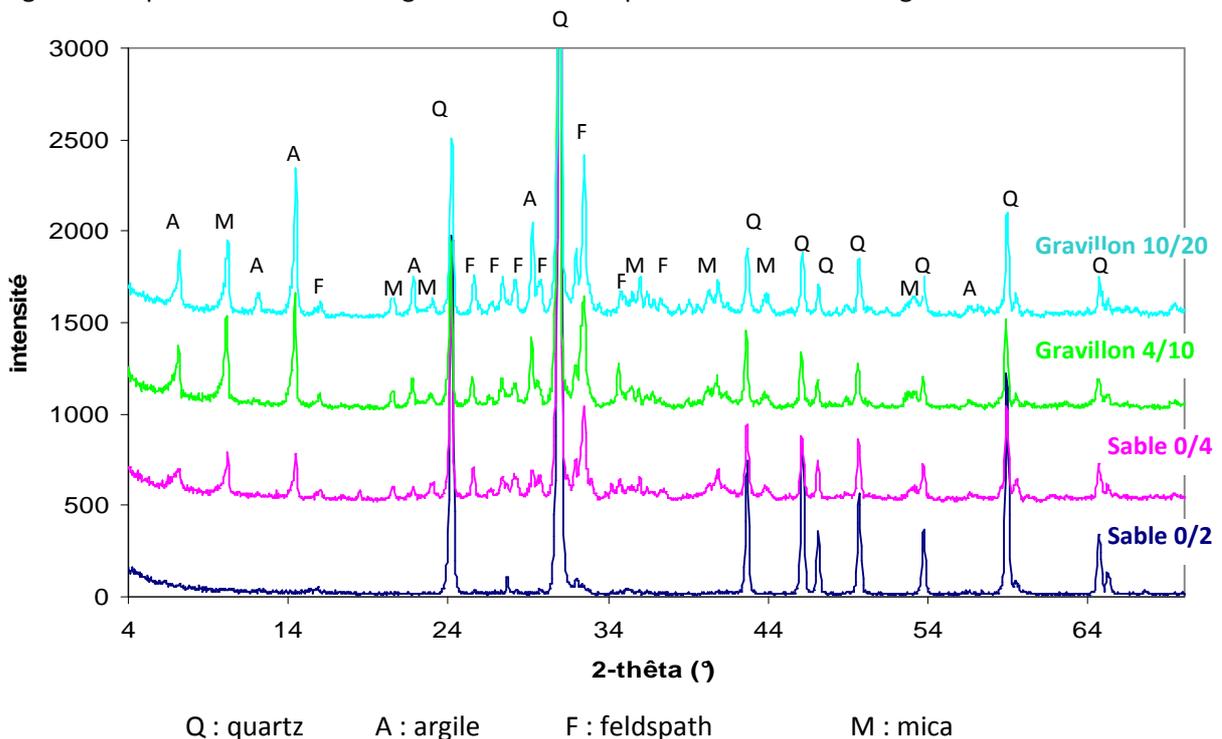


Figure C-I- 6 : Diffractogrammes des granulats utilisés pour la confection des MTLH

La différence entre les granulats non normalisés et normalisés est notable. Mis à part le quartz qui est bien sûr le composant largement majoritaire dans tous les granulats, dans le sable normalisé, on ne trouve que quelques traces de feldspaths. Dans les autres granulats, on trouve également des micas et de la chlorite.

Une composition chimique des différents granulats a également été réalisée par ICP-AES. On rappelle que la méthode de mise en solution à l'acide fluorhydrique ne permet pas le dosage de la silice (cf chapitre B-II). Bien que ce soit le composant majoritaire des granulats, nous avons préféré garder la même méthode de mise en solution que celle utilisée pour le sédiment traité, pour pouvoir comparer tous les résultats de composition chimique entre eux. Sur la figure C-I-7 apparaissent les résultats obtenus par ICP-AES ; à titre comparatif, ceux du sédiment PC y sont également reportés. Le tableau présentant les résultats numériques ainsi que l'écart-type est disponible en annexe.

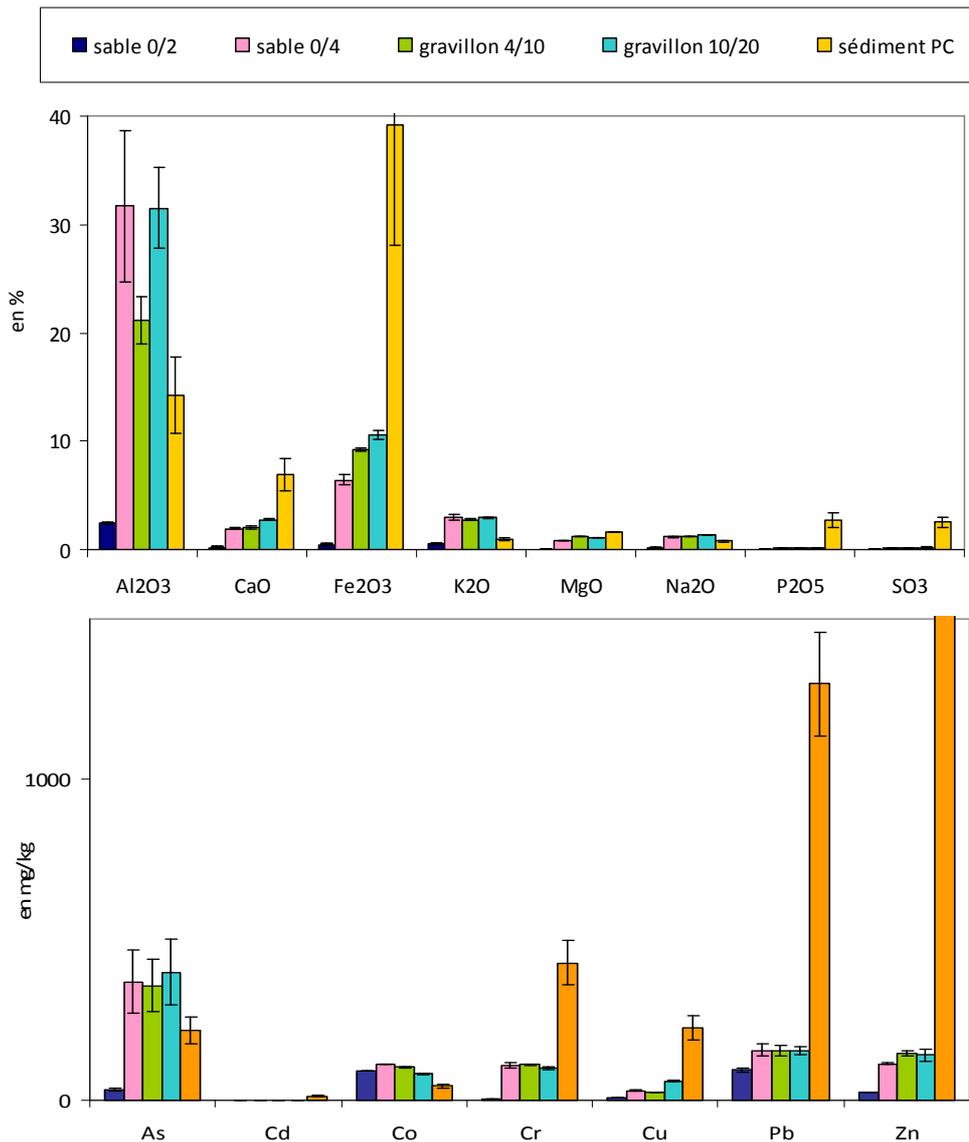


Figure C-I- 7 : Composition chimique des granulats

Sur le graphique des oxydes, la valeur pour l'oxyde de fer pour le sédiment PC étant très importante par rapport au contenu dans les granulats, on a volontairement dilaté l'échelle pour ne pas « écraser » les autres valeurs. De même pour le zinc sur le graphique des mineurs.

La principale information que l'on peut extraire de cette figure est le fait que le sédiment apparaît comme très pollué, notamment pour les polluants majoritairement présents comme le zinc,

le plomb, le chrome et le cuivre. Cependant, il est tout de même important de noter que pour d'autres polluants, tels que l'arsenic ou le cobalt, le sédiment PC n'est pas le plus pollué. Les granulats ont des teneurs plus importantes que le sédiment PC.

Cette étape de caractérisation préliminaire des composants se révèle donc très utile. Dans le cas de polluants tels que les métaux majoritairement présents, l'apport viendra essentiellement du sédiment PC ; cependant, dans le cas de l'arsenic ou du cobalt, il faudra nuancer le rôle polluant du sédiment traité.

#### *2.2.1.3. Caractérisation thermique*

Nous avons aussi caractérisé les granulats au niveau thermique en le passant à l'ATG-DSC. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure C-I-8.

La perte de masse progressive et la perturbation du flux viennent certainement du fait de la présence d'impuretés. En effet, on avait noté à la DRX que le sable normalisé était le granulat le plus « pur » et on peut voir que, sur la courbe de variation de masse, c'est lui qui enregistre la pseudo perte de masse la plus faible. La courbe DSC met en évidence un pic endothermique étroit vers 570°C. Il s'agit d'une inversion, le quartz  $\alpha$  se transformant en quartz  $\beta$ . Cette inversion est bien connue et a lieu en théorie à 573°C [MAC, 57]. Quand il est chauffé, le quartz subit des transformations internes et ces dernières impliquent des petites distorsions sans réarrangement ou cassure des liaisons. Ce phénomène est décrit comme étant très rapide et réversible.

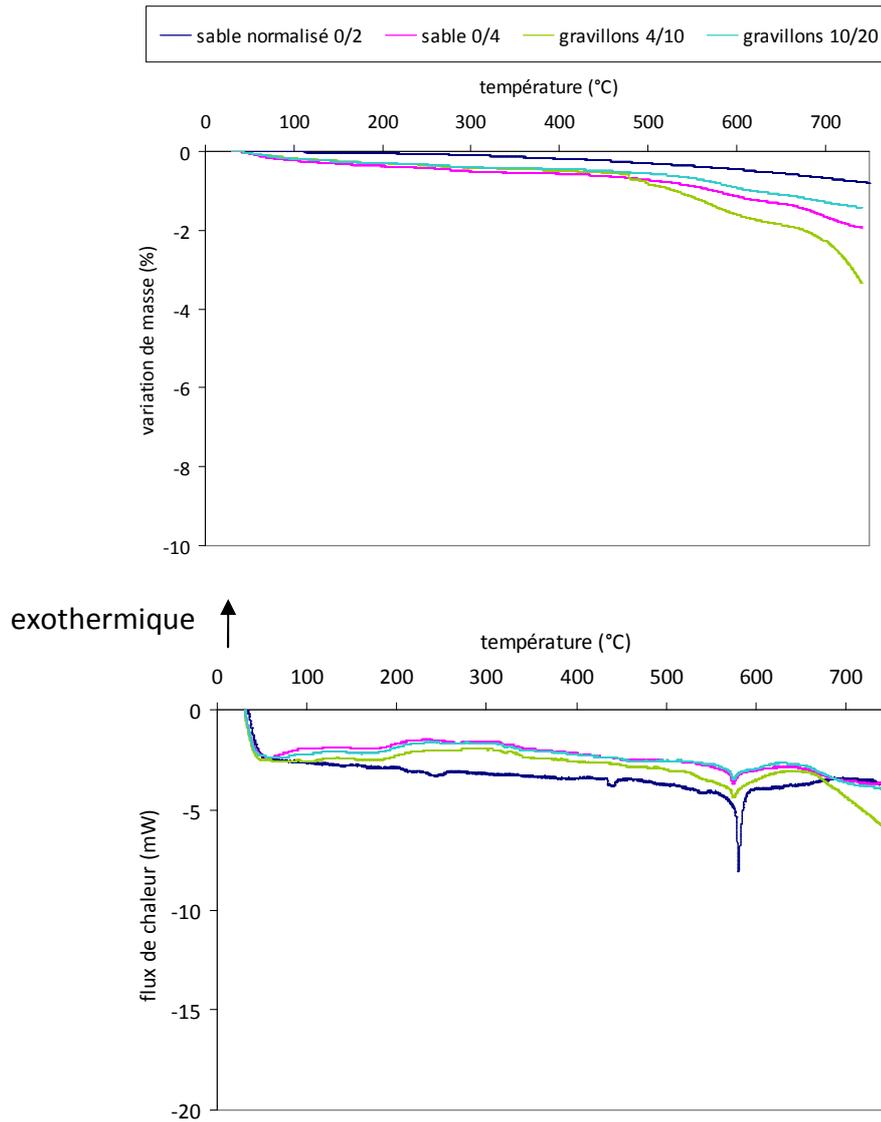


Figure C-I- 8 : Profil de la variation de masse (ATG) et du flux (DSC) des différents granulats en fonction de la température

## 2.2.2. Ciment

### 2.2.2.1. Caractérisation granulométrique

Le ciment a été caractérisé par granulométrie laser (figure C-I-9). Il s'agit bien d'une courbe granulométrique d'un matériau fin puisque le  $d_{\max}$  est inférieur à 100  $\mu\text{m}$ . Cela correspond à une courbe de ciment classique, le  $d_{\text{moyen}}$  (9  $\mu\text{m}$  ici) étant généralement inférieur à 20  $\mu\text{m}$ .

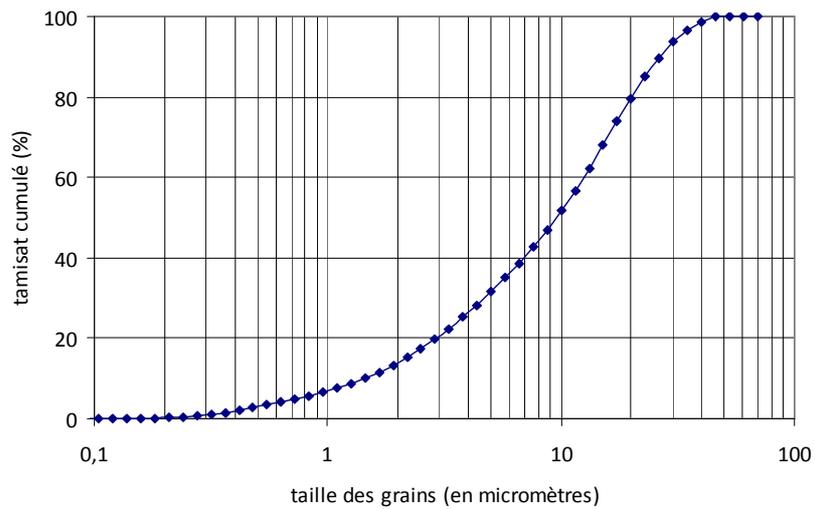


Figure C-I- 9 : Courbe granulométrique du CEM I 52,5R

### 2.2.2.2. Caractérisations chimique et minéralogique

La caractérisation minéralogique du ciment a également été réalisée (figure C-I-10). Cela permet également de s'assurer de l'état du ciment avant utilisation.

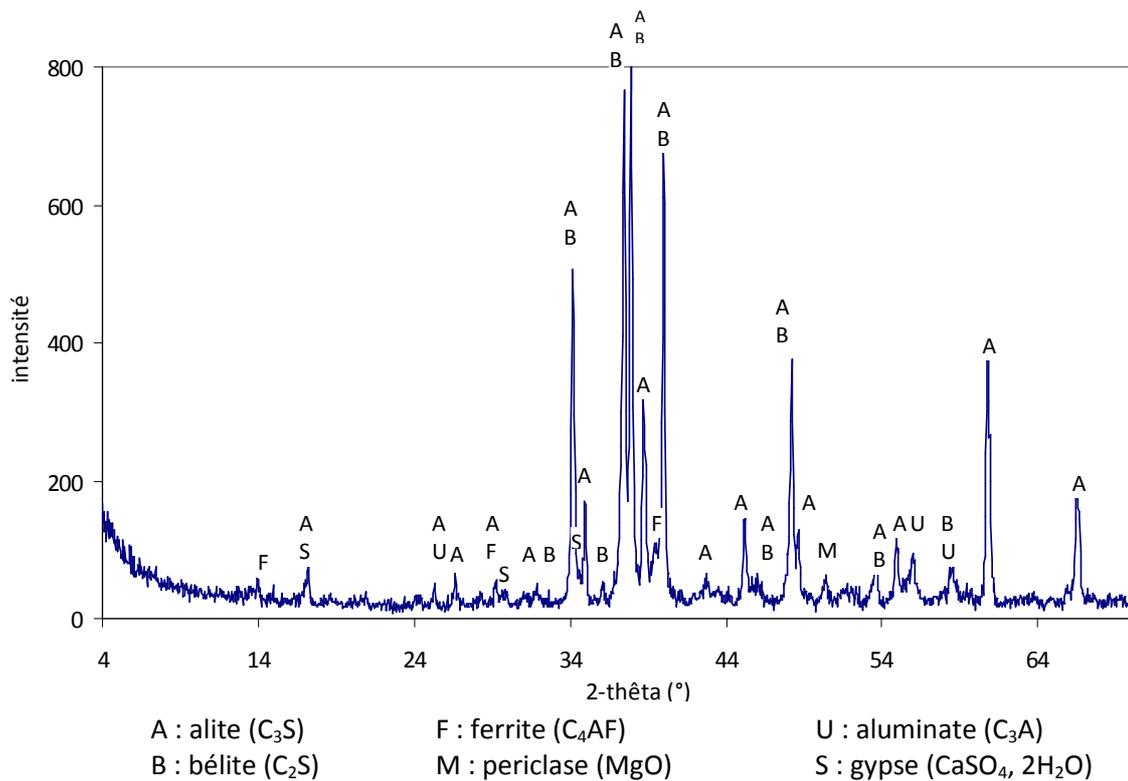


Figure C-I- 10 : Diffractogramme obtenu par DRX du CEM I 52,5R

**Remarque** : pour les principaux composants du ciment, on a utilisé la notation des cimentiers (C = CaO ; S =  $SiO_2$  ; A =  $Al_2O_3$  ; F =  $Fe_2O_3$ )

On remarque une forte présence de  $C_3S$ , ce qui est normal car c'est le constituant majoritaire de la plupart des clinkers. On trouve également du  $C_2S$  qui est un constituant assez abondant dans ce genre de matériau. On distingue également du  $C_4AF$  et du  $C_3A$  en moindre proportion : ils peuvent constituer jusqu'à 20% d'un clinker. Quant aux sulfates, leur présence est assez faible et il n'est pas aisé de déterminer sous quelle forme il se trouve. Nous avons donc indiqué ici le gypse. Voici les principaux constituants classiques d'un ciment. D'autres minéraux peuvent être présents mais sous forme de traces et il n'est donc pas évident de réussir à les distinguer à la DRX.

La composition par ICP-AES a également été réalisée.

	En % d'oxyde	<i>Ecart-type</i>		En mg/kg	<i>Ecart-type</i>
$Al_2O_3$	9,4	0,5	As	143,0	4,5
CaO	19,7	0,2	Cd	0,0	0,0
$Fe_2O_3$	3,7	0,1	Co	6,6	0,4
$K_2O$	0,8	0,0	Cr	104,5	1,2
MgO	1,0	0,0	Cu	46,6	24,3
$Na_2O$	0,1	0,0	Pb	126,3	3,2
$P_2O_5$	0,2	0,0	Zn	100,7	6,3
$SO_3$	3,5	0,0			

Tableau C-I- 3 : Composition chimique du CEM I 52,5 R

Le ciment contient également certains polluants puisque des valeurs en métaux lourds apparaissent mais les quantités sont tout de même inférieures à celles apportées par le sédiment PC.

### 2.2.2.3. Caractérisation thermique

L'ATG-DSC a également été utilisée pour caractériser le ciment.

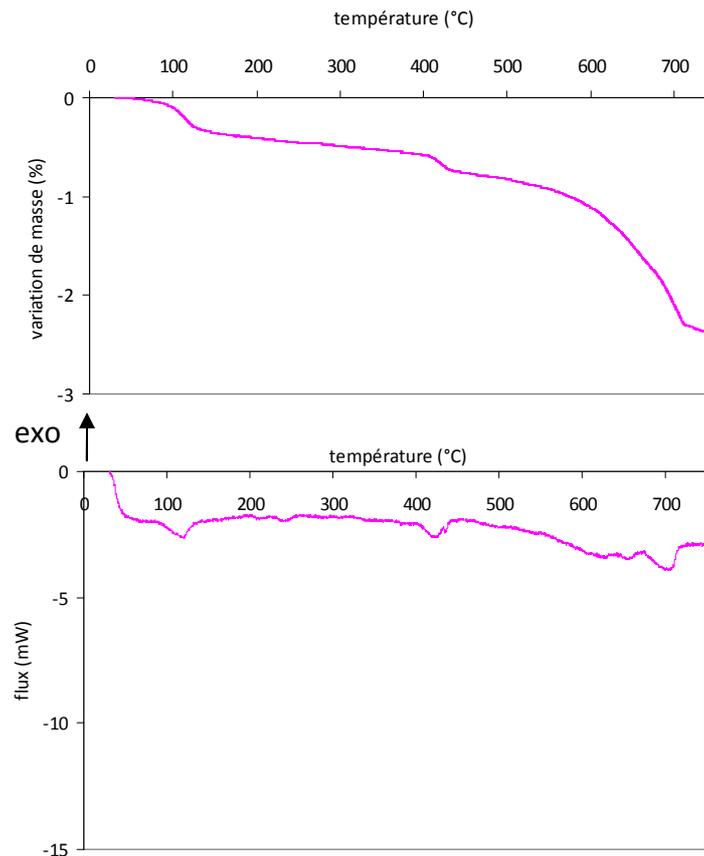


Figure C-I- 11 : Profil de la variation de masse (ATG) et du flux (DSC) du ciment en fonction de la température

On distingue trois phases majeures de décomposition de l'échantillon au cours de l'essai :

- **entre 80 et 150°C** : on observe une perte de masse de 0,4 % environ et un pic endothermique. Cela peut venir de la déshydratation de l'échantillon. En effet, bien qu'il ne contienne pas d'eau à l'origine, puisqu'il s'agit d'un ciment anhydre, il peut, malgré nos précautions (le ciment est enfermé dans un sac plastique), avoir été en contact avec un peu d'humidité. De plus, ce premier phénomène peut également être attribué à la décomposition du gypse. En effet, la déshydratation du gypse  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se fait en deux étapes dont une se déroule à partir de 130°C : il se transforme en hémihydrate en perdant  $3/2 \text{H}_2\text{O}$  [SET, 07].

Une déshydratation correspond bien à une perte de masse et la vaporisation de l'eau à un phénomène endothermique. Cela confirme les résultats trouvés à la DRX. Il est important de garder à l'esprit que cette perte de masse est très faible.

- **entre 400 et 450°C** : on peut observer une faible perte de masse de 0,3 % environ accompagnée d'un pic endothermique. [MOU, 04] attribue ce pic à un début d'hydratation du ciment au contact de l'air. Cependant, il a trouvé un pic « plus faible que le premier et à peine décelable sur la courbe DTG ». Dans notre cas, ce pic est aussi, voire plus important, que le premier. On sait que pour cet ordre de température, on peut avoir aussi la décomposition de la portlandite. En effet, elle aurait pu se former par hydratation de la chaux pure disponible dans le ciment.

- entre 550 et 700°C : une perte de masse (~ 1,2 %) et un pic endothermique sont visualisables. Ce phénomène est attribuable à la décomposition de la calcite. En effet, le ciment en contient, d'une part, par l'introduction de calcaire comme constituant secondaire lors du broyage du clinker et d'autre part, il a pu y avoir carbonatation de la chaux libre présente dans le ciment. Au voisinage de cette température, on assiste effectivement à la décarbonatation de la calcite selon la réaction :



*Remarque* : Nous avons vérifié s'il y avait de la calcite sur le diffractogramme DRX. Sa présence n'est pas évidente ; sa trop faible quantité n'a pas permis de la distinguer. Le ciment ne semble donc pas beaucoup carbonaté.

## SYNTHESE

- La valorisation en couches d'assise a été choisie car elle permet d'introduire de plus grandes quantités de sédiment traité
- Réalisation de matériaux traités au liant hydraulique CEM I
- Par rapport aux matériaux de base, le sédiment apparaît comme étant très pollué pour la majorité des polluants considérés, même si le taux de pollution de ces autres matériaux n'est pas toujours négligeable



## Chapitre C-II

# Formulation des matériaux routiers

*Les matériaux routiers choisis sont des mélanges traités au liant hydraulique. Plus précisément, nous allons confectionner des « mélanges granulaires traités au ciment », les spécifications étant décrites dans la partie 1 de la norme NF EN 14227. Ils y sont définis comme étant des « mélanges granulaires traités aux liants hydrauliques, contenant un granulats de granularité contrôlée et du ciment [...] malaxés en utilisant une technique qui conduit à un mélange homogène ». Par « mélanges granulaires », cela définit à la fois les sables et les graves traités ; ces deux mélanges seront réalisés dans cette étude. Pour chacun, nous avons réalisé une formulation « témoin » et une formulation avec le sédiment traité qui remplacera en partie le sable. L'objectif est d'obtenir des matériaux routiers conformes aux normes en vigueur tout en essayant d'y valoriser le maximum de sédiment traité.*

### Remarque : Evolution des normes

La norme NF EN 14227 a été publiée en février 2005 et remplace les normes françaises NF P 98-113 dans les cas des sables traités et NF P 98-116 dans le cas des graves traitées aux liants hydrauliques. Dans le cas d'utilisation de mélanges traités aux liants hydrauliques, il s'agit de la **NF EN 14227-1**, valable aussi bien pour les sables que pour les graves. Cette norme reprend la norme européenne EN 14227-1 proprement dite et comprend aussi un avant-propos national qui donne des recommandations pour l'application des normes en France. Dans cet avant-propos, il est précisé que les méthodologies d'étude en laboratoire à appliquer pour déterminer les caractéristiques de la formule de base sont celles des normes **NF P 98-114-1** dans le cas des graves et **NF P 98-114-2** pour les sables.

Nous nous sommes tenus à l'étude préconisée dans la norme européenne. Les anciennes normes préconisaient de mesurer l'Indice de Portance Immédiat (IPI) sur les mélanges avant prise. Dans la nouvelle norme européenne, cette condition n'apparaît pas. Elle est juste demandée dans l'application française pour des graves-ciment 0/10, mélanges non réalisés dans cette étude. L'IPI ne sera donc pas mesuré.

## **SOMMAIRE**

---

<b>1. Sables Traités aux Liants Hydrauliques (STLH) .....</b>	<b>141</b>
1.1 Détermination de la composition du squelette granulaire.....	141
1.2 Détermination de la teneur en eau.....	143
1.3 Fabrication des STLH .....	146
<b>2. Graves Traitées aux Liants Hydrauliques (GTLH) .....</b>	<b>147</b>
2.1. Détermination de la composition du squelette granulaire.....	147
2.2. Détermination de la teneur en eau.....	149
2.3. Fabrication des GTLH .....	150
<b>SYNTHESE.....</b>	<b>153</b>

---

## 1. Sables Traités aux Liants Hydrauliques (STLH)

### 1.1 Détermination de la composition du squelette granulaire

Tout d'abord, d'un point de vue normatif, les sables-ciment sont des « mélanges granulaires traités au ciment dont le  $D_{\max}$  est inférieur ou égal à 6,3 mm » d'après la norme NF EN 14227-1. Nous avons décidé de réaliser des sables 0/2 ;  $D_{\max}$  est donc égal à 2 mm et ces sables sont donc bien réglementés par cette norme.

Dans le chapitre précédent (C-I), nous avons expliqué les choix réalisés pour les différents composants des STLH. On rappelle que les STLH seront composés de sable siliceux normalisé 0/2, du sédiment PC 0/2 et de ciment CEM I 52,5R.

Pour l'aspect quantitatif, nous nous sommes basés sur les études du projet DEMOROUTE [JAC, 05] et de Nguyen [NGU, 08].

Nguyen a comparé plusieurs compositions notamment au niveau mécanique, afin d'optimiser les mélanges. Nous n'allons donc pas refaire une étude technologique mais utiliser ses résultats et partir sur les compositions optimisées. Bien sûr, ces compositions sont également basées sur les critères exigés par les normes en vigueur comme nous allons le vérifier.

Un taux d'introduction de 30% de sédiment est choisi, comme dans les deux études précédemment citées. En effet, cette valeur est proche de l'optimum au niveau de la résistance à la traction des mélanges (figure C-II-1). En effet, on peut voir que l'optimum se situe entre 30 et 40% de substitution du sable par le sédiment PC quelle que soit l'échéance. Pour se rapprocher du plot réel construit lors du projet DEMOROUTE, un taux de 30% a été choisi (valeur autorisée par la DRIRE).

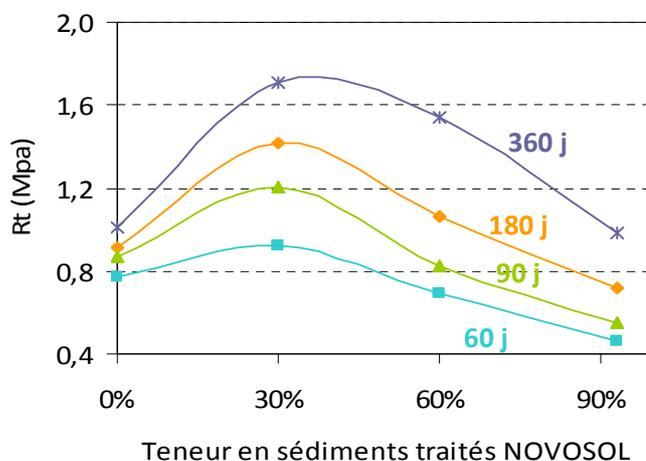


Figure C-II- 1 : Evolution de la résistance à la traction de STLH réalisés avec différentes teneurs de sédiments traités Novosol® à différentes échéances [NGU, 08]

Ensuite, la quantité de liant à ajouter dépend du diamètre maximal des granulats (NF EN 14227-1). Ici, avec un  $D_{\max}$  de 2 mm, la norme préconise une teneur minimum en liant de 4%. En accord avec les précédents études, une quantité introduite de 7% est aussi conforme à la norme.

On rappelle qu'en parallèle des compositions avec sédiments, on fabrique également des compositions témoins sans sédiment.

On désignera désormais les mélanges par :

- « ST0 » (« Sables Témoins 0% sédiment ») ;
- « SS3 » (« Sables avec Sédiments 30% »).

Voici donc les compositions granulaires choisies pour les STLH :

	STLH	
	ST0	SS3
Sédiment PC 0/2	-	30 %
Sable normalisé 0/2	93%	63 %
Liant (CEM I 52,5R)	7%	7 %

Tableau C-II- 1 : Composition granulaire des STLH

D'après la norme NF P 98-114-2, les courbes granulométriques des mélanges granulaires (liant compris) doivent être les plus proches possibles d'une courbe continue, pour assurer une bonne compacité. Pour les matériaux routiers, la formule la plus couramment utilisée est celle de Talbot car c'est elle qui se prête le mieux à l'exploitation pratique [DRO et al, 78].

Son expression est la suivante :

$$\frac{P}{100} = \left( \frac{d}{D_{\max}} \right)^n$$

Avec P = pourcentage d'éléments de diamètre inférieur au diamètre d dans le mélange ;  
 d = diamètre des grains ;  
 D<sub>max</sub> = diamètre maximal du mélange ;  
 n = exposant compris entre 0,4 et 0,7.

La courbe représentée sur la figure C-II-2 présente les courbes granulométriques des mélanges ainsi que la courbe de Talbot avec un fuseau d'erreur admis de 5% de chaque côté (n est pris égal à 0,5 ; D<sub>max</sub> = 2 mm ).

On peut voir que le mélange SS3 appartient parfaitement au fuseau et que c'est lui qui se rapproche le plus de la courbe continue de Talbot. Le sable témoin sort légèrement du fuseau pour des diamètres compris entre 0,02 et 0,8 mm ; l'ajout de fines apporté par le liant permet au ST0 de rentrer à nouveau dans le fuseau pour des diamètres inférieurs à 0,02 mm.

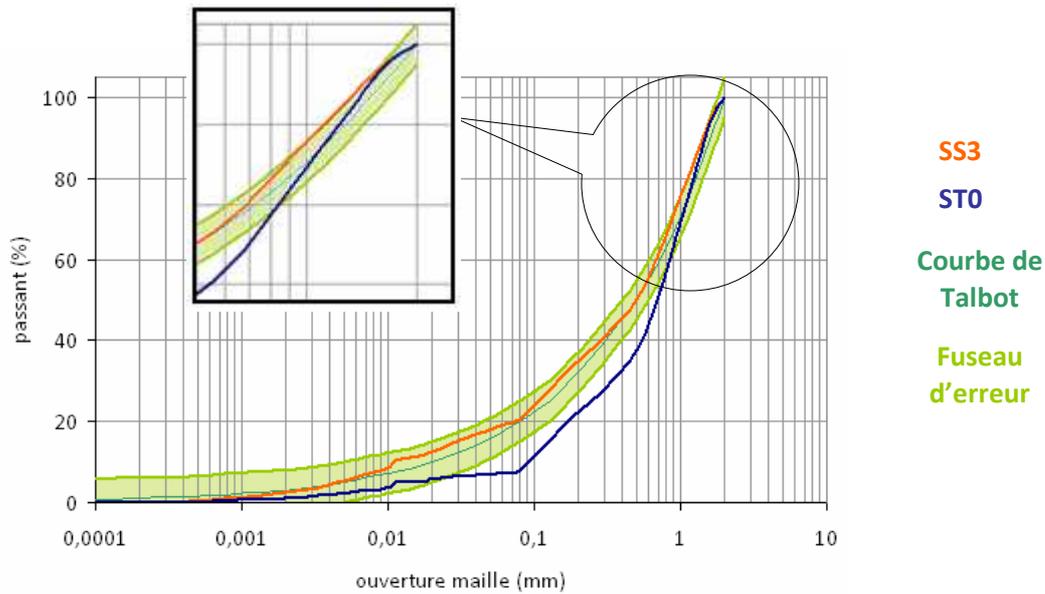


Figure C-II- 2 : Courbes granulométriques des mélanges de STLH – courbe de Talbot

### 1.2 Détermination de la teneur en eau

Pour les sables traités, la norme NF P 98-114-2 recommande d'utiliser l'essai Proctor modifié (OPM) (EN 13286-2).

L'essai consiste à compacter dans un moule normalisé, à l'aide d'une dame selon un processus bien défini, l'échantillon de sol à étudier et à mesurer sa teneur en eau et son poids spécifique sec après compactage.

Il existe deux types d'énergie de compactage et donc deux types d'essai Proctor : l'essai Proctor Normal et Modifié. En construction de remblai en grande masse, on se réfère plutôt à l'essai Proctor Normal ; en couches de chaussée, on se réfère à l'essai Proctor Modifié qui est réalisé avec une énergie de compactage supérieure. C'est donc ce dernier qui sera utilisé, sur les deux mélanges afin de déterminer la teneur en eau propre à chacun.

#### 1.2.1. Protocole opératoire

Le moule B (ancien moule CBR) a été utilisé conformément à la norme EN 13286-2. Pour l'essai Proctor modifié, une énergie spécifique comprise entre 2,56 et 2,80 MJ/ m<sup>3</sup> doit être utilisée. L'énergie de compactage se calcule selon la formule suivante :

$$\text{Energie spécifique} = \frac{\text{Masse de la dame} * \text{hauteur de chute} * \text{nombre de coups par couche} * \text{nombre de couches} * \text{pesanteur}}{\text{Volume du moule}}$$

Les conditions de l'essai sont résumées dans le tableau C-II-2.

Diamètre moule (mm)	150
Hauteur moule (mm)	125
Masse de la dame (kg)	4,54
Hauteur de chute (mm)	457
Nombre de coups par couche	56
Nombre de couches	5
Energie de compactage (MJ/m <sup>3</sup> )	2,58

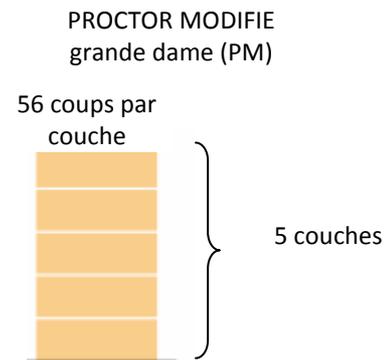


Tableau C-II- 2 : Conditions d'essai de l'essai Proctor modifié

La norme préconise également d'obtenir entre 3 et 5 points sur la courbe Proctor. Le poids volumique sec  $\gamma_d$  est obtenu à partir de la relation suivante :

$$\gamma_d = \frac{(P_2 - P_1)}{(1 + \omega) V_{moule}}$$

- Avec
- P2 = poids du moule avec la matériau arasé compacté
  - P1 = poids du moule
  - $\omega$  = teneur en eau
  - $V_{moule}$  = volume du moule B

L'appareillage utilisé est présenté sur la figure C-II-3. Il s'agit d'un compacteur Proctor Controlab automatique, dont la hauteur de chute et la dame peuvent être choisies en fonction des conditions à appliquer.

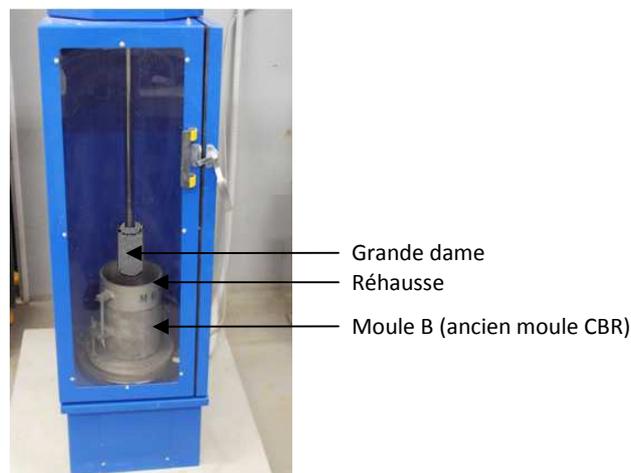


Figure C-II- 3 : Appareillage utilisé pour déterminer l'optimum Proctor modifié

### 1.2.2. Application aux mélanges STLH

Les courbes présentant les différents points obtenus pour les deux mélanges sont présentées sur la figure C-II-4.

On remarque tout d'abord que, pour atteindre l'optimum, il faut moins d'eau pour les sables témoins que pour les sables avec sédiments. La variation n'est pas négligeable puisqu'elle atteint 30% pour passer du SS3 au ST0. Cela peut s'expliquer par les différences de propriétés entre le sable et le sédiment utilisé en substitution. La teneur en fines et la surface spécifique sont les principales caractéristiques qui peuvent expliquer ces différences. En effet, dans le chapitre B-I, on avait montré que le sédiment traité contient une quantité importante de fines et qu'il a également une surface spécifique plus importante que le sable. Ainsi, pour atteindre un état de lubrification entre les grains suffisant, nécessaire pour une bonne mise en place, il faudra plus d'eau pour un matériau contenant plus de fines et ayant une surface spécifique plus élevée.

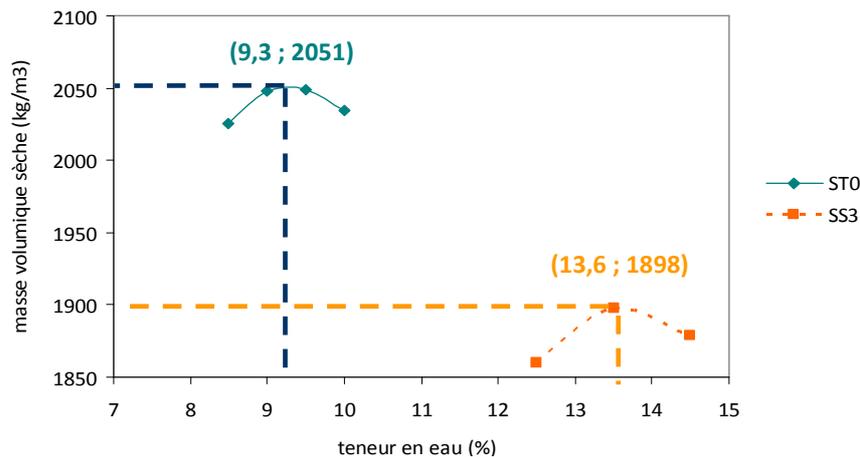


Figure C-II- 4 : Courbes Proctor modifiées des STLH

Le graphique montre également que la masse volumique sèche maximale atteinte est plus élevée pour les témoins. En effet, en remplaçant le sable par le sédiment, la masse volumique diminue car :

- pour un même volume de moule, on a introduit plus d'eau dans le cas des SS3 ; cette eau va remplacer une partie de la fraction granulaire et va donc engendrer une baisse de la masse volumique ;
- on avait montré que le sédiment traité contient des amas de grains ce qui entraîne une masse volumique apparente plus faible qu'un sable classique (chapitre B-I). Pour un même volume, les grains de sédiment sont donc plus légers que les grains de sable, ce qui peut également expliquer la baisse de la masse volumique.

Ces constatations ont également été faites par Nguyen [NGU, 08] sur ses mélanges.

Enfin, on peut noter que les pentes de chaque côté de l'optimum sont assez raides, ce qui montre que les mélanges sont relativement sensibles à la teneur en eau. Sur chantier, il faudra donc prendre garde à respecter au mieux la teneur en eau imposée.

Le tableau C-II-3 présente les compositions finales des STLH adoptées dans cette étude.

	ST0	SS3
Squelette granulaire (en %)		
Sable 0/2	93	63
Sédiment PC 0/2	-	30
Ciment	7	7
Teneur en eau (%)	9,3	13,6
Masse volumique sèche (g/cm <sup>3</sup> )	2,051	1,898

Tableau C-II- 3 : Compositions des STLH

### 1.3 Fabrication des STLH

Dans le chapitre B-I, on a montré que le sable normalisé 0/2 est un sable moyen. D'après la norme NF P 98-114-2, ceci implique une fabrication d'éprouvettes cylindriques  $\Phi$  5 H 5 cm par compactage statique double effet selon la norme NF P 98-230-2. Le malaxage des différents matériaux est défini dans la norme NF P 98-230-3.

Ensuite, la norme NF P 98-230-2 précise la masse à introduire dans le moule. Elle est égale à :

$$M = \frac{V * \rho_s * (100 + \omega)}{100}$$

Avec M = masse à introduire (g) ;  
 V = volume de l'éprouvette en cm<sup>3</sup> ;  
 $\rho_s$  = masse volumique sèche (g/cm<sup>3</sup>) ;  
 $\omega$  = teneur en eau en pourcentage de la masse de matériaux secs.

La masse volumique sèche et la teneur en eau correspondent aux valeurs trouvées grâce à l'optimum Proctor modifié.

Dans le cas d'une éprouvette  $\Phi$  5 H 5 cm,  $V = \pi * (5)^2/4*5 = 98,175 \text{ cm}^3$ .

La masse de matériau à introduire dans le moule pour confectionner une éprouvette est de :

- $M = 98,175 * 2,051 * (100 + 9,3)/100 = 220,1 \text{ g}$  dans le cas de ST0 ;
- $M = 98,175 * 1,898 * (100 + 13,6)/100 = 211,7 \text{ g}$  dans le cas de SS3.

Le tableau C-II-4 présente les compositions finales avec les masses de chaque constituant à introduire.

	STO			SS3		
	en %	100 %	masse à introduire (g)	en %	100 %	masse à introduire (g)
Sable 0/2	93	85,1	187,3	63	55,4	117,3
Sédiment PC 0/2	-	-	-	30	26,4	55,9
Ciment	7	6,4	14,1	7	6,2	13,1
Teneur en eau	9,3	8,5	18,7	13,6	12,0	25,4
<b>TOTAL</b>	109,3	100	220,1	113,6	100	211,7
masse volumique sèche (g/cm <sup>3</sup> )	2,051			1,898		

Tableau C-II- 4 : Compositions des STLH – masses à introduire

La norme NF P 98-230-2 explique le mode opératoire à suivre. Des photos présentant l'aspect des STLH fabriqués font l'objet de la figure C-II-5.



Figure C-II- 5 : Aspect des STLH : à gauche, STO ; à droite, SS3

Enfin, la norme NF P 98-114-2 recommande de conserver les éprouvettes dans les moules fermés à 20°C.

## 2. Graves Traitées aux Liants Hydrauliques (GTLH)

### 2.1. Détermination de la composition du squelette granulaire

Tout d'abord, la norme NF EN 14227-1 définit les graves-ciment comme des « mélanges granulaires traités au ciment 0/20, 0/14 ou 0/10 mm ». Nous avons choisi de réaliser des graves-ciment 0/20.

Dans le chapitre C-I, nous avons présenté les différents composants des GTLH. On rappelle que les GTLH seront composés de sable 0/4, de gravillons 4/10 et 10/20, de ciment CEM I 52,5R et du sédiment PC.

Nous avons utilisé les résultats obtenus par Nguyen [NGU, 08] pour les compositions de ces graves.

Pour reconstituer la classe granulaire de la grave à partir de granulats, la norme NF P 98-115 précise qu'au moins deux coupures de granulats doivent être utilisées. Il a été choisi de recomposer la grave 0/20 à partir de 3 constituants : le sable de Garonne 0/4, le gravillon 4/10 et le gravillon 10/20. Cette solution a été choisie pour, d'une part, faciliter l'introduction des sédiments NOVOSOL® par le remplacement d'une fraction du sable 0/4, et d'autre part, pour suivre l'étude réalisée par Nguyen [NGU, 08].

Du fait de l'antériorité de l'étude de Nguyen, les normes en vigueur étaient les anciennes versions (cf remarque en début de chapitre C-II). Nous allons donc vérifier que les critères des compositions mises au point par Nguyen [NGU, 08] et que nous allons utilisées ici, sont conformes aux normes actuelles.

Les compositions granulaires des GTLH sont précisées dans le tableau C-II-5.

Pour la quantité de ciment à introduire, la norme NF EN 14227-1 précise que, dans le cas d'un  $D_{max}$  de 20 mm, la quantité minimum à introduire est de 3 %. Introduire 4 % est donc conforme.

	GTLH	
	GT0	GS15
Sédiment PC	-	15 %
Sable 0/4	40 %	25 %
Gravillon 4/10	28 %	28 %
Gravillon 10/20	28 %	28 %
Liant (CEM I 52,5R)	4 %	4%

Tableau C-II- 5 : Composition granulaire des GTLH

Les différentes proportions de chaque granulat et du sédiment à introduire ont été choisies de façon à respecter un fuseau granulométrique de spécification (liant compris) présenté dans la norme pour les graves traitées 0/20. La figure C-II-6 présente ce fuseau avec la courbe granulaire des mélanges traités proposés ici.

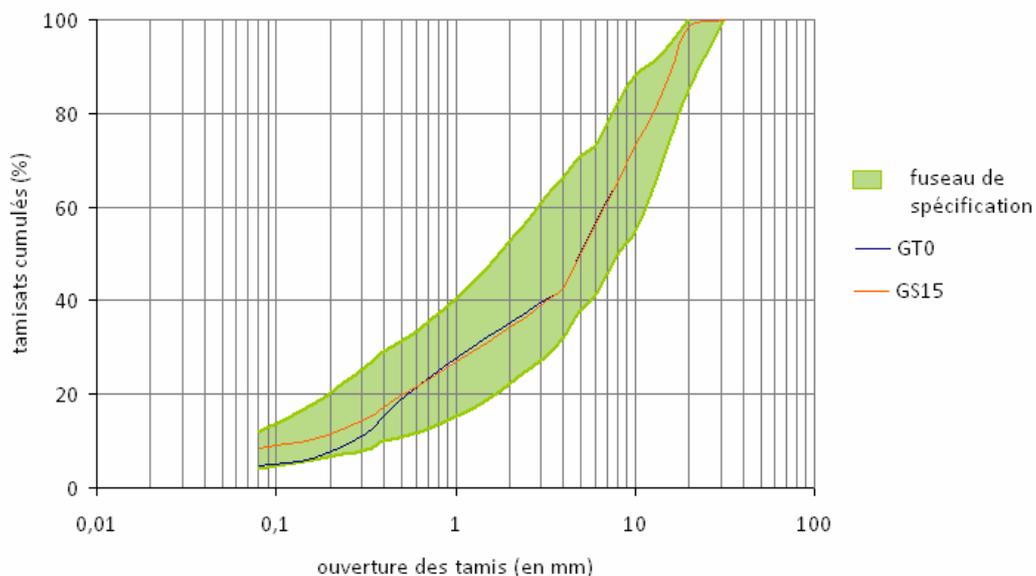


Figure C-II- 6 : Fuseau de spécification et courbe granulaire des GTLH

Les compositions des graves avec et sans sédiments appartiennent bien au fuseau de spécification préconisé par la norme.

Le respect de cette clause entraîne une introduction de 15% de sédiments seulement. Cependant, introduire plus de sédiments aurait pour conséquence de sortir du fuseau de spécification ce qui présenterait deux inconvénients majeurs :

- le non respect de la norme, ce qui ne permettrait pas d'envisager une réalisation sur site ;
- un bon arrangement des grains sous l'effet du compactage, garant d'une bonne compacité du mélange, ne serait plus assuré.

## 2.2. Détermination de la teneur en eau

La quantité d'eau à ajouter est définie, comme pour les STLH, par l'essai Proctor modifié (NF EN 13286-2). Le moule B a également été utilisé. Le protocole opératoire est le même que celui proposé pour les STLH (cf § 1.2.1).

Les résultats pour les deux types de graves sont présentés sur la figure C-II-7.

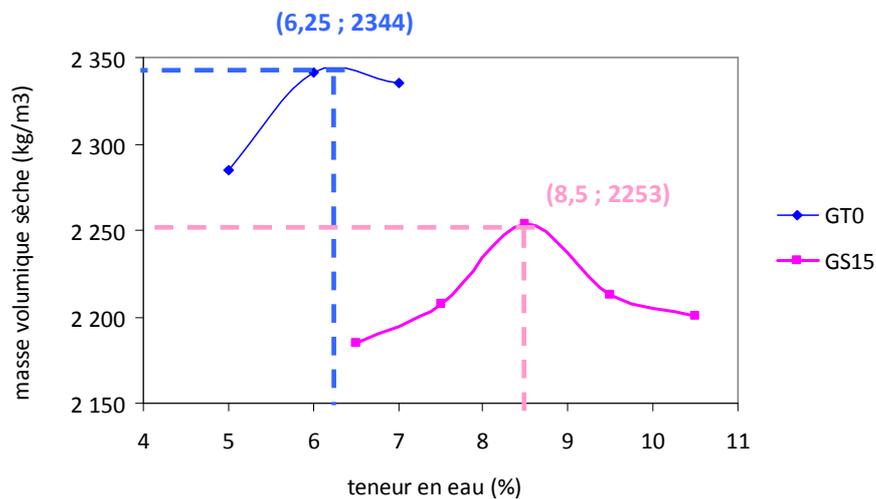


Figure C-II- 7 : Courbes Proctor modifié des GTLH

Les mêmes remarques que sur les STLH sont applicables, puisque l'on observe également une augmentation de la teneur en eau pour atteindre l'optimum dans les cas des GTLH avec sédiments avec une baisse de la masse volumique sèche. Quant aux pentes autour de l'optimum, elles sont toujours assez raides comme pour le cas des STLH ; les mélanges de GTLH sont donc aussi sensibles à la teneur en eau.

La norme NF P 98-114-1 stipule que dans le cas des graves-ciment, le teneur en eau doit être comprise entre  $\omega_{OPM}-1,5$  et  $\omega_{OPM}$ . Elle précise également que la masse volumique absolue doit être comprise entre 97 et 100% de celle à l'OPM. Nous avons choisi de conserver les valeurs trouvées à l'optimum proctor puisqu'elles répondent aux exigences de la norme sur les GTLH.

Le tableau C-II-6 présente les compositions finales des GTLH adoptées dans cette étude.

	GT0	GS15
Squelette granulaire (en %)		
<i>Sédiment PC</i>	-	15
<i>Sable 0/4</i>	40	25
<i>Gravillons 4/10</i>	28	28
<i>Gravillons 10/20</i>	28	28
<i>Ciment</i>	4	4
Teneur en eau (%)	6,25	8,5
Masse volumique sèche (g/cm <sup>3</sup> )	2,344	2,253

Tableau C-II- 6 : Compositions des GTLH

L'avant-propos français de la norme EN 14227-1 préconise de vérifier la compacité des graves-ciment à l'OPM.

La compacité granulaire avant prise des MTLH comportant des granulats et du liant est calculée grâce à la formule suivante :

$$C_g = \rho_d * \left[ \sum_i \frac{T_i}{\rho_i} \right]$$

- Avec  $C_g$  : la compacité granulaire avant prise ;  
 $\rho_d$  : la masse volumique sèche apparente du MTLH compacté ;  
*i* : différents constituants de la grave ;  
 $\rho_i$  : masse volumique réelle des constituants de la grave ;  
 $T_i$  : teneur des constituants telle que  $\sum_i T_i = 1$  .

Pour le calcul, pour  $\rho_i$ , on prend 2,7 t/m<sup>3</sup> pour tous les granulats siliceux de Garonne (sable 0/4, gravillon 4/10 et gravillon 10/20) ; 2,8 t/m<sup>3</sup> pour les sédiments traités (cf chapitre B-I) et 2,9 t/m<sup>3</sup> pour le liant.

Pour GT0, on obtient une compacité granulaire de **0,87** et pour GS15, on obtient **0,83**.

La norme précise que la valeur usuelle doit être supérieure ou égale à 0,80. Les deux mélanges vérifient donc ce critère.

Les graves témoins apparaissent comme étant légèrement plus compactes que les graves avec sédiments. Cela suit la tendance observée sur les courbes d'optimum Proctor modifié sur lesquelles les GT0 avaient montré une masse volumique sèche plus importante que les GS15 (cf figure C-II-7).

### 2.3. Fabrication des GTLH

D'après la NF P 98-230-1, la forme des éprouvettes à fabriquer est fonction de l'essai auquel elles vont être soumises ; s'il est prévu de :

- faire de la compression, alors les éprouvettes doivent être cylindriques ;
- faire de la traction, alors les éprouvettes devront être diabolos.

Nous avons choisi de ne pas utiliser la méthode de traction directe pour enregistrer les performances des matériaux ; les éprouvettes réalisées sont donc de forme cylindrique telle que la hauteur H soit égale à deux fois le diamètre  $\Phi$ , avec  $H = 150\text{mm} \pm 15\%$  et  $\Phi = 100\text{mm} \pm 15\%$ .

On utilise donc des moules cylindriques  $\Phi 16 \text{ H}32 \text{ cm}$  pour fabriquer les graves.

La norme NF P 98-230-3, respectivement NF P 98-230-1, définit, comme pour les sables traités, le malaxage des différents matériaux, respectivement la formule permettant de calculer la masse à introduire dans le moule (cf chapitre C-II 1.3).

La masse de matériau à introduire dans le moule pour confectionner une éprouvette est de :

$$M = 6434 * 2344/1000 * (100 + 6,25)/100 = 16\,024 \text{ g dans le cas de GT0 ;}$$

$$M = 6434 * 2253/1000 * (100 + 8,5)/100 = 15\,728 \text{ g dans le cas de GS15 .}$$

$$\text{car } V = \pi * (16)^2/4 * 32 = 6434 \text{ cm}^3$$

Le tableau C-II-7 présente les compositions finales avec les masses de chaque constituant à introduire.

	GT0			GS15		
	en %	100 %	masse à introduire (g)	en %	100 %	masse à introduire (g)
Sédiment PC	-	-	-	15	13,8	2 174
Sable 0/4	40	37,7	6 033	25	23,1	3 624
Gravillons 4/10	28	26,3	4 222,5	28	25,8	4 059
Gravillons 10/20	28	26,3	4 222,5	28	25,8	4 059
Ciment	4	3,8	603	4	3,7	580
Teneur en eau	6,25	5,9	943	8,5	7,8	1 232
<b>TOTAL</b>	<b>106,25</b>	<b>100</b>	<b>16 024</b>	<b>108,5</b>	<b>100</b>	<b>15 728</b>
masse volumique sèche (g/cm <sup>3</sup> )	2,344			2,253		

Tableau C-II- 7 : Compositions des GTLH – masses à introduire

Le compactage doit se faire à l'aide d'une vibration dans le plan horizontal et d'une force verticale axiale croissante appliquée à l'aide d'un piston sur toute la section de l'éprouvette. La figure C-II-8 présente l'appareillage utilisé.

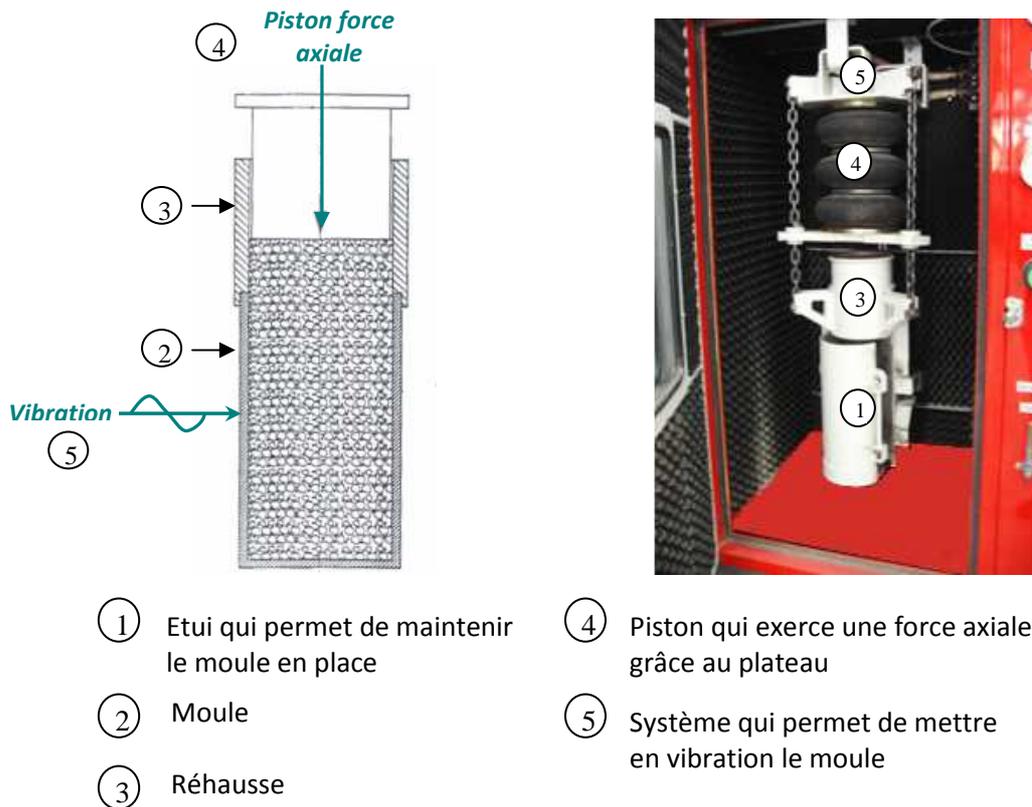


Figure C-II- 8 : Schéma de principe et photo de l'appareil de vibrocompression

La figure C-II-9 présente l'aspect des GTLH.



Figure C-II- 9 : Aspect des GTLH : à gauche, GT0 ; à droite, GS15

Les éprouvettes ont été conservées dans leur moule, de façon étanche et placées dans une salle humide, conformément à la norme NF EN 14227-1.

## SYNTHESE

- 30% de sédiment traité ont pu être incorporés dans les STLH et 15% dans les GTLH, tout en respectant les normes concernant l'élaboration des mélanges traités au liant hydraulique.
- En comparaison avec les mélanges témoins, l'introduction du sédiment traité dans les mélanges « tests » a engendré un besoin en eau plus important ainsi qu'une baisse de la masse volumique. Cela s'explique principalement par les caractéristiques physiques du sédiment PC présentées dans la partie B.



## Chapitre C-III

# Etude des performances mécaniques

*Etudier les performances mécaniques des matériaux fabriqués est une étape obligatoire pour la valorisation d'un déchet. S'ils ne satisfont pas déjà aux critères mécaniques imposés par la réglementation en vigueur, il n'est pas envisageable de continuer notre démarche de valorisation avec les compositions proposées. Il s'agit d'une étape fondamentale qui va permettre de valider les compositions mises au point et d'assurer que les matériaux routiers proposés sont conformes et donc réalisables sur chantier.*

### SOMMAIRE

---

<b>1. Méthodes.....</b>	<b>156</b>
1.1. Essais choisis pour les Sables Traités aux Liants Hydrauliques (STLH) .....	156
1.2. Essais choisis pour les Graves Traitées aux Liants Hydrauliques (GTLH) .....	159
<b>2. Résultats et analyse des performances mécaniques .....</b>	<b>160</b>
2.1. Sables Traités aux Liants Hydrauliques (STLH) - Résultats.....	161
2.2. Graves Traitées aux Liants Hydrauliques (GTLH) - Résultats .....	164
2.3. Analyse des performances obtenues.....	167
<b>SYNTHESE.....</b>	<b>181</b>

---

## 1. Méthodes

Comme il a été précisé dans le chapitre C-I, les performances à évaluer, dans le cas d'un scénario routier, sont le couple résistance à la traction  $R_t$  – module d'Young  $E$ .

La norme NF EN 14227-1 propose plusieurs manières de mesurer ces performances :

- pour  $R_t$  : traction directe ou indirecte ;
- pour  $E$  : traction directe, indirecte ou compression.

Les choix que nous avons effectués sont présentés ci-dessous.

### 1.1. Essais choisis pour les Sables Traité aux Liants Hydrauliques (STLH)

La *traction indirecte* a été choisie pour obtenir à la fois  $R_t$  et  $E$ . En effet, il s'agit d'un essai simple et peu coûteux à mettre en place, contrairement à la traction directe ou la flexion.

#### 1.1.1. Précisions sur la méthode choisie

- ✗ La norme NF EN 13286-42 est utilisée pour déterminer la résistance à la traction indirecte  $R_{it}$ . Il s'agit de mettre en contact le plateau avec l'éprouvette puis d'appliquer une charge de manière continue et uniforme avec une vitesse ne dépassant pas 0,2 MPa/s. La valeur de la force maximale au moment de la rupture doit être enregistrée pour pouvoir déterminer  $R_{it}$  selon la formule suivante :

$$R_{it} = \frac{2F_r}{\pi HD}$$

Avec  $R_{it}$  = résistance à la traction indirecte (MPa)  
 $F_r$  = force maximale à la rupture (N)  
 $H$  = hauteur de l'éprouvette (mm)  
 $D$  = diamètre de l'éprouvette (mm)

Ensuite, des coefficients de correspondance permettent de passer de la résistance par traction indirecte  $R_{it}$  à la résistance à la traction  $R_t$ . Ainsi, par convention, on a  $R_t = 0,8 * R_{it}$ .

- ✗ La norme NF EN 13286-43 décrit la méthode à suivre pour mesurer  $E$ .

Dans le cas de la méthode par traction indirecte, il faut placer 2 extensomètres formant un angle de 60° entre eux pour pouvoir mesurer les variations de longueur des diamètres AB et CD tout au long de l'essai (cf figure C-III-1).

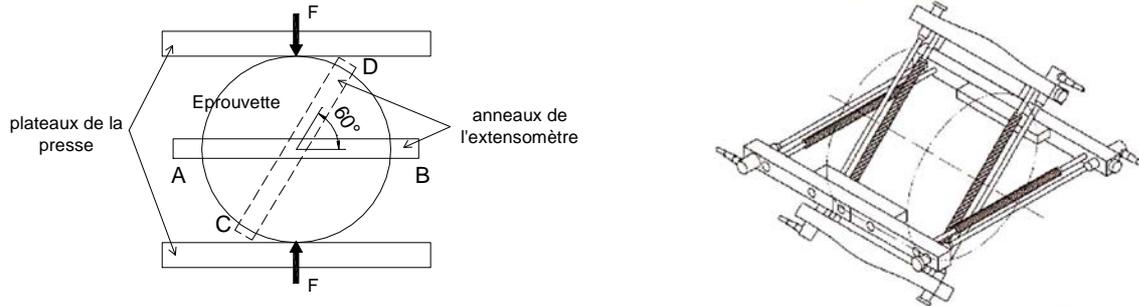


Figure C-III- 1 : Schéma de principe pour la mise en place des 2 extensomètres pour la mesure de E par fendage [NF EN 13286-43]

En connaissant également la valeur de la force, le coefficient de Poisson qui intervient dans la formule du module pourra alors être calculé ainsi que  $E_{it}$  grâce aux formules suivantes :

$$E_{it} = (0,273 + \nu + 0,726\nu^2) \times \frac{0,3F_r}{H} \times \frac{1}{\Delta\phi_0}$$

Avec  $E_{it}$  : module d'élasticité déterminé par traction indirecte (MPa) ;  
 $F_r$  : force maximale à la rupture (N) ;  
 $H$  : longueur de l'éprouvette (mm) ;  
 $\nu$  : coefficient de Poisson. Il est calculé grâce à la formule suivante :

$$\nu = \frac{1 + 0,4\Xi}{1,74 - 1,07\Xi}$$

avec  $\Xi$  : valeur de  $\frac{\Delta\phi_{60}}{\Delta\phi_0}$  ;

avec  $\Delta\phi_0$  : variation de longueur du diamètre horizontal AB, pour  $F = 0,3F_r$  ;

$\Delta\phi_{60}$  : variation de longueur du diamètre CD incliné à  $60^\circ$ , pour  $F = 0,3F_r$  ;

$F$  : force appliquée à l'éprouvette pendant l'essai (N).

Cependant, sur les éprouvettes  $\Phi 50D50\text{mm}$ , il est très difficile, voire impossible, de placer les 2 étriers. [NGU et al., 91] ont mis au point une méthode permettant de n'utiliser qu'un seul extensomètre, que l'on place sur le diamètre horizontal AB. Dans ce plan, les contraintes étant faibles, le matériau est dans un état élastique et on a la relation suivante:

$$\Delta\phi_0 = k \frac{F}{E} \text{ ou } E = k \frac{F}{\Delta\phi_0}$$

Avec  $\Delta\phi_0$  : allongement du diamètre AB

$E$  : module du matériau

$F$  : charge appliquée

$k$  : coefficient indépendant des dimensions de l'éprouvette

Le coefficient  $k$  de 0,291 a été déterminé expérimentalement par des études statistiques sur des éprouvettes de sables et sols fin traités aux liants hydrauliques.

Pendant l'essai, on enregistre donc la force et les déformations ; on obtient ensuite la valeur du module sur la courbe effort-déformation au tiers de la charge de rupture par convention. Cela s'explique par le fait que les matériaux travaillent à une contrainte qui est inférieure à la charge de rupture au premier chargement [JEU et al., 91].

### 1.1.2. Déroulement de l'essai

Les mesures ont été réalisées au Laboratoire Régional des Ponts et Chaussées de Toulouse. Un extensomètre est adapté directement sur le plan diamétral de l'éprouvette en 3 points, permettant de maintenir l'extensomètre en place sans empêcher la dilatation libre du diamètre AB (cf figure C-III-2).

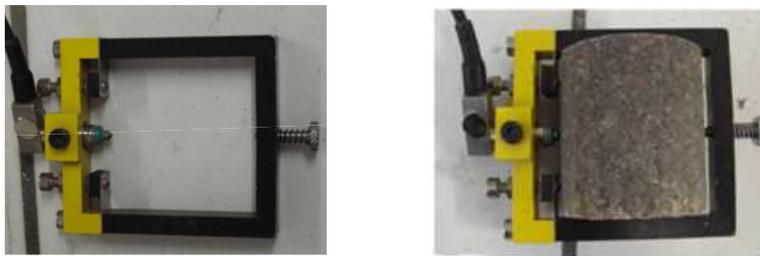


Figure C-III- 2 : Mise en place de l'éprouvette dans l'extensomètre

On place ensuite l'éprouvette ainsi équipée sur le plateau et on charge jusqu'à la rupture tout en enregistrant la force et les déformations.

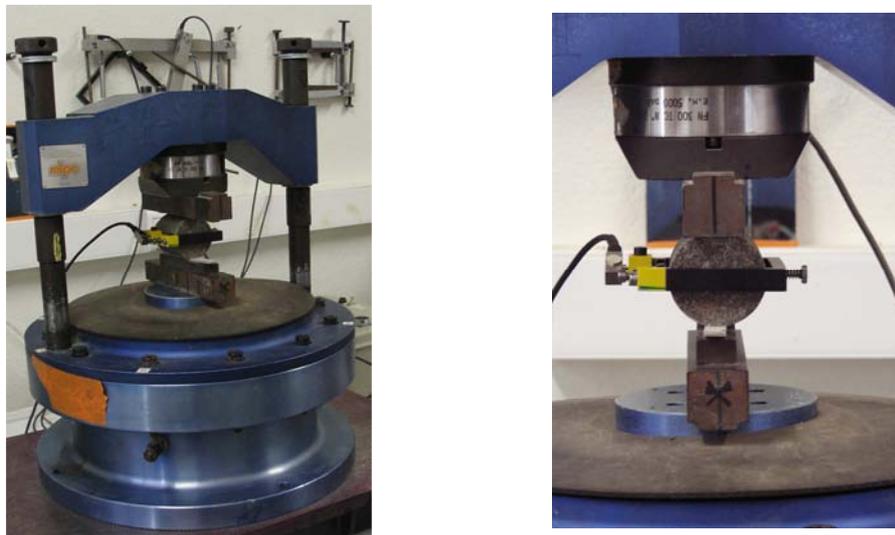


Figure C-III- 3 : Mise en place de l'échantillon entre les plateaux de la presse

Le module est donc mesuré par traction indirecte. On considère qu'il est égal au module en traction directe [NF EN 13286-43] car les modules mesurés sur la partie linéaire des courbes varient peu avec le type d'essai choisi [JEU et al., 91].

## 1.2. Essais choisis pour les Graves Traitées aux Liants Hydrauliques (GTLH)

La traction indirecte a été choisie pour mesurer  $R_t$  et la compression pour  $E$ . Ces méthodes ont été choisies pour plusieurs raisons. L'essai de traction directe est délicat à mettre en place, d'autant plus sur les graves traitées qui, par leur poids important, ne sont pas facilement « maniables ». Pour le module, la compression a été préférée à l'essai brésilien car les extensomètres nécessaires à ce dernier n'étaient pas disponibles.

### 1.2.1. Précisions sur les méthodes choisies

- ✦ De la même façon que pour les STLH, la norme NF EN 13286-42 est utilisée pour déterminer  $R_{it}$ . Les conditions d'essai sont donc les mêmes (cf § 1.1.1.).
- ✦ Pour la mesure de  $E$ , la norme NF EN 13286-43 précise le mode opératoire à suivre mais l'essai est réalisé selon les conditions de la norme NF EN 13286-41 concernant les essais de compression. Elle stipule que la rupture doit être atteinte entre 30s et 60s après la mise en charge. Une montée en charge de 6 kN/s a permis de remplir cette condition.

On détermine alors ensuite le module à 30 % de la force de rupture grâce à la relation suivante :

$$E = \frac{1,2 * F_{rupt}}{\pi * D^2 * \epsilon_3}$$

Avec  $E$  = module d'élasticité à la compression (MPa)

$F_{rupt}$  = force maximale supportée (N)

$D$  = diamètre de l'éprouvette (mm)

$\epsilon_3$  = allongement longitudinal de l'éprouvette quand  $F = 0,3 * F_{rupt}$

Les données nécessaires pour le calcul du module sont déduites de la courbe force-déformation conformément à la figure C-III-4.

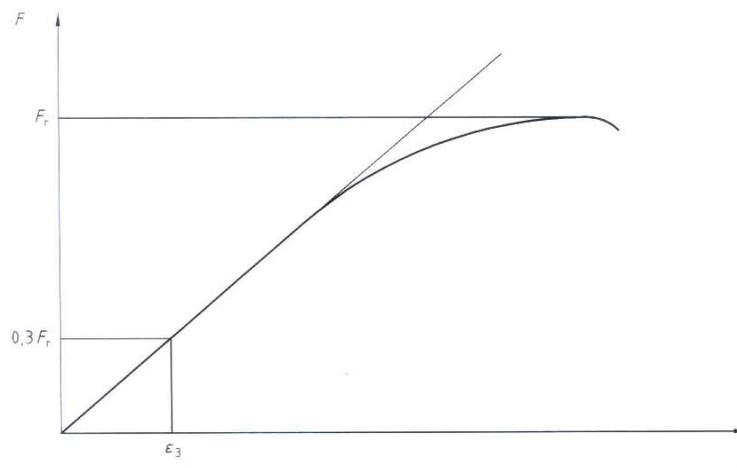


Figure C-III- 4 : Courbe force –déformation [NF EN 13286-43]

### 1.2.2. Déroulement de l'essai

- \* La figure C-III-5 présente l'éprouvette de GTLH ayant subi l'essai de traction indirecte.

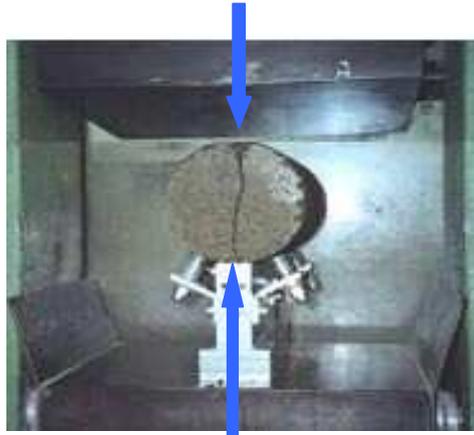


Figure C-III- 5 : Mise en place de l'éprouvette de GTLH entre les plateaux de la presse

- \* Pour l'essai de compression pour mesurer E, il faut au préalable préparer l'éprouvette. Une rectification des faces sous eau a été réalisée pour s'assurer du parallélisme des deux faces opposées. Par la suite, pour déterminer E, il faut enregistrer la courbe contrainte-déformation sous le chargement. Pour cela il faut mettre en place trois jauges de déformation dans la partie centrale de l'éprouvette sur des génératrices décalées de 120°.

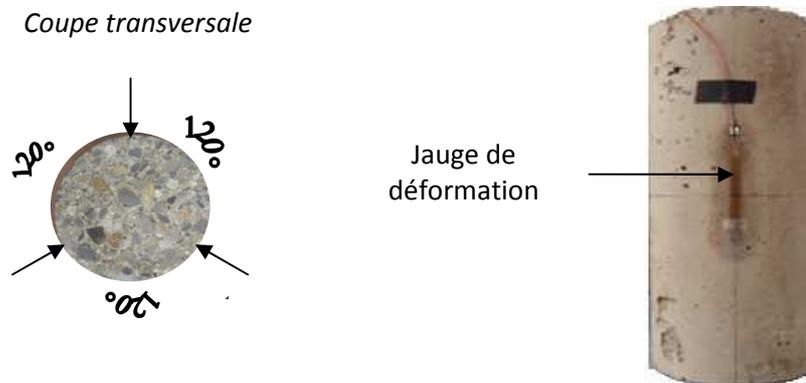


Figure C-III- 6 : Préparation des éprouvettes avant essai – mise en place des jauges de déformation

De la même façon que pour les STLH, le module obtenu en compression est considéré comme étant identique à celui en traction (NF EN 13286-43).

## 2. Résultats et analyse des performances mécaniques

Des échéances obligatoires doivent être respectées pour la mesure des performances, d'après la norme NF EN 14227-1. Suivant le liant utilisé, les échéances recommandées ne sont pas les mêmes puisqu'elles distinguent les liants qui font prise plus ou moins lentement. Dans le cas des matériaux traités au ciment normalisé, l'échéance à respecter est de 28 jours.

Il faut également tenir compte du fait que les performances en techniques routières sont souvent présentées à 360 jours : il s'agit de l'échéance utilisée dans les normes de produits car intervenant dans le calcul de dimensionnement.

Nous avons tenu également à faire un suivi des performances dans le temps. Elles ont donc été mesurées à 28 et 360 jours ainsi qu'à d'autres échéances, qui sont précisées ci-dessous pour chaque type d'éprouvette.

*Remarque* : dans certaines études, il n'est pas toujours possible d'attendre 360 jours pour mesurer les performances. Cependant, ces valeurs sont nécessaires notamment pour le dimensionnement des couches. Ainsi, la norme NF P 98-114-1 pour les graves et NF P 98-114-2 pour les sables proposent, pour estimer la valeur à 360 jours, des coefficients à appliquer aux valeurs obtenues à 28 jours. Nous comparerons les valeurs réellement mesurées à 360 jours avec celles estimées avec les coefficients proposés par les normes :

$$R_{t28j} / R_{t360j} = 0,6 \quad \text{et} \quad E_{28j} / E_{360j} = 0,65$$

(valables pour les sables et pour les graves)

Pour pouvoir classer les matériaux routiers, la norme NF EN 14227-1 propose un abaque sur lequel il faut reporter les performances mesurées des matériaux routiers à une échéance bien précise, qui est fonction du liant. Dans le cas d'un liant hydraulique, il s'agit toujours de 28 jours. En fonction des performances obtenues, on peut alors classer les matériaux dans une classe (T0 à T5). La norme précise également à quelle(s) classe(s) doivent appartenir les matériaux routiers pour une application routière française. Les résultats obtenus pour les différents matériaux routiers seront donc également présentés sur l'abaque de la norme.

Les mesures ont été réalisées sur 3 éprouvettes de matériaux routiers pour chaque analyse. Dans un premier temps, les résultats obtenus sont présentés (§ 2.1 et § 2.2). Les explications les concernant sont présentées dans un second temps (§ 2.3).

## **2.1. Sables Traités aux Liants Hydrauliques (STLH) - Résultats**

Les performances ont été enregistrées à 7, 28, 60 et 360 jours.

### **2.1.1. Evolution de la résistance à la traction**

Les courbes sont directement présentées avec les valeurs de la résistance à traction, après calcul (cf figure C-III-7).

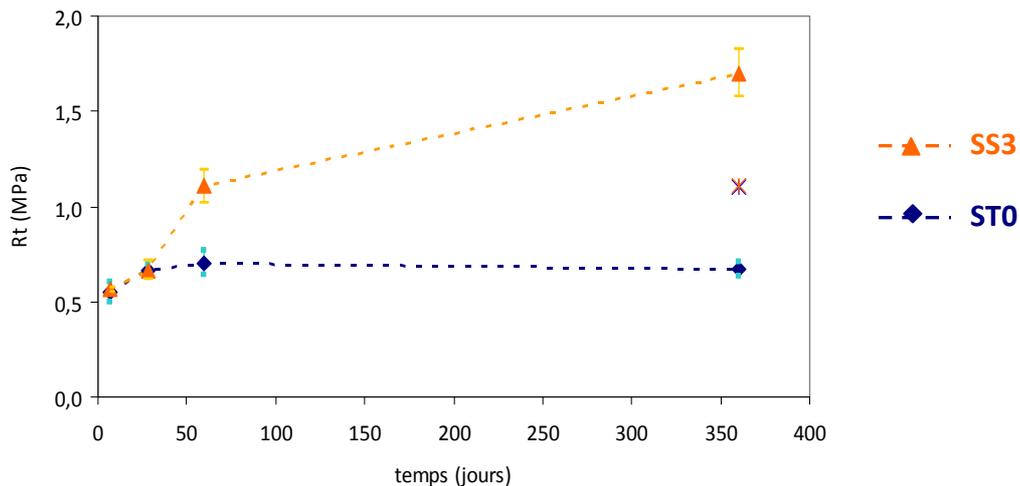


Figure C-III- 7 : Evolution de la résistance à la traction pour les éprouvettes de STLH

Sur la figure C-III-7, on peut constater que les performances des STLH augmentent avec le temps, conformément à la prise hydraulique. Cependant, la résistance à la traction des ST0 reste constante à partir de 28 jours alors que celle des SS3 continue à augmenter, avec une vitesse certes moins importante entre 60 et 360 jours qu'entre 28 et 60 jours. Les SS3 présentent un bon comportement quelle que soit l'échéance : les résistances mesurées sont en effet toujours supérieures ou égales à celles de la composition témoin. A partir de 28 jours, les SS3 se démarquent très nettement. Par rapport aux mélanges témoins, on note à 60 jours une augmentation de 58 % et de 153 % à 360 jours. Cette tendance est tout à fait bénéfique pour la valorisation du sédiment traité : les résistances face aux risques de traction par flexion à la base des couches comportant ce déchet sont augmentées uniquement grâce à l'ajout de sédiment et donc sans addition de matière première onéreuse (telle que le ciment par exemple).

On peut également constater que les écarts-types ne sont pas très importants ; les échantillons semblent donc homogènes et les essais reproductibles.

Les astérisques (\*) représentées sur le graphique représentent l'estimation à 360 jours des performances à partir des valeurs à 28 jours. Les valeurs estimées pour les ST0 semblent donc surévaluées et, à l'inverse, les valeurs pour les SS3 paraissent sous-estimées. L'utilisation de ces coefficients de correspondance permet juste de donner un ordre de grandeur des performances, sans être très précis car les pourcentages d'erreur sont tout de même assez importants (65% pour ST0 et 35% pour SS3). Certains auteurs [VOI et al., 01] avaient déjà constaté que ce coefficient est à prendre avec précaution. En effet, pour les établir, seule la nature du liant a été prise en compte alors que d'autres facteurs ne sont certainement pas négligeables, tels que la nature des granulats ou le type de gisement.

### 2.1.2. Evolution du module d'Young

La figure C-III-8 présente l'évolution du module d'Young dans le temps pour les STLH.

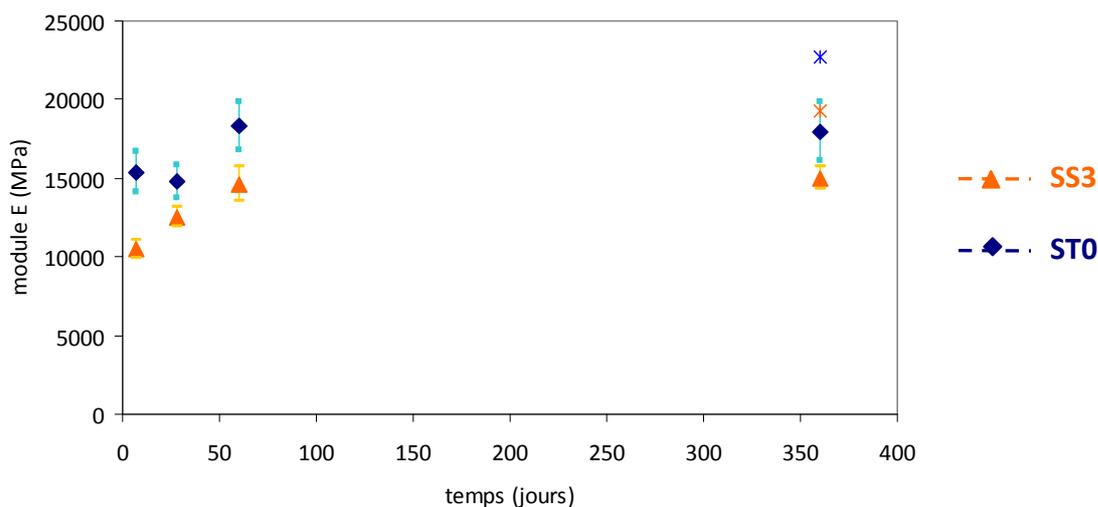


Figure C-III- 8 : Evolution du module d'Young pour les éprouvettes de STLH

L'évolution des modules d'élasticité est caractérisée par une croissance aux premières échéances. A partir de 60 jours, la vitesse d'évolution est plus faible voire quasi-nulle. Cela ne suit pas la tendance observée sur les résistances à la traction, où les valeurs continuaient à augmenter. De plus, les valeurs obtenues pour les sables avec sédiments sont toujours inférieures à celles pour les sables témoins (22 % en moyenne). Cette tendance est valable quelle que soit l'échéance. Cette baisse du module est bénéfique pour l'utilisation routière des mélanges traités avec sédiments. En effet, avoir un module d'élasticité plus faible permet aux matériaux routiers d'être plus « déformables » et d'être moins sensibles aux charges qui lui seront appliquées. Les matériaux avec sédiments sont moins rigides que les mélanges témoins, ce qui est à nouveau un bon point pour les mélanges traités incorporant les sédiments Novosol®.

De plus, les matériaux SS3 apparaissent comme ayant un écart-type sur les valeurs du module moins important que les ST0. Les matériaux avec sédiments sont certainement plus homogènes : leur squelette granulaire est mieux arrangé grâce à l'ajout des fines particules du sédiment.

Les estimations du module à 360 jours sont légèrement supérieures aux valeurs réellement mesurées. Les mêmes remarques faites sur l'estimation des résistances sont valables ici.

### 2.1.3. Classement des performances

La norme NF EN 14227-1 propose un abaque où reporter les performances ( $R_t$ ,  $E$ ), appelé classement II. Il faut y reporter les valeurs à 28 jours. Dans le cas des sables traités au ciment en France, les performances doivent correspondre aux catégories T2, T3 ou T4.

Nous avons voulu également présenter l'évolution des performances au cours du temps pour les deux types de STLH, c'est pourquoi on a reporté également les valeurs des performances aux autres échéances. On a représenté le symbole associé à la valeur à 28 jours demandée par la norme de taille plus importante sur la figure C-III-9.

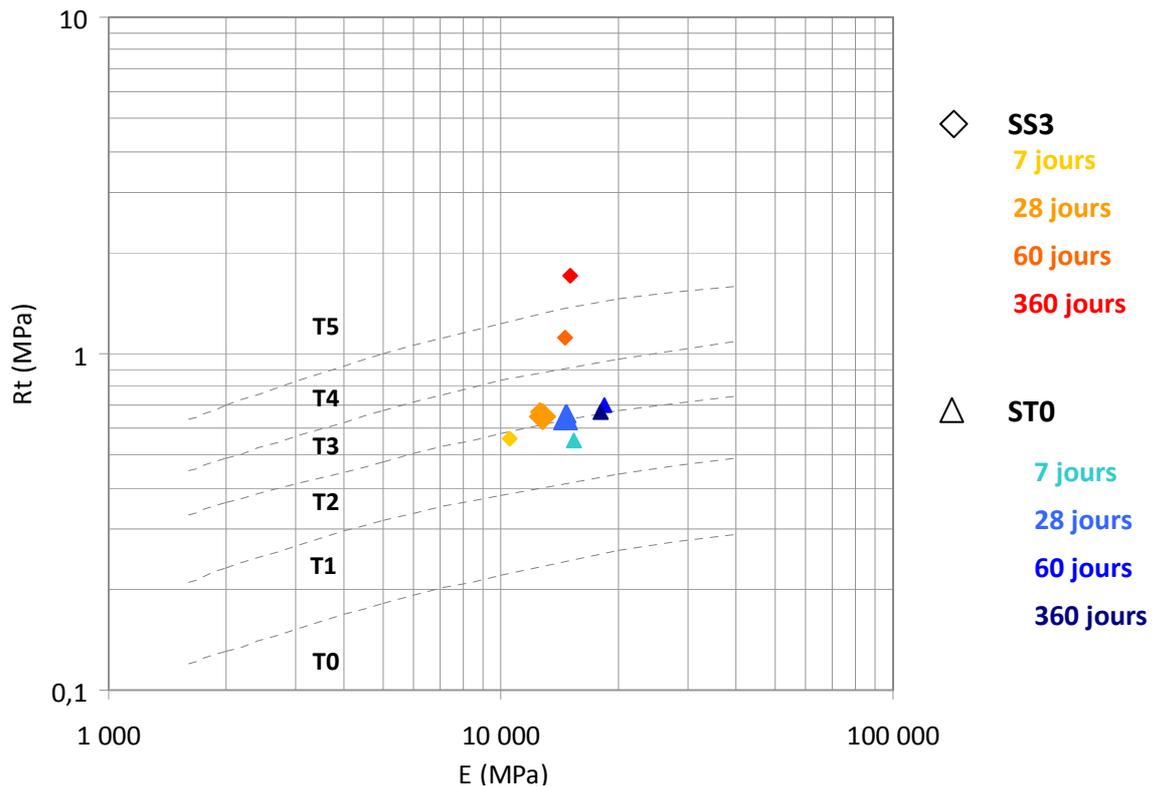


Figure C-III- 9 : Classement des performances des STLH sur l'abaque du classement II de la NF EN 14227-1 (Rt et E à reporter sont les valeurs à 28 jours)

Tout d’abord, les résultats à 28 jours permettent de classer les STLH. Les deux mélanges appartiennent à la classe T3. Ils sont donc conformes à la norme et peuvent être réalisés sur chantier. Il s’agit d’un résultat important qui permet de valider nos formulations et de vérifier que, même avec l’introduction de sédiments traités, les STLH sont conformes aux normes en vigueur. Ceci a pour conséquence de pouvoir valider l’étape mécanique pour les STLH et de permettre d’envisager la prochaine étape de l’évaluation de l’acceptabilité du sédiment traité.

Si on regarde l’évolution des performances avec le temps, il ne faut pas tenir compte des classes de l’abaque puisqu’elles ne sont valables que pour les valeurs à 28 jours. Pour les SS3, la courbe confirme que la résistance augmente plus vite que le module dans le temps et que cette évolution est significative. La différence d’évolution entre les ST0 et les SS3 est flagrante. On constate que, pour les ST0, les performances n’évoluent pas autant et qu’à partir de 60 jours, les mélanges sont « stables » et restent constants au niveau performantiel.

## 2.2. Graves Traitées aux Liants Hydrauliques (GTLH) - Résultats

Les performances ont été enregistrées à 7, 28, 60 et 360 jours pour les résistances à la traction. En revanche, pour le suivi des modules dans le temps, les mesures n’ont été réalisées qu’à 28 et 360 jours car ces essais sont délicats à mettre en place.

2.2.1. Evolution de la résistance à la traction

Les courbes sont directement présentées avec les valeurs de la résistance à la traction, après calcul (cf figure C-III-10).

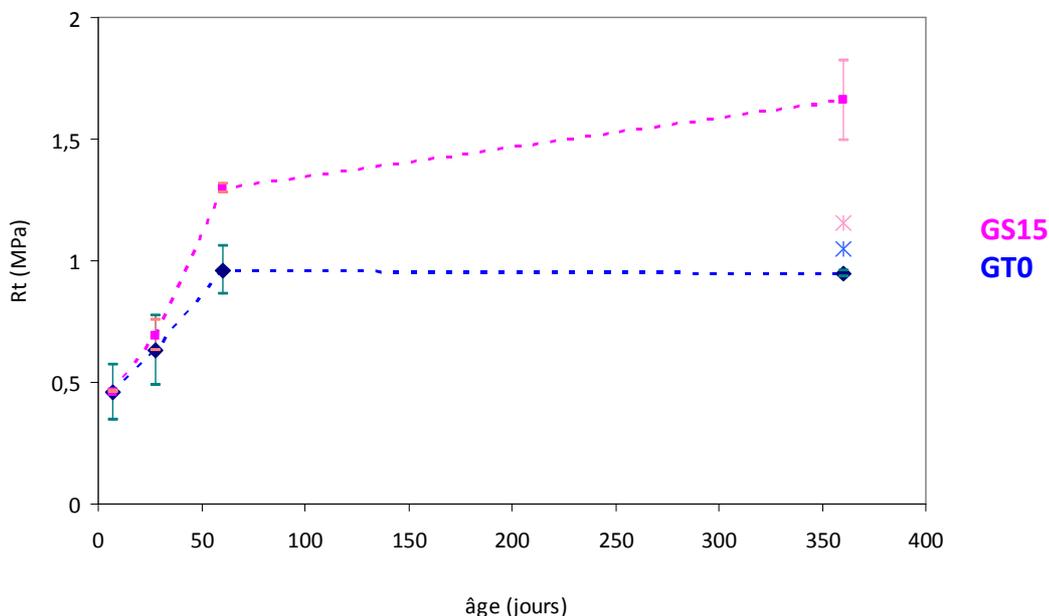


Figure C-III- 10 : Evolution de la résistance à la traction pour les éprouvettes de GTLH

Les mélanges de graves traitées se comportent de la même façon que les sables traités. En effet, on observe une évolution croissante et rapide des résistances aux premières échéances puis une diminution de cette vitesse de croissance au-delà de 60 jours, voire une stabilité pour le cas des GT0. A partir de 28 jours, la croissance de la résistance à la traction des GS15 se démarque de celle des GT0 et mène à des valeurs plus importantes pour les GS15. L'introduction, même d'une plus faible quantité, des sédiments a donc les mêmes conséquences sur le comportement des graves : les résistances atteintes par les mélanges incorporant les sédiments sont plus élevées. Dans le cas des graves, le gain de résistance obtenu pour les GS15 par rapport aux GT0 est de 37 % à 60 jours et de 73 % à 360 jours. Il est moins important que pour les sables traités ; cela peut s'expliquer par l'introduction de la moitié seulement de sédiments traités dans les graves.

L'estimation des performances à 360 jours est, comme pour les sables, légèrement supérieure pour les mélanges témoins et inférieure pour les mélanges avec sédiments.

2.2.2. Evolution du module d'Young

Les valeurs du module obtenues à 28 et 360 jours sont présentées dans le tableau C-III-1.

E (GPa)	28 jours	360 jours (mesuré)	360 jours (estimé)
GT0	21,8 (± 2,2)	22,2 (± 1,7)	33,5
GS15	23,6 (± 2,4)	22,2 (± 2,4)	36,3

Tableau C-III- 1 : Modules d'Young des GTLH

On peut constater que l'ordre de grandeur des modules est le même pour les GT0 que pour les GS15 ; les valeurs sont quasiment identiques si on tient compte des écarts-types. La différence entre les éprouvettes avec sédiments ou non n'est pas flagrante ; cela vient certainement du fait que la quantité de sédiments traités introduite dans les mélanges n'est pas assez importante pour observer les effets de cette introduction.

Les valeurs des modules estimés sont clairement trop élevées par rapport aux valeurs réellement mesurées.

### 2.2.3. Classement des performances

Le même abaque que celui présenté pour les sables (classement II de la norme NF EN 14227-1) est valable pour les graves. Les valeurs à reporter sont également celles obtenues à 28 jours. Pour visualiser l'évolution des performances, seules les valeurs à 28 et 360 jours sont reportées car on ne dispose du module qu'à ces échéances.

Dans le cas des graves-ciment en France, les performances doivent correspondre à la catégorie T3 ou T4.

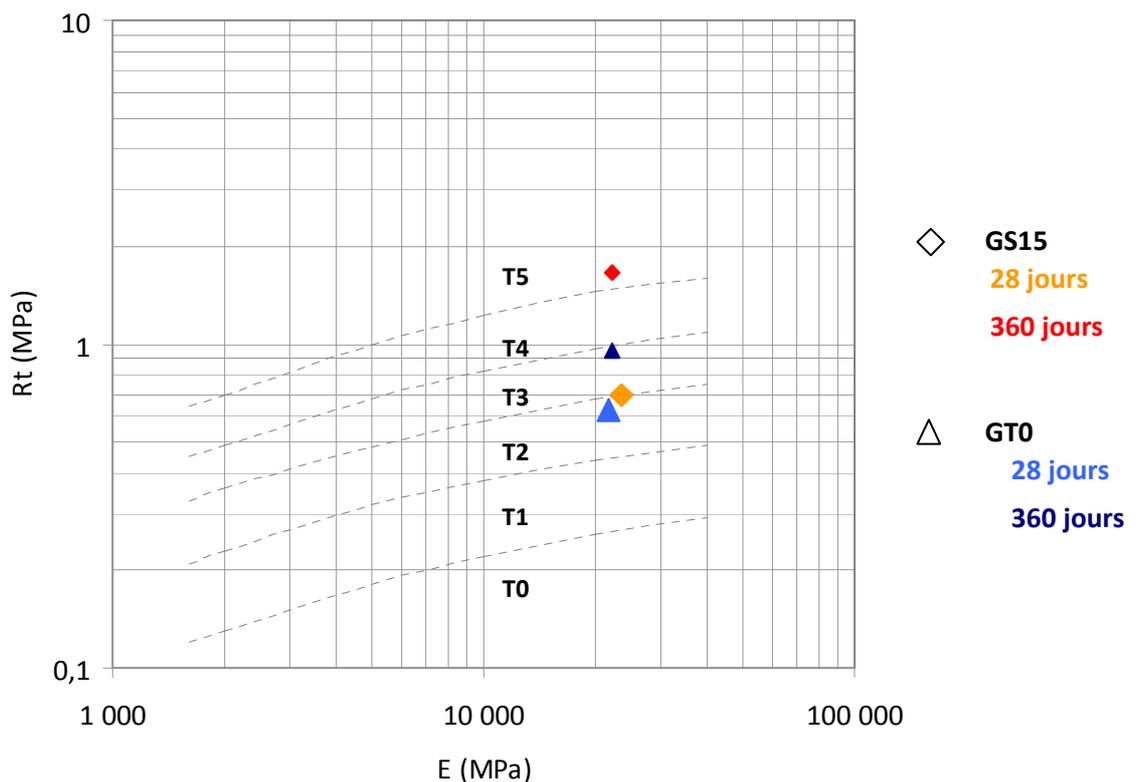


Figure C-III- 11 : Classement des performances des GTLH sur l'abaque du classement II de la NF EN 14227-1 (Rt et E à reporter sont les valeurs à 28 jours)

On voit que les GS15 appartiennent de justesse à la classe T3 et que les GT0 se trouvent légèrement en dessous de cette limite inférieure. Une étude préliminaire de composition aurait permis de corriger cet état de fait. Le fait que les GT0 soient légèrement en dessous de cette limite ne constitue pas un obstacle à la valorisation du déchet d'un point de vue mécanique. On considèrera donc que les mélanges utilisés répondent à notre besoin.

Il est important de noter également que l'introduction des sédiments dans les mélanges permet également, comme dans le cas des STLH, d'augmenter les performances et donc le classement des MTLH.

La représentation des performances à 360 jours ne doit pas être couplée avec le classement de l'abaque, puisque, comme pour les STLH, les valeurs à classer d'après la norme ne sont que celles à 28 jours. L'évolution des mélanges avec ou sans sédiments est similaire. Cette représentation confirme que le module évolue peu et que c'est surtout la résistance qui augmente.

### 2.3. Analyse des performances obtenues

Lors de la présentation des résultats des performances des MTLH, les matériaux avec sédiments ont montré un comportement différent des matériaux témoins :

- au-delà de 28 jours, alors que les résistances à la traction des mélanges témoins stagnent, on assiste à un gain de résistance assez important et qui continue dans le temps pour les mélanges avec sédiments ;

- pour le module des mélanges traités et plus particulièrement pour celui des sables, dans lesquels une quantité de sédiments plus importante a été introduite, il est apparu qu'il est plus faible, quelle que soit l'échéance, pour les SS3.

Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer ces phénomènes.

#### 2.3.1. Hypothèses pour expliquer les tendances des performances

La différence entre les mélanges témoins et les autres est la présence de sédiments. C'est donc tout naturellement que l'on se tourne vers leurs propriétés pour tenter d'expliquer les différences de comportement entre les deux mélanges.

Trois hypothèses qui sont apparues plausibles ont été émises :

- n°1 : effet filler par remplissage mécanique des pores dû à l'ajout de fines ;
- n°2 : changement de composition de la pâte cimentaire dû à la présence du sédiment ;
- n°3 : augmentation de résistance de l'auréole de transition.

Il s'agit des principales hypothèses émises pour expliquer le comportement des matériaux avec sédiments. Des expériences ont été mises en place pour les vérifier.

##### *2.3.1.1. Hypothèse n°1 : Effet filler par remplissage mécanique des pores dû à l'ajout de fines*

##### Enoncé de l'hypothèse n°1

Une des propriétés essentielles qui avait été mise en évidence lors de la caractérisation du sédiment PC était la présence importante de fines (cf chapitre B-I). L'ajout des sédiments dans les mélanges routiers entraîne donc un apport conséquent de fines particules ; on peut penser qu'elles engendrent alors un effet filler\*, c'est-à-dire un comblement mécanique des pores. Les mélanges seraient alors plus compacts et leur résistance mécanique serait par conséquent plus importante.

---

\* Par effet « filler », on entend, ici, un remplissage mécanique menant à l'augmentation de la compacité ; c'est ce qu'on appelle aussi « l'effet granulaire » quand les grains participent à l'optimisation de la granularité. Il ne s'agit pas ici d'un effet filler par germe d'hydratation, qui n'est visible, bien souvent, que par l'incorporation de micro- voire nano-particules.

Vérification de l'hypothèse n°1

Le but est de voir si les fines apportées par le sédiment diminuent la porosité des mélanges routiers.

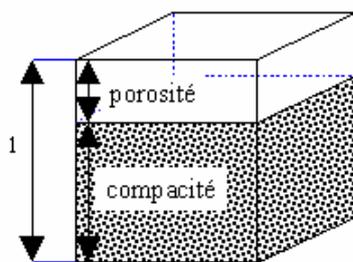
Dans un premier temps, sur tous les mélanges traités, la mesure de la porosité accessible à l'eau par pesée hydrostatique a été réalisée en suivant la procédure décrite dans [AFP, 97]. Cette méthode consiste à mesurer la quantité d'eau nécessaire pour saturer un corps poreux. Le volume de cette quantité d'eau sur le volume apparent du matériau est la porosité du matériau en pourcentage volumique.

Le tableau C-III-2 présente les valeurs obtenues sur deux éprouvettes.

	<b>ST0</b>	<b>SS3</b>	<b>GT0</b>	<b>GS15</b>
$\epsilon$ (%)	23,9	30,0	14,6	18,3
Ecart-type	0,4	0,03	0,1	0,4

Tableau C-III- 2 : Porosité accessible à l'eau des MTLH

A partir de ces valeurs de porosité, on peut estimer les valeurs de la compacité des MTLH (tableau C-III-3), puisque la relation suivante relie la porosité à la compacité :



Porosité ( $\epsilon$ ) + compacité ( $c$ ) = 1

	<b>ST0</b>	<b>SS3</b>	<b>GT0</b>	<b>GS15</b>
$c$ (%)	76,1	70,0	85,4	81,7

Tableau C-III- 3 : Compacité des MTLH (déduite de leur porosité accessible à l'eau)

Les porosités ouvertes à l'eau pour les mélanges avec sédiments sont plus importantes, leur compacité s'en trouve ainsi plus faible. Ceci est en totale contradiction avec l'hypothèse formulée, puisque l'on s'attendait à ce que ce soit les mélanges témoins qui soient les plus poreux et donc les moins compacts. L'introduction du sédiment n'engendre donc pas l'effet granulaire attendu, puisque l'effet inverse se produit.

*Remarque* : A titre indicatif, le calcul des compacités avant la prise des mélanges granulaires a été réalisé sur les MTLH. Le tableau C-III-4 présente les valeurs de compacité des MTLH, calculées à partir de la formule présentée dans le chapitre C-II, § 2.2.

Les valeurs de la compacité granulaire avaient déjà été calculée pour les GTLH ; le calcul a également été effectué pour les STLH.

STLH		GTLH	
ST0	SS3	GT0	GS15
0,76	0,69	0,87	0,83

Tableau C-III- 4 : Valeurs des compacités granulaires des MTLH

On constate que, déjà avant la prise du liant, la compacité granulaire des mélanges avec sédiments est inférieure à celles des mélanges témoins. Ceci est confirmé par Nguyen [NGU, 08], qui a montré que, plus on augmente le taux de sédiments dans les mélanges, plus la compacité granulaire diminue. Ceci est essentiellement dû à l'abaissement de la masse volumique sèche des mélanges, obtenue lors de l'OPM.

Après la prise, la différence de compacité entre les mélanges demeure.

Nous nous sommes interrogés sur l'origine de cette « nouvelle » porosité.

Pour caractériser la porosité de chaque mélange, avec ou sans sédiments, d'autres techniques, telles que l'adsorption BET et la porosimétrie mercure ont été utilisées car elles permettent de définir la porosité et notamment sa répartition. Ces méthodes de mesure n'acceptent que des échantillons de petite taille ; caractériser les graves par ces méthodes se révèle impossible. Nous avons uniquement soumis les échantillons de STLH à ces deux techniques.

On rappelle que les théories concernant ces deux méthodes sont présentées en annexe 2.

Pour la BET, les courbes d'adsorption pour les deux mélanges sont présentées sur la figure C-III-12.

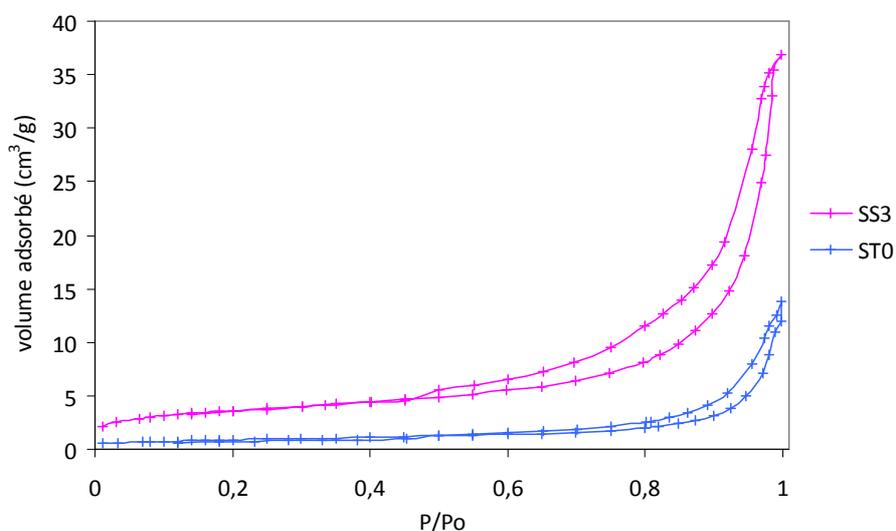


Figure C-III- 12 : Courbes d'adsorption BET des ST0 et SS3

Les deux matériaux présentent des courbes différentes.

Pour les ST0, on peut constater clairement qu'il n'est ni micro- ni mésoporeux. En effet, l'absence de palier pour des pressions relatives élevées et la boucle d'hystérésis (quasi-)inexistante confirment que la porosité des sables témoins n'est pas détectable par adsorption BET. Sur la courbe des SS3, aucune microporosité n'est détectable, caractérisée par un saut important pour de faibles pressions relatives ; en revanche, on peut noter la présence de mésoporosité. En effet, la boucle d'hystérésis est visible ; la courbe de désorption rejoint celle d'adsorption juste au-dessus de la limite physique de

pression de l'azote, qui se trouve à une pression relative de 0,42. La présence d'un léger palier quand la pression relative tend vers 1 est également un témoin de cette mésoporosité.

Ces deux courbes d'adsorption montrent déjà une différence notable : les mélanges avec sédiments présentent une mésoporosité, qui n'est pas présente dans les mélanges témoins.

Le calcul de la répartition poreuse est basée sur la branche de désorption ; comme celle des ST0 n'est pas exploitable puisqu'ils ne présentent pas de mésoporosité, seules les données issues de la courbe de SS3 seront traitées avec la méthode BJH, pour obtenir la répartition poreuse (figure C-III-13).

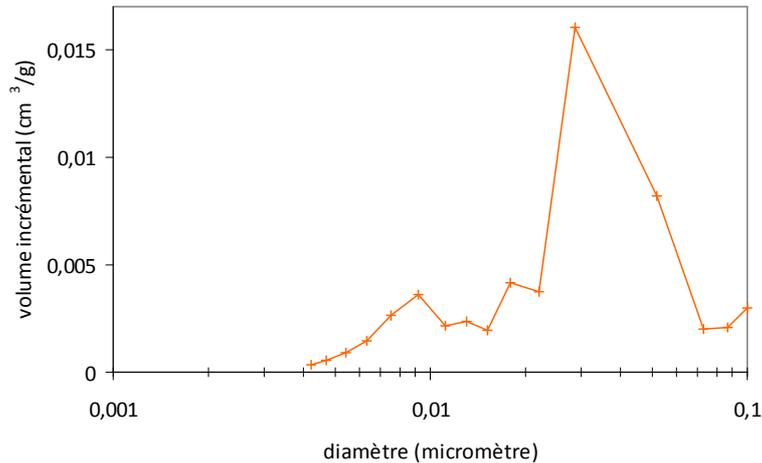


Figure C-III- 13 : Répartition poreuse des SS3

On peut voir principalement l'existence d'une famille dont le diamètre moyen se trouve autour de 0,03  $\mu\text{m}$ . Cette répartition poreuse confirme aussi qu'il n'y a pas de microporosité dans les SS3 puisque les micropores ont des diamètres inférieurs à 0,002  $\mu\text{m}$ .

Les résultats obtenus par adsorption BET permettent déjà d'affirmer que la porosité plus importante détectée précédemment dans les mélanges avec sédiments vient, au moins en partie, de la présence d'une mésoporosité. Pour savoir si elle est la seule responsable de la valeur de porosité plus importante pour les SS3, les mélanges ont également été soumis au porosimètre à mercure, qui permettra de dire s'il y a également de la macroporosité en jeu.

Les courbes obtenues par porosimétrie mercure sont présentées sur la figure C-III-14 .

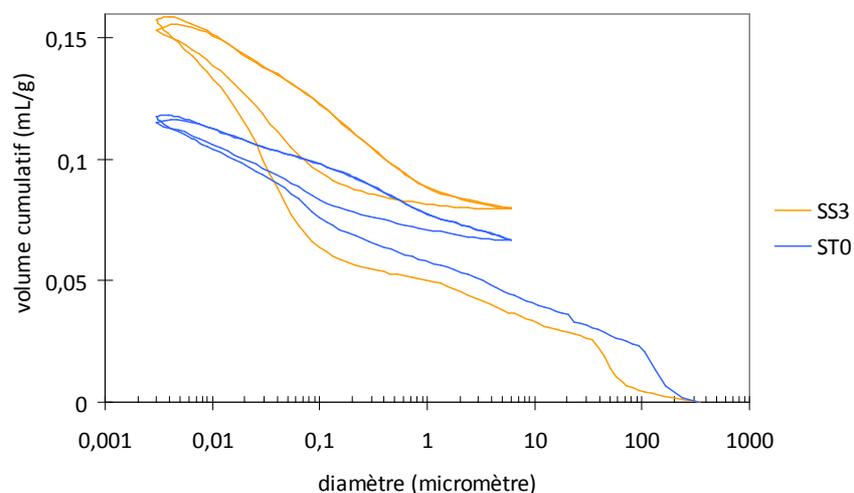


Figure C-III- 14 : Courbes obtenues par porosimétrie mercure des STLH

On peut constater que le volume de mercure introduit dans les SS3 est plus important (0,15 mL/g) que celui introduit dans les ST0 (0,11 mL/g). Cela confirme que les mélanges avec sédiments sont plus poreux que les mélanges témoins et que l'augmentation de résistance n'est pas engendrée par un effet granulaire.

Par calcul, on peut remonter aux porosités des STLH grâce à la formule suivante :

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_p + \frac{1}{\rho_{réelle}}}$$

avec  $\varepsilon$  = porosité ;  
 $V_p$  = volume poreux par unité de masse ;  
 $\rho_{réelle}$  = masse volumique réelle.

On trouve 21,9 % pour les ST0 et 28,3 % pour les SS3. Ces mesures confirment l'ordre de grandeur trouvé lors de la mesure de porosité accessible à l'eau (cf tableau C-III-2). Les valeurs trouvées par porosimétrie mercure sont légèrement plus faibles mais l'écart de porosité entre les mélanges avec et sans sédiments demeure.

On peut également constater que lors des deux cycles, les deux extrusions se superposent pour les deux mélanges ; cela montre que, quel que soit le nombre de cycles réalisés, le volume poreux est constant et les échantillons ne subissent pas de déformation en fonction du nombre de cycles. Les hystérésis des STLH montrent donc qu'il n'y a pas de problème de représentativité des mesures.

Grâce à la courbe présentée sur la figure C-III-14, la présence d'une porosité pour de faibles diamètres est confirmée puisque un saut conséquent sur la courbe des SS3 est observé entre 0,03 et 0,1  $\mu\text{m}$ , déjà détectée à la BET. Cette courbe permet d'affirmer qu'il s'agit de la principale différence entre les mélanges ; il n'y a pas d'écart important au niveau de la macroporosité. La figure C-III-15, représentant la distribution porale des STLH, permet de mieux mettre en évidence ce phénomène.

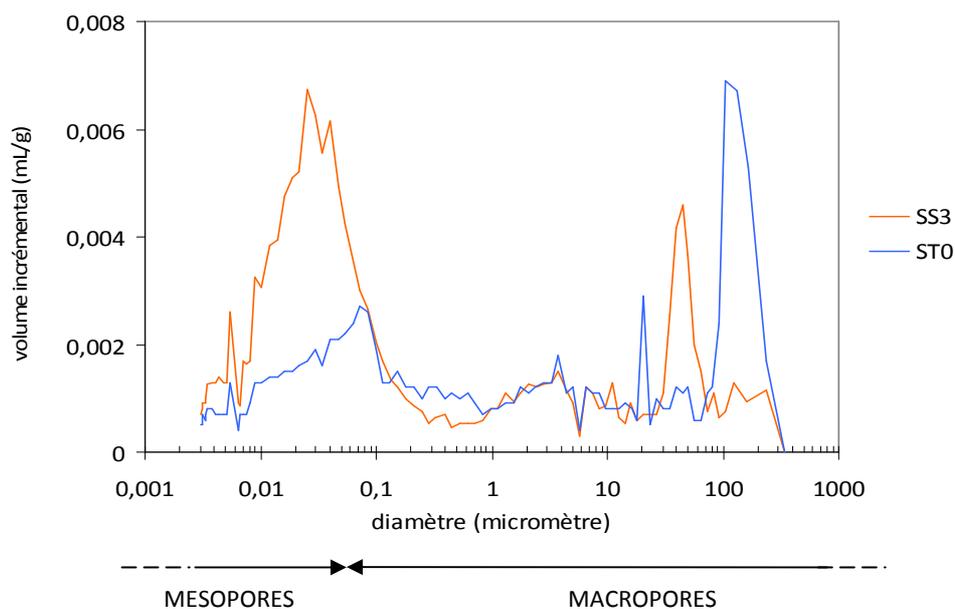


Figure C-III- 15 : Distribution poreuse des STLH obtenus par porosimétrie mercure

On distingue principalement deux familles de pores :

- une première famille entre 0,003 et 0,3  $\mu\text{m}$ . Pour les SS3, elle est centrée sur 0,03  $\mu\text{m}$  et est assez large. Pour les ST0, elle est plutôt centrée sur 0,07  $\mu\text{m}$ .
- une deuxième famille de pores entre 0,3 et 300  $\mu\text{m}$ . Pour les SS3, le pic le plus important se situe autour de 45  $\mu\text{m}$  alors que pour les ST0, il y a plusieurs pics, dont un à 20  $\mu\text{m}$  et un autre autour de 105  $\mu\text{m}$  principalement.

Pour la première famille, pour les SS3, la majorité se trouve dans les mésopores alors que pour les ST0, elle se trouve déjà dans les macropores, avec les définitions pour la porosité choisie (cf chapitre B-I). On rappelle que, dans le cas d'une pâte de ciment, il existe principalement deux modes poreux d'après le modèle de Baroghel-Bouny :

- le 1<sup>er</sup> correspond à de la porosité initialement entre les grains, centrée sur un rayon moyen environ égal à 0,1  $\mu\text{m}$ . Il s'agit de la *porosité capillaire* ;
- le 2<sup>nd</sup> correspond aux pores situés entre les hydrates formés, centrés sur un rayon poreux moyen environ égal à 0,02  $\mu\text{m}$ . Il s'agit de la *porosité d'hydrates*.

Dans les cas des SS3, la porosité capillaire est peu présente et est certainement « noyée » dans le pic de la première famille qui est très large et qui correspond sans aucun doute à la porosité des hydrates. Pour les ST0, la tendance est inversée. La porosité capillaire correspond au pic majoritaire alors que la porosité des hydrates est très peu marquée. De plus, la quantité de porosité correspondant à cette première famille est bien moins importante pour les ST0 que pour les SS3 et peut expliquer la différence de porosité entre les SS3 et les ST0. La porosité des SS3 correspond avec certitude aux pores des hydrates. Il y a donc moins de porosité d'hydrates, et donc d'hydrates dans les ST0.

Pour la première famille de pores centrée sur 0,03  $\mu\text{m}$  pour les SS3, les résultats obtenus par porosimétrie mercure confirment ceux obtenus par adsorption BET. Il s'agit d'une gamme de mesure balayée par les deux techniques et cette famille de pores a donc été détectée dans les deux cas.

Pour la deuxième famille de pores détectée, on voit qu'elle est un peu plus importante pour les ST0 et répartie autour de plusieurs diamètres moyens. Cela s'explique par le fait que les espaces entre les grains de sable ne sont pas comblés par les fines que peut apporter le sédiment ; les macropores sont donc plus grands dans le cas des ST0 par rapport aux SS3 et présentent différents diamètres. Cependant, la présence de ces macropores dans les ST0 n'entraîne pas de différence notable au niveau de la porosité. Le mode de représentation choisi pour la distribution poreuse est connu pour engendrer une surestimation des gros pores. Seule la courbe présentant le volume cumulatif (figure C-III-14) permet de comparer les quantités associées à chaque famille, car elle ne subit pas cet effet, et montre que la différence entre les macropores d'un mélange à l'autre n'est pas très significative. Ce sont donc les pores d'hydrates qui sont majoritairement responsables de ce gain de porosité lors de l'ajout de sédiments.

En conclusion, le **remplissage des pores par les fines apportées par le sédiment ne peut pas être à l'origine du gain de résistance des SS3**, puisque les SS3 sont plus poreux que les ST0. Cette hypothèse n'est donc pas valide.

### 2.3.1.2. Hypothèse n°2 : Changement de composition de la pâte cimentaire dû à la présence du sédiment

#### Enoncé de l'hypothèse n°2

Le fait que l'écart entre les résistances n'apparaisse qu'à partir de 28 jours laisse penser à un effet chimique. La présence du sédiment dans les mélanges pourraient mener à la formation de

nouveaux composés qui expliqueraient cette augmentation de résistance. Il ne faut pas oublier aussi que la principale différence, d'un point de vue chimique, que possède le sédiment traité par rapport au sable qu'il remplace, est, outre un taux de pollution plus important mais qui ne peut pas être responsable des effets présentés, la présence de phosphates due au traitement des sédiments. Les phosphates de calcium pourraient libérer des ions dans la solution interstitielle ; ces derniers, après dissolution/précipitation, pourraient alors engendrer une modification de la nature des hydrates et mener à un gain de résistance.

Certains auteurs ont cherché à mettre en avant l'influence de la teneur en phosphates sur les réactions d'hydratation des ciments. Les ions orthophosphates agissent comme des retardateurs de l'hydratation ([BEN et al., 08], [LIE, 73], [BEN et al., 05]). La principale explication de ce retardement est l'adsorption des ions orthophosphates à la surface des particules de clinker qui aboutit ensuite à la formation d'un composé de phosphate de calcium et qui entraîne la réduction de la dissolution des phases anhydres. La présence de phosphates en solution a donc tendance à provoquer un retard de prise et un durcissement plus faible aux premiers âges. Ce retard est aussi très dépendant de la nature et de la quantité de phosphates présents en solution. Certains auteurs ont noté une rigidification précoce pour des pâtes de ciment donc la concentration en phosphates dépassent 25 g/L [BEN et al., 05].

Cette hypothèse semble déjà peu probable pour expliquer les différences de comportement mécanique entre les mélanges car ceux intégrant les sédiments traités ne présentent pas de rigidification précoce puisqu'ils ont les mêmes performances que les mélanges témoins. De plus, l'obtention d'une concentration en phosphates de 25 g/L semble très peu plausible. Si la concentration est inférieure à cette valeur, le retard de prise et un durcissement plus faible sont détectés, ce qui n'a pas été montré à travers l'étude des résistances des matériaux routiers.

#### Vérification de l'hypothèse n°2

\* Pour voir si des nouveaux composés apparaissent dû à l'interaction ciment-sédiment PC, un mélange de sédiment et de ciment a été réalisé : *50% de sédiment et 50% de ciment CEM I 52,5R avec un rapport E/C de 0,5*. Les échantillons ont été stockés dans des tubes étanches à 20°C. Le but est donc d'observer les composés qui se forment au cours du temps et qui pourraient expliquer cette augmentation de résistance.

Le suivi de la composition à 7, 14, 28 et 60 jours n'a montré aucune différence notable.

On pourrait penser que la réalisation d'un tel mélange ne permet pas de mettre en évidence des changements de composition par DRX car les pics relatifs au ciment et à ses produits d'hydratation sont trop nombreux et pourraient couvrir le phénomène recherché.

\* Une autre alliance a donc été réalisée pour palier cet éventuel problème, causé par la présence de ciment. Un mélange de *25% de chaux aérienne éteinte  $Ca(OH)_2$  (SuperCalco 95 de Carmeuse) et 75% de sédiment PC avec un rapport E/solide de 0,6* a été réalisé et stocké de la même façon que le précédent. Après avoir vérifié que la chaux utilisée n'était pas carbonatée, un suivi à différentes échéances (7, 14, 28, 60, 90 jours) a été mis en place et analysé par DRX et ATG-DSC.

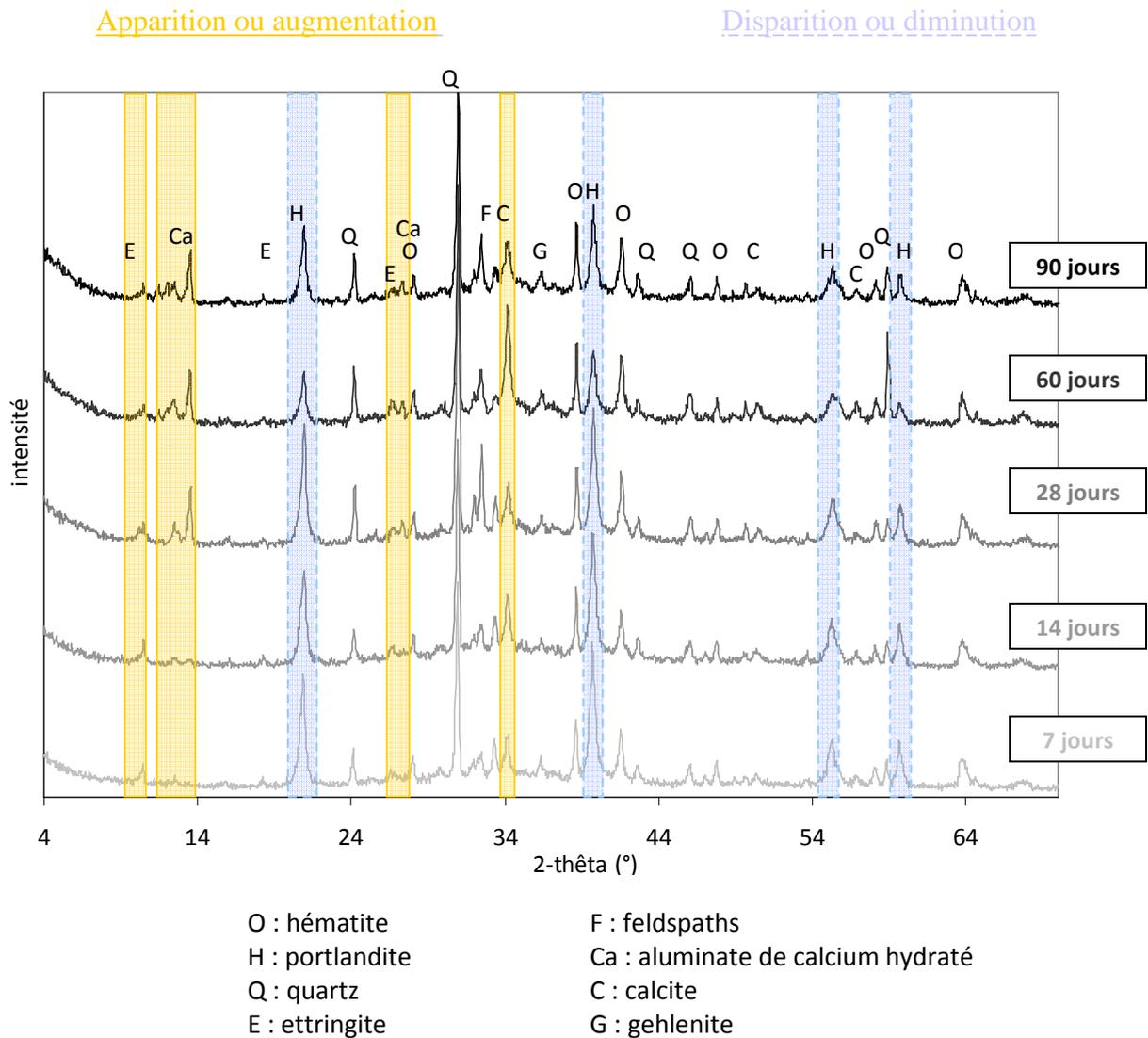


Figure C-III- 16 : Suivi par DRX du mélange chaux-sédiment

Au cours du temps, un durcissement de la pâte a été détecté.

Sur les courbes obtenues par DRX sur la figure C-III-16 , on peut remarquer :

- l'apparition de calcite et la diminution de portlandite qui résultent de la carbonatation d'une partie de la chaux utilisée ;
- dès 7 jours, la formation d'ettringite ;
- la formation de carbo-aluminates de calcium à partir de 28 jours ; cette dernière se forme en quantité croissante.

Les résultats obtenus par ATG-DSC ont permis de tirer les mêmes conclusions (les courbes et leur interprétation sont disponibles en annexe). Ces résultats avaient également été obtenus par Nguyen [NGU, 08].

La formation de ces hydrates peut ainsi expliquer le durcissement de la pâte. Cela montre que les sédiments traités NOVOSOL® réagissent avec la chaux aérienne éteinte et ont donc une certaine réactivité en milieu basique.

On pourrait donc penser que les carbo-aluminates, qui sont détectés uniquement à partir de 28 jours comme l'augmentation de résistance des mélanges avec sédiments par rapport aux témoins,

pourraient être à l'origine de ce phénomène. Cependant, d'autres études ont montré que les gains de résistance engendrés par la formation de carbo-aluminates ont été enregistrés à très court terme (7 jours) plutôt qu'à 28 jours [REG, 86].

\* L'objectif est maintenant de voir si les phosphates qui passent en solution ont une influence sur la formation des hydrates. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons travaillé sur une pâte cimentaire en faisant varier la « composition » de l'eau. Deux mélanges ont été réalisés, comme expliqué sur la figure C-III-17 .

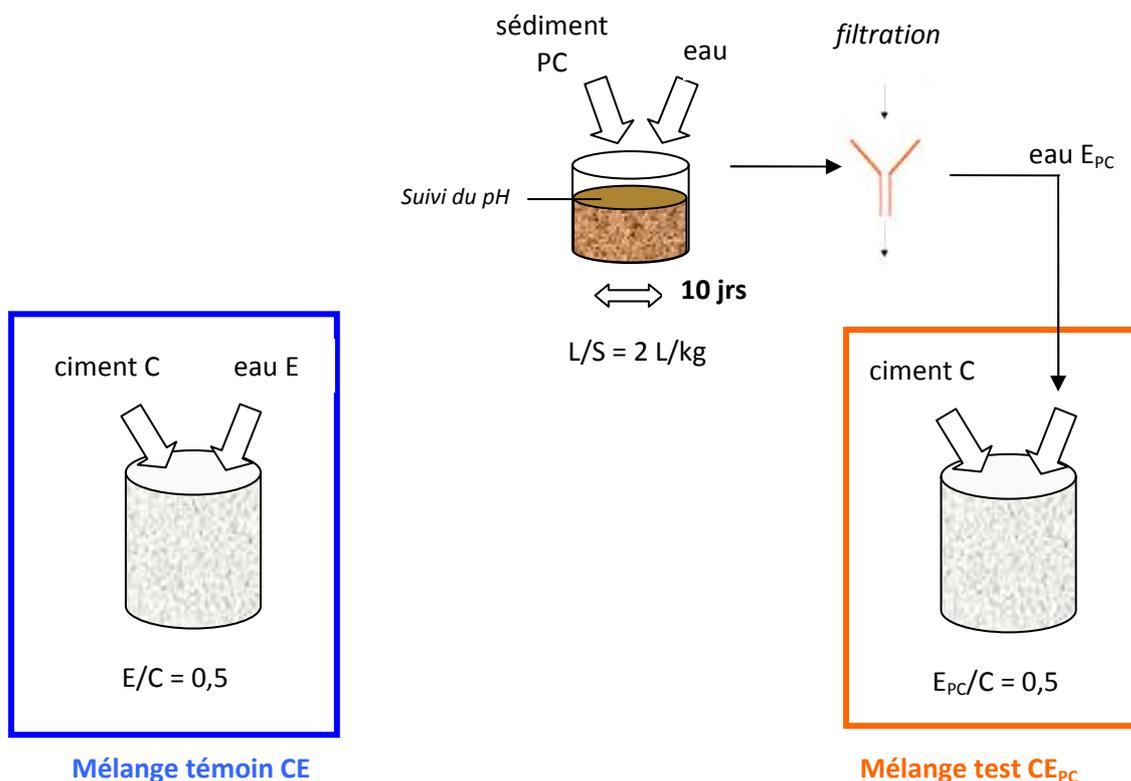


Figure C-III- 17 : Réalisation de deux mélanges pour vérifier l'influence des phosphates sur l'hydratation d'un mélange cimentaire

Un mélange témoin ciment-eau (CE) dans un rapport E/C de 0,5 et un mélange « test » ( $CE_{PC}$ ) avec le même rapport E/C mais l'eau est issue de la filtration d'un mélange eau-sédiment (dans un rapport L/S de 2 L/kg) qui avait été préalablement agité pendant 10 jours ont été réalisés. Le suivi par DRX et par ATG-DSC des mélanges a été réalisé à différentes échéances : 7, 14, 28, 60 et 90 jours. Le suivi (non continu) du pH du mélange sédiment-eau a également été réalisé pendant les dix jours d'agitation. On a pris soin de couvrir le récipient contenant ce mélange pour éviter toute évaporation.

La figure C-III-18 présente le pH obtenu pour le mélange eau-sédiment.

On assiste à une diminution du pH, certainement due à la carbonatation du mélange. En effet, le contact avec le  $CO_2$  de l'air a engendré la carbonatation de  $Ca(OH)_2$  et a entraîné une baisse du pH. Il semble se stabiliser autour de 9,2 ; cela signifie que la chaux a été entièrement consommée.

Au bout des dix jours d'agitation, la solution a été filtrée et analysée par ICP-AES pour doser le taux de phosphate passé en solution. Une concentration de 0,6 mg/L a été détectée. Cela montre que peu

de phosphates passe en solution et cette concentration est très éloignée de celle de 25 g/L à partir de laquelle un raidissement précoce des pâtes cimentaires avait été détecté (cf § 2.3.1.2).

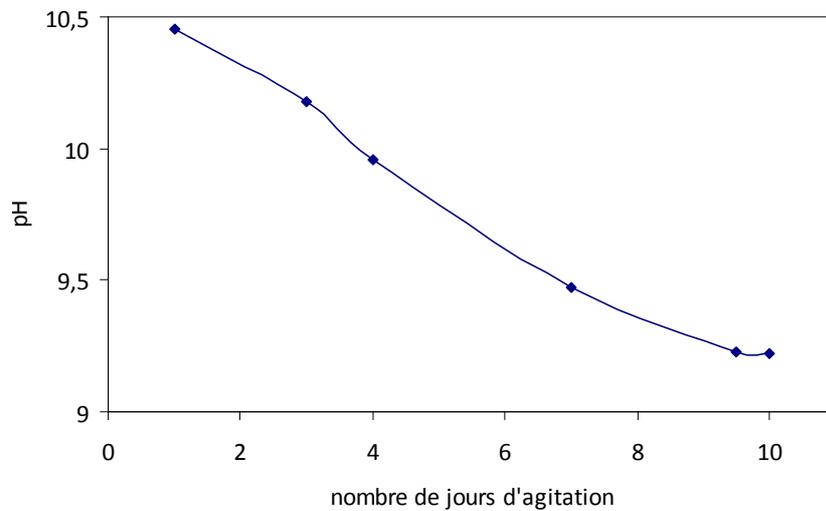


Figure C-III- 18 : Suivi du pH du mélange eau-sédiment PC dans un rapport L/S de 2 L/kg pendant 10 jours d'agitation

Remarque : lors de la réalisation d'autres essais, notamment le test de Capacité de Neutralisation Acido-basique (cf chapitre B-IV), on avait mélangé le sédiment PC avec de l'eau dans un rapport L/S de 10 L/kg et on avait agité le tout pendant 48 heures. Dans le protocole, il était demandé de vérifier que le pH de la solution ne varie pas excessivement, puisque l'hypothèse d'être à l'équilibre était formulée. Nous avons vérifié le pH des solutions au cours des 48 heures et nous n'avons pas observé de changement significatif. Ce phénomène est très visible sur le mélange réalisé ici car nous avons préparé une solution concentrée puisque le rapport L/S n'est que de 2 L/kg. Ce phénomène est intervenu dans de moindres proportions dans le précédent test car le L/S était de 10 L/kg, ce qui correspond à diluer 5 fois la solution obtenue ici et la variation de pH est donc alors moins sensible.

Cette diminution du pH a pu alors engendrer la mise en solution des phosphates, en libérant des ions dans la solution interstitielle. Reste à savoir si la qualité des hydrates formés est différente entre les mélanges réalisés avec l'eau « classique » ou avec « l'eau du sédiment PC ».

La figure C-III-19 présente le suivi par DRX des mélanges CE/CE<sub>PC</sub> en fonction du temps. La superposition des courbes aux mêmes échéances permet de montrer qu'il n'y a pas de différence entre les échantillons CE et CE<sub>PC</sub>. Aucun composé ne s'ajoute dans le spectre des mélanges CE<sub>PC</sub>, pouvant expliquer cette augmentation de résistance.

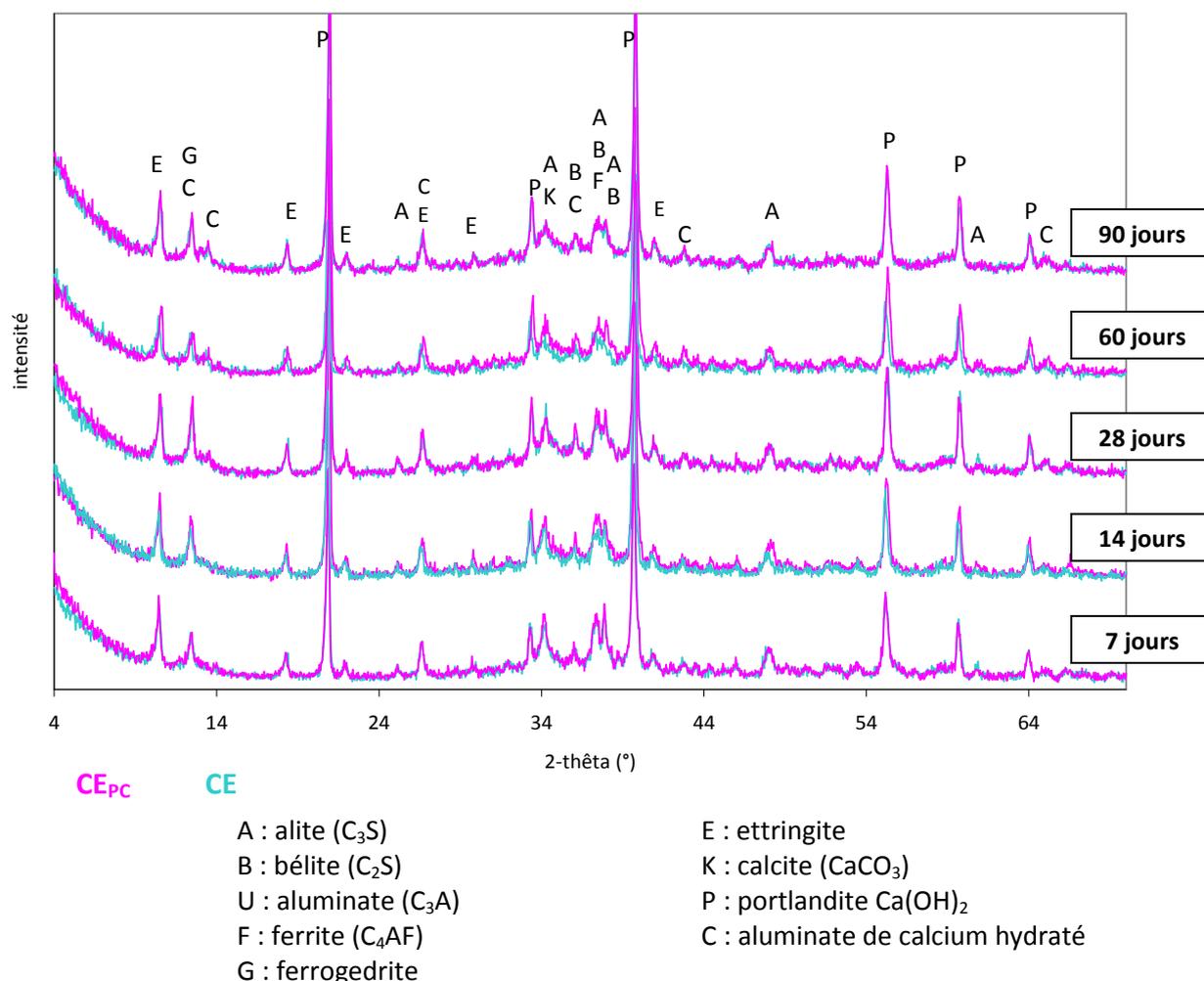


Figure C-III- 19 : Suivi par DRX des mélanges CE/CEPC

En effet, seuls les composés de l'hydratation classique d'une pâte de ciment sont détectés, avec l'apparition des hydrates (portlandite, aluminat de calcium hydraté, ettringite) avec le temps.

Le suivi de ces mélanges a également été fait par ATG-DSC ; les résultats obtenus confirment que les mélanges CE et  $CE_{PC}$  sont identiques et que le suivi de l'évolution dans le temps correspond à un suivi d'hydratation d'une pâte de ciment classique. Les résultats ne sont pas présentés ici mais sont disponibles en annexe.

L'hypothèse d'une néoformation de composés, engendrée par la présence des phosphates du sédiment, semble compromise. La nature des hydrates qui sont apparus n'est pas différente entre les deux mélanges.

Le fait que la résistance augmente seulement à partir de 28 jours aurait pu faire penser à un retard engendré par l'ajout des sédiments dans les mélanges ; ces derniers auraient pu modifier le pH de façon à retarder l'apparition des hydrates. Cependant, les SS3 et les ST0 ont des performances équivalentes aux jeunes âges, ce qui laissait penser plutôt que d'autres composés se formaient et n'entraient en jeu qu'à partir de 28 jours. Les différents mélanges réalisés ont montré **qu'il n'y a pas de nouveaux composés qui apparaissent lorsque le sédiment ou une « eau à base de sédiment » est incorporé**. Cette hypothèse ne peut donc pas expliquer la nette augmentation de résistance des SS3 par rapport aux ST0 à partir de 28 jours.

2.3.1.3. Hypothèse n°3 : Augmentation de résistance de l'auréole de transition

Enoncé de l'hypothèse n°3

On peut également penser qu'il s'agit d'un renforcement de l'auréole de transition, qui se situe entre les grains de sédiment et la pâte de ciment. Cette zone est bien souvent plus fragile mécaniquement que le reste de la pâte de ciment et plus poreuse [NEU, 00]. L'essai de traction teste justement l'adhésion pâte-granulat. D'autres travaux [AGO et al., 07] ont montré que le sédiment traité a un coefficient d'absorption d'eau très important. On peut imaginer que pendant le malaxage, les grains de sédiments s'imbibent d'eau puis la restituent au fur et à mesure de l'hydratation des mélanges en permettant ainsi aux grains de ciment anhydre de s'hydrater, particulièrement à l'interface ciment-granulat (de sédiment), qui correspond à la zone de transition. Cela permettrait d'expliquer la différence de comportement au niveau de la résistance à la traction des mélanges. Pour les mélanges témoins, au-delà de 28 jours, les mélanges ont déjà atteint leur composition définitive, puisque, dans le cas d'un liant hydraulique, on considère qu'au-delà de 28 jours, les mélanges n'évoluent plus énormément et sont représentatifs de leur état définitif. Pour les mélanges avec sédiments, jusqu'à 28 jours, les phénomènes d'hydratation sont identiques et la présence de sédiments n'est pas sensible. Leur influence se fait sentir à l'approche de cette échéance et permet de prolonger l'hydratation. Au-delà de 60 jours, on avait également noté une baisse de la vitesse d'augmentation de la résistance. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que la quantité d'eau retenue par les sédiments s'épuise peu à peu et que ce phénomène tend à s'estomper dans le temps.

Cet effet a déjà été remarqué sur des bétons confectionnés avec des granulats légers ([NEU, 00], [KE et al., 09], [ELS et al., 05]). D'autres études ont montré que les granulats légers agissent comme un « réservoir d'eau interne » [WEB et al., 97]. Dès que l'hydratation mène à un manque d'eau dans la pâte de ciment, ce séchage entraîne une force conductrice par laquelle l'eau est transportée des pores des granulats légers dans les pores de la matrice cimentaire ; il s'agit d'un gradient d'humidité [WEB et al., 97]. L'hydratation peut alors continuer ; les mécanismes de ce processus de transport peuvent être associés aux effets capillaires car les pores de la pâte sont considérablement plus petits que ceux des granulats légers et, par conséquent, la succion capillaire peut avoir lieu [BEN et al., 01]. On ne peut pas, cependant, qualifier le sédiment traité de granulat « léger » car d'après les normes EN 12620, NFP 18-554 et NF P 18-555, un granulat est dit « léger » si sa masse volumique réelle est inférieure à 2 t/m<sup>3</sup>, et nous avons trouvé une valeur de 2,8 t/m<sup>3</sup> (cf chapitre B-I). Cependant, les propriétés d'absorption d'eau que présente le sédiment, comme les granulats légers, peuvent engendrer les mêmes conséquences au niveau de l'hydratation de la pâte.

Cette similitude entre les sédiments et les granulats légers permettrait également d'expliquer la diminution du module observée sur les mélanges avec sédiments quelle que soit l'échéance. Des bétons formulés avec des granulats légers ont montré un abaissement du module d'Young, lié à l'abaissement de la masse volumique des mélanges [KE et al., 09]. Cette diminution de masse volumique a également été notée lors de la formulation des mélanges grâce à l'essai Proctor Modifié (cf chapitre C-II).

Vérification de l'hypothèse n°3

Pour tester cette hypothèse, une observation de la zone de rupture après les essais mécaniques a été réalisée sur les STLH à l'aide du microscope électronique à balayage. L'objectif est d'observer le faciès des surfaces de rupture des éprouvettes et de voir si le type de rupture est différent entre les SS3 et les ST0. La figure C-III-20 présente les clichés obtenus pour les deux types d'éprouvettes.

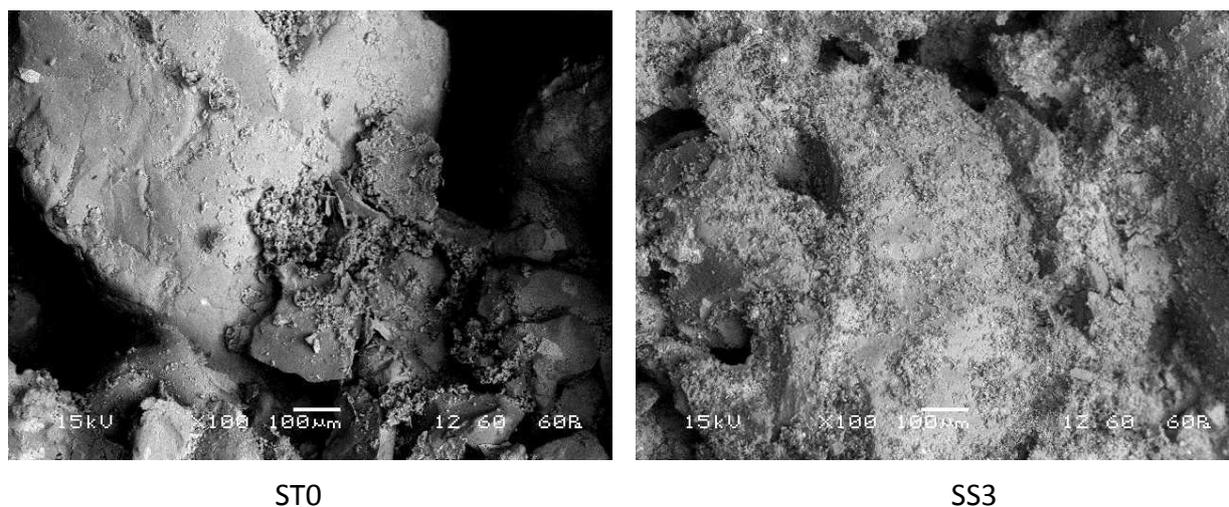


Figure C-III- 20 : Observation MEB des surfaces de rupture des éprouvettes de STLH après les essais mécaniques

On peut observer des grains de silice sur chaque cliché. Celui du sable témoin présente une surface plutôt nette ; la rupture s'est faite entre le grain et la pâte. Il s'agit d'une rupture « adhésive », qui se crée à l'interface pâte de ciment-granulat. En revanche, sur celui du mélange avec sédiment, on peut observer un dépôt de pâte réparti sur toute la surface du grain. Il s'agit donc ici d'une rupture « cohésive » qui a lieu au sein même de la pâte de ciment. Elle est synonyme d'une meilleure adhésion entre le grain et la pâte de ciment. L'épaisseur de la pâte observée sur le granulat dans le cas du SS3 n'est pas très importante et pourrait correspondre à l'épaisseur de la zone de transition. Il est important de noter que dans le cas du SS3, les deux types de surface ont été détectés alors que l'aspect des grains de silice présenté pour le SS3 n'a aucunement été observé dans le cas des ST0, lors du balayage de l'ensemble de l'échantillon. La silice peut effectivement provenir ou des grains de sable ou des grains de sédiment. Ceci montre que cet effet n'a bien lieu que sur les grains de sédiment et non pas sur les grains de sable ; c'est pourquoi on retrouve les deux types de surface dans le SS3 dans lequel sont présents le sédiment et le sable.

Les clichés de la figure C-III-20 permettent de **confirmer l'hypothèse du renforcement de l'auréole de transition**. Dans le cas des mélanges avec sédiments, la rupture n'a pas lieu directement entre le grain et la pâte mais plutôt entre l'auréole de transition et le reste de la pâte.

Des mesures plus précises pourraient être mises en place pour caractériser avec plus de précision la longueur et la qualité de l'auréole de transition dans les deux types de mélanges routiers.

Cette hypothèse permet donc d'expliquer l'augmentation de résistance des mélanges avec sédiments. De plus, elle ne contredit pas les mesures de porosité faites précédemment (cf § 2.3.1.1.). En effet, le renforcement de l'auréole de transition passe par une augmentation de la quantité d'hydrates, ces derniers étant eux-mêmes poreux d'où une valeur de porosité plus importante pour les mélanges avec sédiments. La porosité qui est plus fortement présente dans ces mélanges par rapport aux témoins était centrée sur  $0,03 \mu\text{m}$ , ce qui correspond à la porosité des hydrates. Pour les granulats légers, cette augmentation de porosité a également été détectée [ELS et al., 05].

Il ne faut pas oublier que, pour pouvoir bénéficier de cet effet, il faut introduire le sédiment dans des proportions adaptées. En effet, Nguyen [NGU, 08] a montré qu'introduire 30% de sédiments permettait d'avoir les meilleures performances au niveau de la résistance à la traction. Au-delà de ce

quota, les résistances atteintes ne sont plus aussi importantes. Cela peut s'expliquer par le fait qu'introduire trop de sédiments entraîne le remplacement des grains de sable par des grains de sédiment qui sont très friables (cf chapitre B-I). L'augmentation de résistance de l'auréole de transition ne peut compenser totalement cette caractéristique du sédiment. Une trop grande présence de fines particules ainsi qu'une faible compacité sont des paramètres qui peuvent également nuire aux mélanges et qui sont inhérents à l'introduction d'un pourcentage plus élevé de sédiments.

Quant à la diminution du module, la principale explication pourrait venir de l'abaissement de la masse volumique lors de l'introduction de sédiments dans les mélanges routiers (cf chapitre C-II). Nguyen [NGU, 08] a réalisé plusieurs compositions de STLH avec différents pourcentages de sédiments traités Novosol®. Le module de ces matériaux, tracé en fonction de la masse volumique à l'OPM et du taux d'introduction, comme représenté sur la figure C-III-21, permet de confirmer que, plus on introduit de sédiments, plus la masse volumique diminue ainsi que le module.

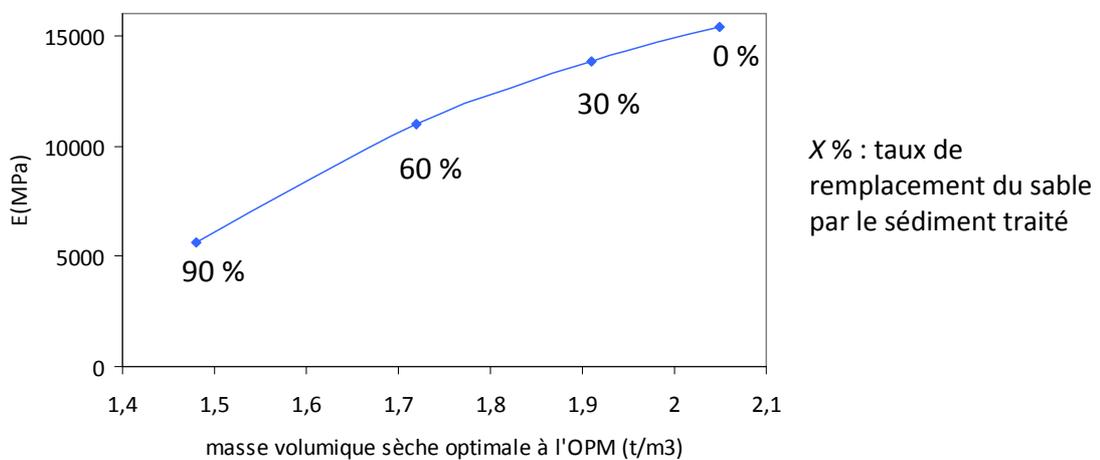


Figure C-III- 21 : Evolution du module et de la masse volumique à l'OPM en fonction du taux d'introduction de sédiments dans des STLH [NGU, 08]

La relation entre les grains de sédiment, leur friabilité notamment, ainsi que la baisse de la masse volumique rend les mélanges routiers plus « déformables » que ceux qui en contiennent moins ou pas du tout. Le module est le témoin de cette déformabilité. Cette évolution avait également été détectée pour des mélanges formulés à partir de granulats légers [KE et al., 09].

L'hypothèse de renforcement de l'auréole de transition autour des grains de sédiments semble être la plus plausible pour expliquer, à la fois l'augmentation de la résistance à la traction à partir de 28 jours pour les mélanges avec sédiments, ainsi que la diminution de leur module quelle que soit l'échéance.

Une étude plus approfondie pourrait être menée. Le suivi de la composition des STLH par ATG-DSC et de l'évolution des courbes dans le temps, couplé à des mesures par DRX ainsi que des performances mécaniques, permettrait de confirmer cette hypothèse. En effet, des études ont montré l'apparition de CSH, d'une plus grande quantité de portlandite et d'ettringite pendant le temps d'hydratation supplémentaire fourni grâce aux granulats légers [WEB et al., 97]. On pourrait également envisager de caractériser la zone de transition elle-même, pour évaluer la zone d'influence des sédiments traités. Des études portant sur l'incorporation des granulats légers dans les bétons ont montré que

l'effet de surface qui existe dans les bétons « normaux » et qui est à l'origine d'une auréole de transition plus poreuse, n'existe pas dans les bétons légers, avec pour conséquence la diminution de la taille de l'auréole et sa densification [LO et al, 04]. Comparer la largeur de la zone de transition entre les mélanges témoins et ceux avec sédiments avec une mesure du ratio calcium/silicium par DRX permettrait de compléter cette étude. Il serait également intéressant de vérifier le comportement des matériaux routiers en compression pour vérifier si la similitude avec les granulats légers demeure. En effet, les études portant sur les granulats légers abordent essentiellement la mesure en compression et le module car ils sont introduits dans des bétons, et non pas la résistance à la traction comme dans les matériaux routiers. Enfin, on pourrait également envisager de faire un suivi de la porosité des mélanges dans le temps, toujours en comparaison avec les mélanges témoins. Avec l'hydratation, la porosité diminue avec une augmentation des pores de plus petits diamètres ; les CSH grandissent dans les pores en les subdivisant ou en remplissant les plus petits d'entre eux. Or la succion capillaire est inversement proportionnelle au carré du rayon ; elle augmente donc quand le rayon des pores diminue. Ainsi, la diminution des rayons des pores favorise la succion capillaire et l'eau contenue dans les grains de sédiments peut donc être extraite. Une estimation du gain de temps d'hydratation pourrait donc être possible.

## SYNTHESE

- Les mélanges réalisés sont performants d'un point de vue mécanique ; cela permet de passer à l'étude environnementale
- L'ajout de sédiments dans les mélanges traités a présenté deux tendances essentielles et favorables à une valorisation en assise de chaussées. Par rapport aux mélanges témoins :
  - augmentation de la résistance à la traction au-delà de 28 jours ;
  - valeur plus faible du module d'Young quelle que soit l'échéance considérée.
- Le gain de résistance constaté pour les mélanges avec sédiments peut s'expliquer par le renforcement de l'auréole de transition autour des granulats de sédiments.



## Chapitre C-IV

# Performances environnementales – choix et description des tests

*Garantir les performances mécaniques des matériaux routiers intégrant des déchets est une condition nécessaire mais non suffisante pour autoriser la valorisation. Il faut également s'assurer que l'impact environnemental, que peut avoir cette introduction, ne soit pas conséquent. Dans la partie A, nous avons exposé les raisons et l'intérêt de la mise en place d'un test de percolation sous pression sur matériaux monolithiques. La démarche réalisée pour mettre au point cet essai est tout d'abord présentée ainsi que la description du montage et des conditions d'essais. Le choix de réaliser un test normalisé en parallèle est également exposé.*

### SOMMAIRE

---

<b>1. Description du test de percolation.....</b>	<b>184</b>
1.1. Historique et évolution .....	184
1.2. Description du montage et choix des conditions du test .....	185
1.3. Déroulement de l'essai proposé .....	193
<b>2. Comparaison avec un test normalisé .....</b>	<b>199</b>
<b>SYNTHESE.....</b>	<b>200</b>

---

## 1. Description du test de percolation

### 1.1. Historique et évolution

*Au début des années 50*, le laboratoire de minéralogie a porté son intérêt dans la prévision du comportement à long terme des roches utilisées dans les ouvrages de génie civil. Pour savoir s'il existe un risque ou non d'altération de la roche lors d'un forage, un essai accéléré a été mis en place : il s'agit d'un essai de percolation sous pression.

Initialement, pour accélérer l'essai, certains facteurs (température ou agressivité du fluide percolant) ont été modifiés ; comme ces conditions n'étaient alors plus réalistes et ne pouvaient pas s'extrapoler sur le terrain, le choix de l'eau comme fluide percolant a été retenu, l'accélération de l'essai étant obtenue par variation du débit, elle-même obtenue par variation de pression.

*Au milieu des années 60*, Thenoz [THE, 66] a mis au point un percolateur qui permet le contact de l'eau sous pression avec la face supérieure de l'éprouvette, tout en assurant une étanchéité parfaite le long de l'échantillon de roche par une gaine de résine polyester. Ce système de percolation axiale était complété d'un dispositif de collecte permettant d'enregistrer les débits et d'effectuer des dosages sur les fractions successives de filtrat. Cette étude a permis de mettre en évidence le phénomène de variation de perméabilité sous l'influence des circulations de liquide, notamment pour les granites.

*Dans les années 70*, Baudracco [BAU, 72] développa la cellule de percolation en mode radial divergent et convergent. L'échantillon cylindrique est percé d'un trou axial, deux disques en caoutchouc assurant l'étanchéité (l'un étant percé en son centre pour pouvoir récupérer le liquide). L'avantage de ce dispositif est de pouvoir appliquer des pressions plus importantes sans avoir de problèmes d'étanchéité latérale. Lors de percolation à l'eau pure, la détermination des masses de matière entraînées dans les filtrats a pu donner l'idée d'extrapolations susceptibles de préparer des essais de prévision de l'évolution des comportements mécaniques ([SCH et al., 69] cité par [NGU, 08]).

Utiliser des solutions de pH acide ( $H_2SO_4$ , HCl,  $HNO_3$  et  $CH_3COOH$ ) ou basique ( $NH_4OH$ , KOH et NaOH) est également possible, ce qui permettait d'étudier les roches à des pH plus ou moins agressifs. L'intérêt que cette technique pouvait avoir pour des matériaux utilisés en Génie Civil avait été souligné, les analyses des filtrats permettant de déterminer les ordres de mobilité des oxydes, l'influence de la composition minéralogique du matériau, du degré de microfissuration et de la modification des cinétiques de mise en solution.

*Récemment*, cet essai de percolation d'étude d'altérabilité des roches a été adapté pour pouvoir étudier le relargage en éléments majeurs et mineurs de matériaux à base cimentaire, tout en tenant compte des connaissances déjà acquises préalablement. Il ne s'agissait donc pas de broyer le matériau monolithique ni de chauffer ou acidifier la solution percolante sous peine de s'éloigner des conditions réelles. Pour cela, Rabreau et Prince-Agbodjan [RAB et al., 05] ont conçu une cellule de percolation permettant :

- de travailler dans une large gamme de pression pour obtenir un débit convenable quel que soit l'état du matériau (divisé, pulvérulent ou monolithique) ;
- de suivre l'évolution des percolats au cours du temps ainsi que leur composition chimique.

## 1.2. Description du montage et choix des conditions du test

### 1.2.1. Mode de percolation

Il existe plusieurs modes de percolation. On peut distinguer :

- le mode axial (avec percolation ascendante ou descendante) ;
- le mode radial (convergent ou divergent).

On choisit le mode en fonction du matériau testé.

#### 1.2.1.1. Mode axial

Le mode axial est utilisé pour des matériaux ayant une faible résistance (poudres compactées, bétons de faible résistance et perméabilité élevée). En effet, ils ne peuvent pas subir la préparation nécessaire à une percolation radiale.

Dans cette configuration, le liquide traverse donc le matériau axialement. Pour cela, on s'assure de l'étanchéité latérale de l'échantillon. Le sens de l'écoulement peut également être choisi, en retournant la cellule ou non.

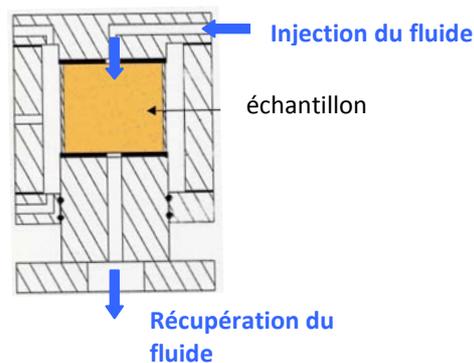


Figure C-IV- 1 : Schématisation de la cellule de percolation en mode axial descendant

#### 1.2.1.2. Mode radial

Dans cette configuration, les éprouvettes doivent être percées d'un trou axial pour permettre au liquide de traverser radialement l'éprouvette. Pour cela, elles doivent avoir une résistance mécanique suffisante pour permettre le carottage ; cette condition ne permet donc pas de travailler sur des matériaux à l'état frais.

Ce type de configuration a l'avantage de pouvoir percoler une masse de matériau relativement importante (500 g pour les échantillons de béton) tout en ayant une faible épaisseur d'éprouvette à traverser (33 mm), limitant de ce fait la pression d'injection à utiliser pour obtenir un débit permettant une analyse et ce sur un temps relativement court (entre 1 et 2 semaines).

On peut ensuite choisir un mode de percolation convergent ou divergent.

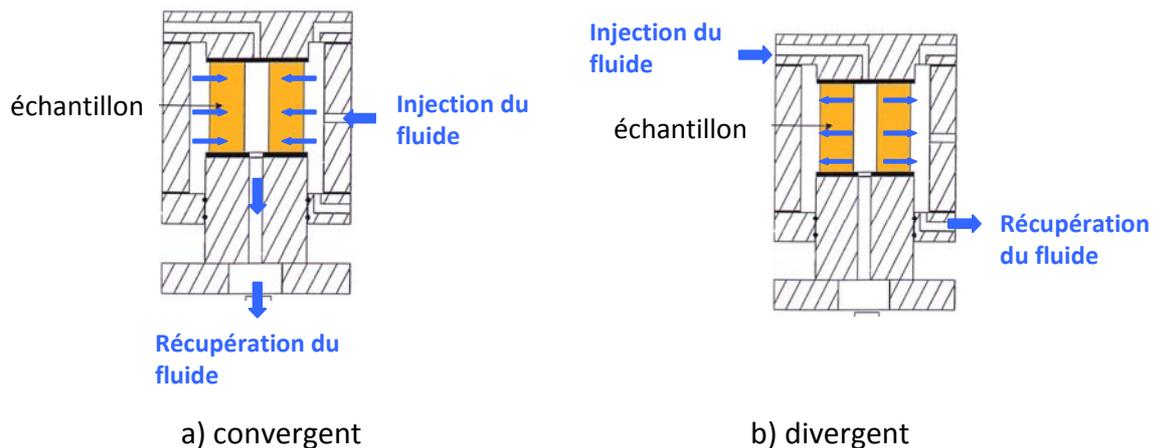


Figure C-IV- 2 : Schéma de la cellule de percolation en configuration radiale

(a) En *percolation radiale convergente*, on injecte le liquide par le côté de la cellule, les percolats sont ensuite recueillis par la cavité centrale de l'échantillon .

(b) En *percolation radiale divergente*, le liquide est introduit par l'ouverture centrale, l'injection est réalisée par l'arrivée supérieure de la cellule, le liquide percolant est ensuite collecté à la périphérie de l'échantillon.

Les pressions d'injections supérieures aux pressions critiques pouvant être subies par l'échantillon ont des effets contraires selon le mode de percolation :

- en percolation convergente, la pression modifie les dimensions des microfissures et entraîne une diminution de la perméabilité ;
- en percolation divergente, les contraintes exercées sont des contraintes de traction : la pression peut entraîner une augmentation de la perméabilité. Il faut s'assurer que la pression appliquée n'entraîne pas une rupture par traction de l'échantillon

Il faut également remarquer que, dans cette configuration, l'échantillon doit supporter un serrage axial assez important pour assurer l'étanchéité aux niveaux des joints plats. Il est soumis alors à une certaine force de compression qui ferait également diminuer la perméabilité des matériaux ([BAN et al., 05] cité par [NGU, 08]).

**Choix effectué** : Les dispositifs précédents sont ceux utilisés pour les études sur roches et bétons. Les matériaux routiers traités aux liants hydrauliques peuvent également être considérés comme des pierres artificielles composées de granulats, liant et eau. Cependant, les résistances mécaniques des sables et des graves traités aux liants hydrauliques sont beaucoup plus faibles que celles des bétons et des roches ; ceci ne permet pas en particulier une préparation d'échantillon par carottage de la zone centrale, comme cela était réalisé sur roche ou béton, pour permettre un essai de percolation de type radial convergent. Les échantillons de STLH et de GTLH doivent donc être soumis à une **percolation en configuration axiale**.

Nous avons choisi un mode d'**écoulement descendant** pour plusieurs raisons :

- ce type de percolation simule au mieux les phénomènes réels dans une couche de chaussée soumise à une infiltration d'eau de pluie ;
- les premières gouttes de filtrats peuvent être directement collectées.

1.2.2. Cellules de percolation

La cellule, présentée sur les figures C-IV-3 et -4, est composée d'éléments en acier inoxydable. L'étanchéité entre les divers éléments est assurée par une série de joints toriques. Trois tiges filetées M10 en acier inoxydable (160 mm de longueur) maintiennent en position variable le chapeau (selon la hauteur de l'éprouvette). Les embases supérieures et inférieures sont elles aussi maintenues par 3 tiges filetées M10.

La cellule initiale permet de travailler sur des échantillons de diamètre maximal de 70 mm et de hauteur maximale de 60 mm.



Figure C-IV- 3 : Cellule de percolation

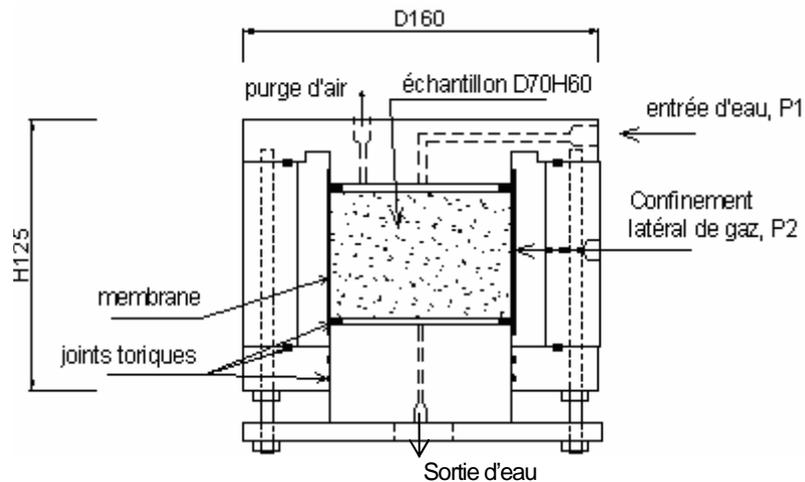


Figure C-IV- 4 : Schéma de la cellule de percolation en configuration axiale

Cette cellule peut donc être utilisée pour les STLH, compte tenu de leurs dimensions. En revanche, elle n'est pas adaptée à la percolation des GTLH 0/20. Nguyen [NGU, 08] a donc mis au point cette nouvelle cellule avec des dimensions plus importantes pour que cet essai soit réalisable sur les GTLH (figure C-IV-5).

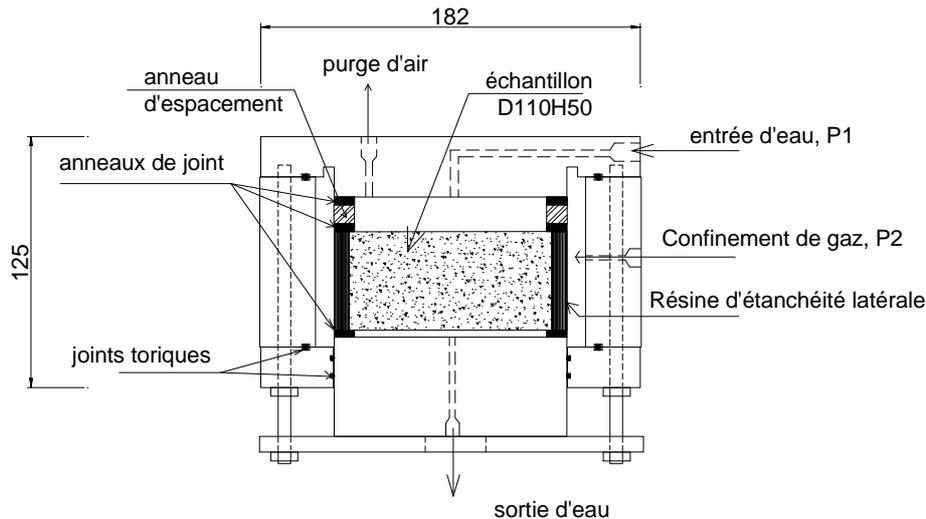


Figure C-IV- 5 : Schéma de la « grande » cellule de percolation en configuration axiale [NGU, 08]

Cette « grande » cellule a donc été conçue pour recevoir des éprouvettes ayant un diamètre au plus égal à 100 mm. En effet, pour être représentatif du matériau étudié, il est en général admis que les dimensions de l'échantillon doivent être au moins égales à 4 fois le diamètre du plus gros granulat, donc ici supérieures à 80 mm.

Cette cellule est presque la même que la précédente : les embases ont été agrandies en augmentant le diamètre global de la cellule et en diminuant l'espace libre entre l'échantillon et la paroi intérieure de la cellule. Ces embases de diamètre de 110 mm permettent de travailler avec les échantillons de diamètre de 50 à 100 mm. Un orifice de purge d'air en partie supérieure de la cellule a également été prévu.

Pour les deux cellules, un *anneau d'espacement* en inox a été rajouté entre la face supérieure de l'échantillon et l'arrivée de l'eau sous pression pour disposer d'un certain volume de liquide au niveau de la surface supérieure de l'éprouvette ; cela permet de répartir le fluide percolant de façon plus uniforme à la surface de l'échantillon.

La percolation sur lit de poudres est également possible ; le dispositif n'est pas présenté ici puisque le but ici est de travailler sur matériaux monolithiques.

### 1.2.3. Etanchéité

L'étanchéité latérale des éprouvettes est nécessaire pour s'assurer que l'eau va traverser l'échantillon longitudinalement et non pas s'échapper par le coté, avant d'avoir traversé totalement l'échantillon dans sa longueur.

Dans le cas des bétons et des roches, l'étanchéité latérale de l'échantillon était assurée par une membrane appliquée sur la paroi latérale de celui-ci, qui était tenue par une pression de confinement suffisamment grande par rapport à la pression d'injection d'eau [BAU, 78].

Cependant, dans le cas des sables et graves traités aux liants hydrauliques, la faible quantité de liant entraîne une résistance peu élevée par rapport aux bétons. Ceci engendre également un état de surface des échantillons, à l'état initial ou une fois rectifiés, beaucoup plus rugueux que celui des bétons et des roches. La présence importante de gros granulats de dimensions variées est également responsable de cet aspect. Ainsi, l'application d'une membrane et d'une pression de confinement comme c'était le cas pour le béton ([EID et al., 95], [COL, 90], [LOO et al., 02] cités par [NGU, 08])

pour assurer l'étanchéité latérale n'est plus compatible. Des premiers tests ont été réalisés avec cette méthode et ont révélé des fuites d'eau au niveau des joints entre l'échantillon et les embases de la cellule ainsi qu'au niveau de la paroi de l'éprouvette [NGU, 08].

De plus, la faible résistance mécanique de ces matériaux ne permettrait pas d'avoir un effort de serrage important appliqué sur l'échantillon. Aussi, une nouvelle solution d'étanchéité latérale, adaptée à ce type de matériaux cimentaires, a été mise en œuvre par Nguyen [NGU, 08].

La préparation du matériau se fait en 2 étapes :

- tout d'abord, l'application d'une couche mince de résine vinylester Atlac 580 Act pour rendre lisse la surface rugueuse latérale de l'échantillon et pour boucher en même temps les pores ;
- ensuite, après durcissement de cette première couche (au moins 12h), une couronne de résine polyuréthane de type Biresin® G26 est coulée autour de l'échantillon. Un tube PVC permet à la fois de constituer le moule pour couler cette résine mais aussi de renforcer la rigidité de cette dernière. Le choix s'est porté sur cette résine car elle présente l'avantage de durcir rapidement (moins de 15 minutes après le coulage) pour réduire le temps d'attente lors de la préparation de l'échantillon. L'épaisseur de la couche de résine polyuréthane est de 3 mm. Les deux extrémités des éprouvettes cylindriques sont ensuite sciées pour laisser apparaître le matériau en surface. La figure C-IV-6 présente ces différents stades de préparation des STLH. Ce mode de réalisation de l'étanchéité latérale est également utilisé pour les GTLH.

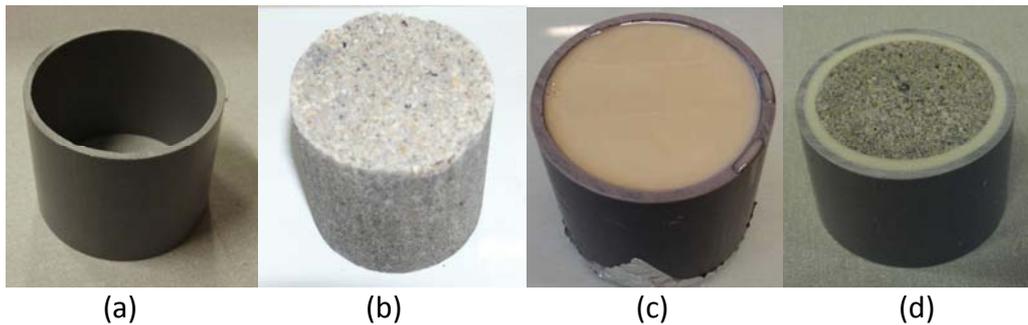


Figure C-IV- 6 : Différents stades de la préparation des STLH

- (a) : tube PVC utilisé comme moule et comme renfort de la résine
- (b) : STLH à une échéance d'au moins 28 jours
- (c) : STLH résiné
- (d) : STLH résiné et scié aux deux extrémités – échantillon prêt à être percolé

Après les différents essais, nous avons vérifié visuellement l'état des éprouvettes afin de détecter d'éventuels décollement entre la résine et l'échantillon. L'application d'une pression latérale de confinement a également permis de réduire les risques d'endommagement par pression des éprouvettes.

#### 1.2.4. Dimensions des échantillons

Compte tenu de toutes les précisions apportées ci-dessus, les dimensions qui ont été retenues pour les éprouvettes sont présentées dans le tableau C-IV-1.

	STLH	GTLH
$D_{\text{granulats}}$ maximal (mm)	2	20
Dimensions choisies de l'échantillon (Diamètre x Hauteur) (mm)	D50H45 <sup>(1)</sup>	D93H50 <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> échantillon obtenu par sciage à partir des éprouvettes D50H50 de STLH

<sup>(2)</sup> échantillon obtenu par carottage et sciage à partir des éprouvettes D160H320 de GTLH

*Tableau C-IV- 1 : Dimension des échantillons de MTLH pour l'essai de percolation*

Les dimensions des échantillons sont choisies en fonction de la taille initiale des éprouvettes et de façon à être représentatives vis-à-vis de la dimension maximale des granulats, soit :

- un diamètre de l'échantillon quatre fois supérieur à la dimension du gros granulats ( $D_{\text{échantillon}} > 4 * D_{\text{granulats}}$ ), ;
- une épaisseur de l'échantillon deux fois supérieure à celle du granulats ( $H_{\text{échantillon}} > 2 * D_{\text{granulats}}$ ).

Remarque : les diamètres des échantillons ne tiennent pas compte de la résine et du tube PVC.

#### 1.2.5. Mode de mise sous pression

Rabreau [RAB, 06] a utilisé un démultiplicateur de pression qui permettait de démultiplier jusqu'à 4 fois la pression d'air injectée et de transmettre cette pression au liquide. La pression appliquée était alors mesurée à l'aide d'un manomètre analogique. Cependant, plusieurs inconvénients ont été remarqués :

- la gamme de pression disponible uniquement de 8 à 40 bars, les faibles pressions n'étant pas disponibles ;
- l'oscillation de la pression au cours du temps lors d'un usage prolongé.

Pour y remédier, Nguyen [NGU, 08] a mis en place un nouveau système de mise sous pression. Il s'agit d'un générateur de pression, basé sur un perméamètre à eau pré-existant [PER, 05].

Le dispositif utilisé est présenté sur la figure C-IV-7. Il est constitué d'un réservoir sous pression ayant une capacité suffisante en liquide percolant ; la pression dans ce réservoir est maintenue constante à l'aide de la pression générée par une bouteille d'azote.

Le principe de fonctionnement est présenté sur la figure C-IV-8.

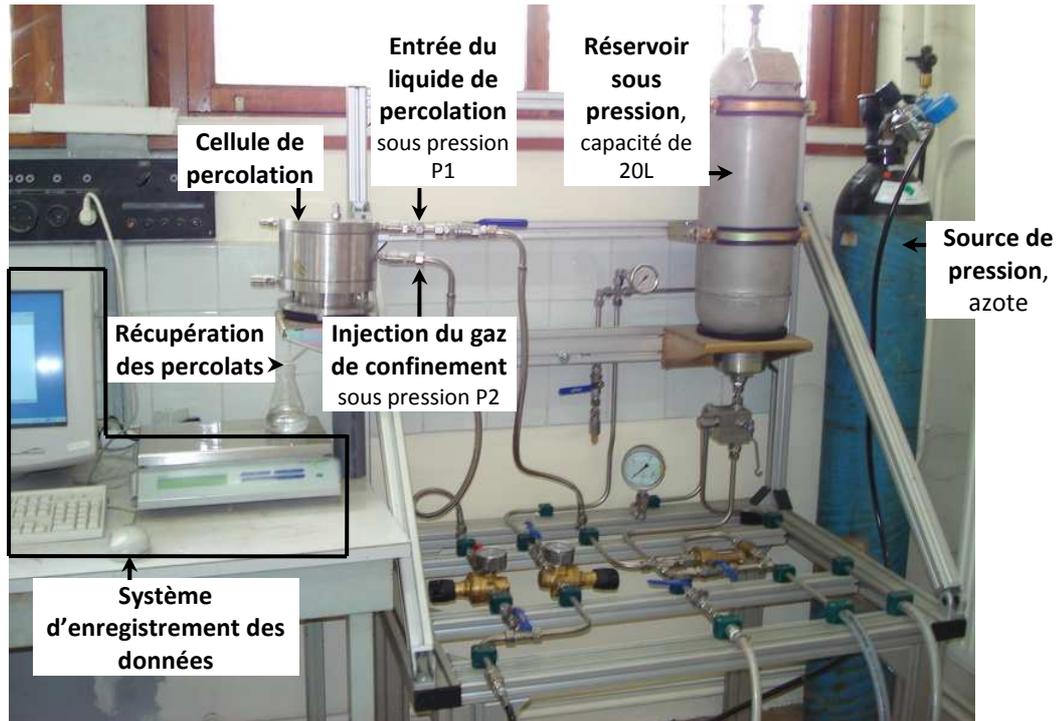


Figure C-IV- 7 : Système de mise en pression ( $P < 40$  bars)

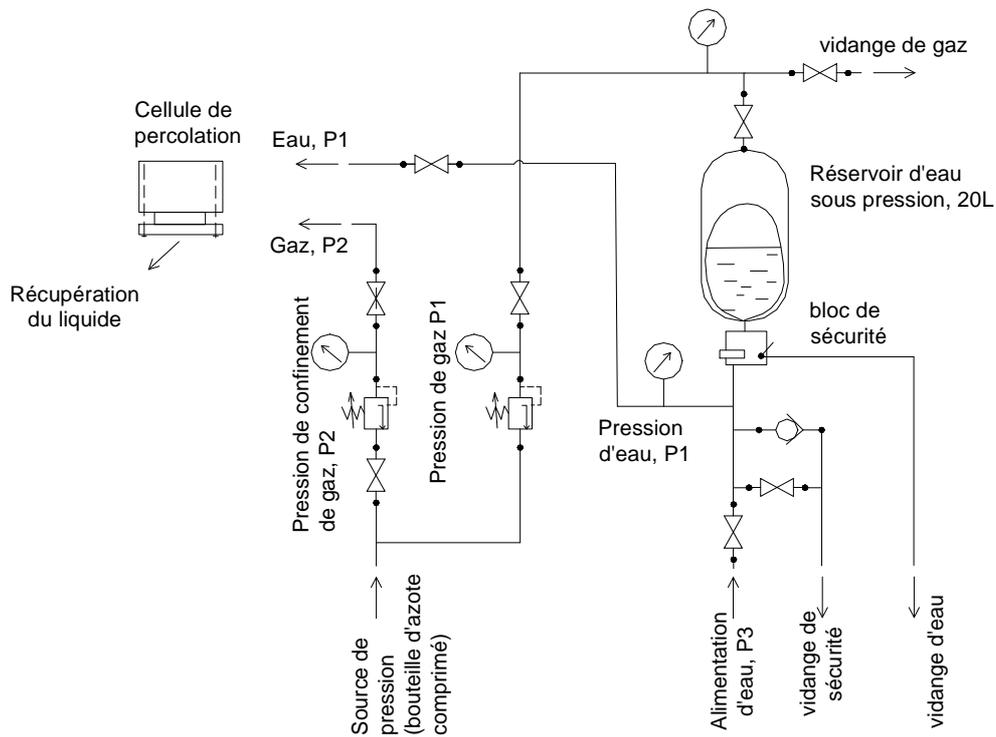


Figure C-IV- 8 : Schéma du système de mise en pression ( $P < 40$  bars)[NGU, 08]

Le système est conçu pour travailler dans une gamme de pression d'injection d'eau de 0 à 40 bars et permet également l'application d'une pression de confinement de gaz. Cette pression de confinement est utilisée lorsque la pression d'injection du fluide percolant est trop importante. Au-

delà d'une pression de travail de 4 bars, l'échantillon est mis sous confinement latéral de gaz. L'eau sous pression est générée à partir d'un réservoir de type accumulateur, dans lequel l'eau se trouve dans une vessie. Cette dernière est soumise à une pression d'azote assurée par une bouteille de gaz comprimé. Cette source de pression étant toujours stable, la pression d'eau P1 ne connaît pas de fluctuation. Une sortie de cette bouteille alimente également la branche de confinement de gaz P2. Les grandeurs de la pression P1 et P2 sont réglées par les limiteurs de pression et affichées séparément sur des manomètres. Le dispositif fonctionne avec un système de vannes d'ouverture et de fermeture du réseau, de vidange d'air et d'eau. Tous les matériels (vannes, manomètres, tuyaux) en contact sont en matières inoxydables.

### Cas des faibles pressions

Lorsque des pressions de percolation faibles sont requises (de 0 à 1,5 bars), deux variantes pour appliquer le fluide sous pression peuvent être utilisées : il s'agit soit d'une pression hydrostatique (figure C-IV-9), soit du dispositif présenté sur la figure C-IV-10.

Dans ce système (figure C-IV-10), le niveau supérieur de l'eau contenue dans un réservoir en plastique solide est soumis à une pression d'air comprimé du réseau, l'eau sous pression va alors sortir grâce à un tube plongeur placé au fond du réservoir. Le détenteur de pression d'air comprimé sert à régler la pression voulue, le manomètre d'eau à la sortie du réservoir permet de vérifier la pression d'eau servant à alimenter la cellule de percolation. Tous les systèmes sont en PVC ou en inox pour éviter toutes réactions avec l'eau.

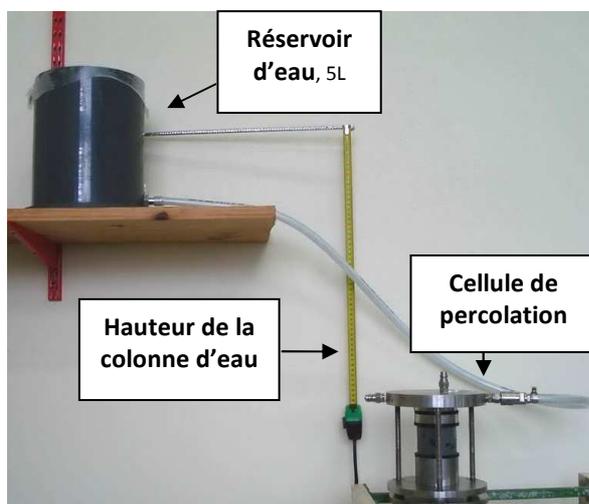


Figure C-IV- 9 : Colonne d'eau pour la pression  
( $P < 0,2$  bar)

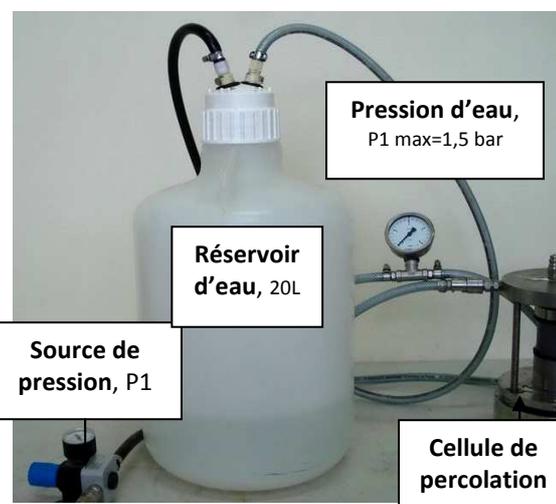


Figure C-IV- 10 : Système de mise en pression  
( $P < 1,5$  bars)

Cependant, ce système ne peut pas être utilisé pour des pressions inférieures à 0,3 bar. Or, certains matériaux très poreux et percolants comme certains sables traités nécessitent une pression d'injection inférieure à 0,2 bar. L'utilisation d'une colonne d'eau était alors requise (cf figure C-IV-9). Celle-ci se compose d'un réservoir d'eau se mettant à une certaine hauteur par rapport au niveau supérieur de l'échantillon, cette hauteur correspond à la pression effective exercée par le système sur l'échantillon.

L'application d'une pression de 0,3 bar implique de mettre en place une hauteur de colonne d'eau de 3 m. Cette hauteur n'étant pas disponible dans notre cas, nous avons rajouté un système (figure C-IV-11) permettant de travailler à des pressions faibles et en utilisant uniquement la colonne d'eau pour des pressions inférieures à 0,1 bar.



Figure C-IV- 11: Détendeur permettant d'abaisser la pression en sortie du générateur de pression

L'installation du détendeur choisi, intercalé entre la sortie du générateur de pression et la cellule, permet de régler la pression désirée entre 0,1 et 2,5 bars. Cette adaptation nous permet de nous affranchir du système prévu pour des pressions inférieures à 1,5 bars, utilisé par Nguyen. On ne peut cependant s'affranchir totalement de l'utilisation de la hauteur de colonne d'eau, car travailler à des pressions inférieures à 0,1 bar engendre d'utiliser le manomètre proposé dans sa gamme limite inférieure ; le risque est que la pression lue ne corresponde pas précisément à celle réellement appliquée.

En résumé, le système de mise sous pression est adapté à la pression appliquée :

- pour des *pressions de travail comprises entre 2,5 et 40 bars*, le dispositif utilisé est le générateur de pression présenté sur la figure C-IV-7. Par mesure de sécurité et pour éviter que les échantillons soumis à de trop fortes pressions par le biais du fluide ne soient déformés, une pression de confinement latéral est appliquée grâce à du gaz à partir d'une pression de 4 bars.
- pour des *pressions entre 0,1 et 2,5 bars*, le même dispositif est utilisé, mis à part le fait que l'on rajoute un détendeur entre l'entrée du fluide P1 et la cellule de percolation ;
- pour des *pressions inférieures à 0,1 bar*, la hauteur de colonne d'eau est utilisée (figure C-IV-9).

### 1.3. Déroulement de l'essai proposé

Le test de percolation proposé pour les MTLH consiste donc à faire subir aux éprouvettes, préalablement préparées, une percolation axiale descendante avec un fluide percolant sous pression, de façon à accélérer les phénomènes. Le fluide percolant choisi est de l'eau déminéralisée. La pression est choisie de façon à obtenir un L/S de 10 L/kg dans un délai maximal de l'ordre de 10 jours. Les éprouvettes testées ont au moins 28 jours.

Les conditions générales de l'essai sont donc posées. On se propose maintenant de décrire le protocole d'essai mis en place pour la réalisation de l'essai de percolation.

### 1.3.1. Pré-conditionnement

Une saturation préliminaire de l'échantillon avant percolation est nécessaire pour que des ponts de percolation puissent être établis entre les 2 faces de l'éprouvette. En effet, il ne s'agit pas de faire traverser le fluide dans l'échantillon uniquement par certains chemins préférentiels mais bien de mobiliser si possible tout le réseau poreux du matériau.

Cependant, une saturation de l'échantillon réalisée en le mettant dans une enceinte d'eau de saturation sous vide pourrait entraîner une lixiviation préalable. C'est pourquoi une saturation de l'éprouvette par percolation ascendante a été adoptée [NGU, 08].

Le protocole choisi est présenté sur la figure C-IV-12. Une fois l'échantillon placé dans la cellule, on commence par ouvrir la purge d'air dans l'espace supérieur pour s'assurer qu'il est rempli de liquide (a). Ensuite, la cellule est inversée et l'eau va alors saturer l'échantillon par le bas. Une fois que l'eau ressort par l'autre extrémité de la cellule, on peut considérer que l'échantillon est saturé. La cellule est à nouveau retournée pour, cette fois, commencer la percolation descendante.

La pression d'injection de « saturation » est choisie inférieure ou égale à la pression utilisée pendant l'essai de percolation proprement dit.

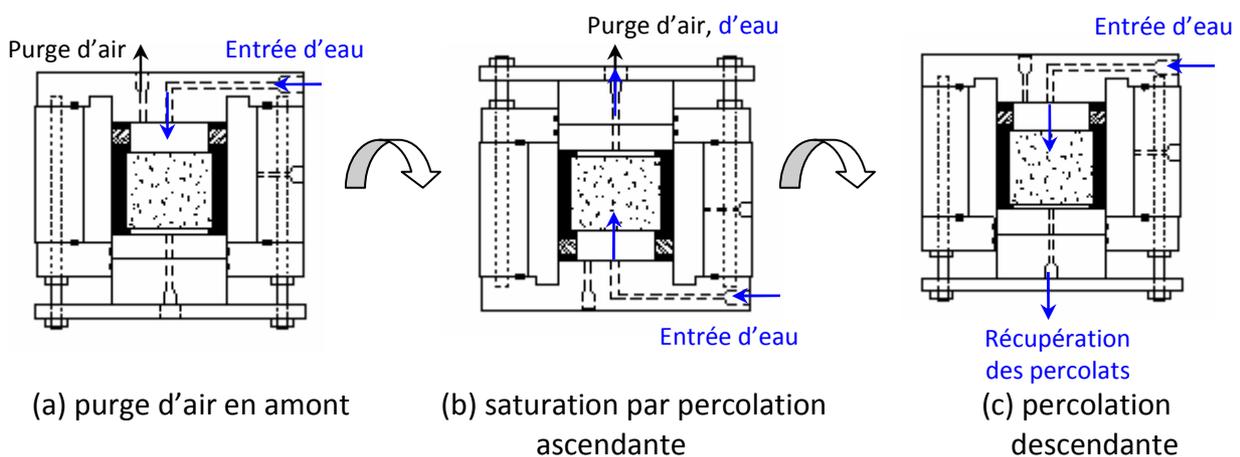


Figure C-IV- 12 : Différentes étapes du lancement de l'essai de percolation

### 1.3.2. Mise sous pression

Le but essentiel de l'essai de percolation est l'obtention de quantités de percolats suffisamment élevées pour représenter significativement la lixiviation que subirait le matériau in situ et ceci dans un délai d'essai raisonnable. On se fixe donc comme objectif de récupérer une quantité de percolats telle que, dans un délai maximal de l'ordre de 10 jours, le rapport liquide sur solide L/S atteigne 10 L/kg, cette valeur de L/S étant souvent utilisée par différents tests environnementaux normalisés. Des tests préliminaires sont donc réalisés pour déterminer la pression nécessaire adaptée à chaque type de matériau.

La pression d'eau à injecter sur l'échantillon pour avoir un débit de percolat voulu dépend bien sûr de la géométrie de l'échantillon et de la perméabilité du matériau. L'augmentation de la pression permet un essai accéléré du processus de percolation. Cependant, il faut s'assurer que l'état de contrainte engendré dans le corps d'épreuve n'endommage pas celui-ci. En effet, il est important de tenir compte de la notion de « pression critique » proposée par Baudracco [BAU, 72]. Il

a montré que les premières études sur la percolation, réalisées sans soumettre les éprouvettes à un freinage latéral contrôlé, étaient peu précises au niveau des mesures de perméabilité. Étant donné que les pressions latérales agissent sur les perméabilités à partir d'une certaine pression critique, il convient donc de ne pas dépasser ces pressions « limites » dans les essais de percolation si on ne veut pas modifier le réseau poreux des éprouvettes. Une pression mal adaptée aboutirait à une détérioration du matériau [TRI, 07]. Il est donc important d'adapter la pression au type de matériau étudié et de ne pas dépasser la valeur « critique » si l'on veut obtenir des résultats expérimentaux valables.

### 1.3.3. Suivi de l'essai et données enregistrées

Plusieurs données ont été enregistrées pendant les essais de percolation.

Tout d'abord, les courbes de débit ont été enregistrées puisque l'on rappelle que le choix de la pression de percolation a été faite en fonction des débits obtenus, de façon à respecter la contrainte de temps imposée. Ensuite, l'évolution de la composition chimique des fractions de liquide récupérées durant l'essai a également été suivie.

La mesure du débit se fait par l'enregistrement automatique des masses au cours du temps grâce à une balance connectée à un ordinateur (cf figure C-IV-7). Le débit instantané de liquide est mesuré pour connaître son évolution.

Pour le suivi de composition chimique, le liquide ainsi pesé est récupéré par fraction à différentes échéances au cours de l'essai. La quantité minimale à récupérer pour pouvoir analyser ces solutions par ICP-AES est de 10 mL. Les différents éléments analysés sont : Ca, Al, K, Na, Pb, Cr, Zn. Ils ont été choisis comme étant ceux qui nous permettraient de comprendre au mieux le relargage tout en tenant compte des contraintes expérimentales qui nous empêchent certaines fois d'obtenir de grandes quantités de percolats.

La première collecte consiste à récupérer la première fraction qui sort de l'échantillon, c'est-à-dire celle qui a permis de saturer l'éprouvette. Elle va permettre de connaître les conditions initiales de l'essai.

Une fois cette première fraction obtenue, d'autres fractions sont récupérées jusqu'à l'obtention d'un L/S de 10 L/kg.

Pour la collecte de ces fractions successives, une quantité d'acide correspondant à 1 % en masse du percolat est introduite de façon à ce que la solution ne puisse pas se carbonater. Les flacons sont ensuite stockés dans une enceinte froide en attente d'analyse. Ces acidification et conservation à froid sont conformes à la norme NF EN ISO 5667-3.

Les suivis du pH et de la conductivité ont également été mis en place sur certaines éprouvettes. Le système de collecte étant à l'air libre, les percolats récupérés se carbonatent inévitablement. Les mesures de pH et de conductivité s'en trouvent alors altérées. Pour limiter le temps d'exposition à l'air libre, on ne récupère que la quantité minimale nécessaire pour procéder à ces deux mesures.

Les masses des éprouvettes avant et après percolation ont également été enregistrées. Cela permettra d'estimer si la saturation des éprouvettes a été effective ou non.

#### 1.3.4. Mode de présentation des résultats

##### 1.3.4.1. Rappels sur les mécanismes de base du relargage

Il existe trois principaux processus chimiques qui contrôlent le relargage :

- la *dissolution* d'un minéral qui correspond à son changement d'état en présence d'un solvant. On définit alors la « solubilité » qui représente la capacité à se solubiliser et qui indique la tendance à la mobilisation de cette substance par lessivage ;
- le *processus d'adsorption* qui correspond à la fixation de molécules entraînant un changement de la nature des ions ;
- la *disponibilité* (potentiel de relargage) ou le contenu total.

Il existe également des mécanismes physiques :

- la *percolation* à travers un matériau ; c'est le phénomène majoritaire pour les matériaux poreux ;
- la *diffusion*, qui correspond au transport des constituants uniquement par mouvement des molécules en absence de flux. Elle domine pour les matériaux ayant une faible perméabilité, l'eau des pores étant alors stagnante ;
- le *lessivage de surface* des produits solubles principalement en périphérie des matériaux monolithiques.

##### 1.3.4.2. Choix de représentation

Les différentes courbes (débit, relargage, pH, conductivité) sont tracées *en fonction du ratio liquide sur solide, L/S* et non pas en fonction du temps. En effet, l'essai de percolation est mené à pression constante, ce qui entraîne des débits différents selon les éprouvettes et donc des temps d'essai variables. La représentation en fonction du L/S permet de s'affranchir du paramètre « temps des essais », pour pouvoir comparer les échantillons entre eux. De plus, l'échelle en L/S peut également être utilisée pour extrapoler les résultats des tests à des conditions de terrain, pertinent pour évaluer l'impact. L'échelle de temps peut être estimée à partir du L/S par calcul à condition de fixer certains paramètres (hauteur du matériau, densité, pluviométrie,...) [SLO et al., 04].

Pour le scénario considéré, on regarde l'impact sur le sol et sur les eaux souterraines. On peut s'intéresser à la fois à la quantité totale relarguée (en mg/kg) aussi bien qu'aux pics de concentration (mg/L) qui pourraient apparaître dans les eaux. La mise en place du test de percolation permet de répondre à ces questions.

Nous avons choisi de représenter les résultats en *mg/L* car cela permet notamment d'évaluer si une espèce contrôle la solubilité ; de plus, les concentrations ainsi présentées sont également représentatives de la concentration dans l'eau des pores des matériaux routiers [SLO et al., 04].

Le relargage est principalement contrôlé par la solubilité ou la disponibilité, processus chimiques de base du relargage. La distinction entre les deux phénomènes est cruciale pour l'interprétation des données. L'identification des mécanismes qui contrôlent le relargage permet de prédire notamment le relargage à différentes échelles de temps. Ainsi, la représentation en mg/L permet de comparer la solubilité des contaminants qui reflète la spéciation des éléments et les conditions imposées par le fluide percolant [SLO, 96].

A partir des résultats des courbes de relargage, les mécanismes inhérents peuvent être identifiés sur toute la gamme de L/S, à condition que les conditions pendant le test ne diffèrent pas trop,

notamment au niveau du pH. Son suivi est donc indispensable. On peut donc identifier le contrôle de la solubilité par une espèce mais aussi un lessivage éventuel. La figure C-IV-13 illustre ces phénomènes.

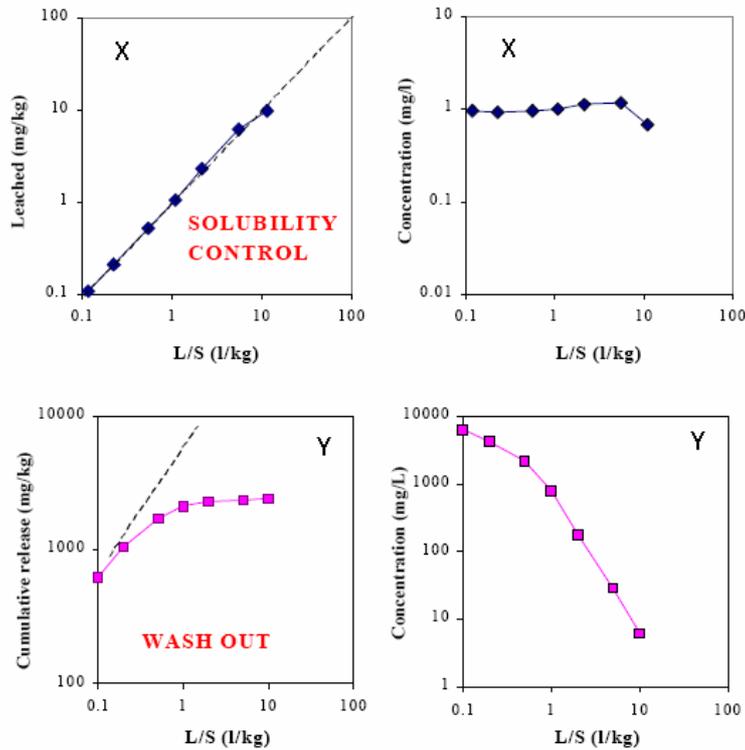


Figure C-IV- 13 : Interprétation des résultats issus d'un test de percolation [SLO et al., 04]

Deux comportements sont présentés : l'espèce « X » contrôlant la solubilité et l'espèce « Y » qui subit un lessivage. Deux types de représentation sont également utilisés : le relargage (mg/kg) ou la concentration (mg/L) en fonction du L/S. La représentation dans l'une ou l'autre unité permet de reconnaître le comportement de l'espèce pendant l'essai.

L'espèce X montre une concentration constante en fonction du L/S, ce qui correspond à une pente 1 :1 (représentée en pointillés) sur la courbe de relargage. La concentration de l'espèce Y diminue rapidement en fonction du L/S ce qui engendre, sur la courbe cumulative de relargage, une courbe dont la pente est inférieure à celle représentée en pointillés [SLO et al., 04].

On peut également vérifier si les mécanismes de relargage sont diffusifs ou non.

La diffusion est régie par le mouvement des espèces sous l'effet d'un gradient de concentration.

Dans un milieu poreux saturé, pour lequel la solution est infiniment diluée, si le gradient de concentration est unidirectionnel (selon x, par exemple), le transport de particules non chargées est régi par la première loi de Fick :

$$J = D_e * \frac{\partial C}{\partial x}$$

Avec J : flux de l'espèce considérée (en mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>),  
D<sub>e</sub> : coefficient de diffusion effectif (en m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>),  
C : concentration de l'espèce (en mol.m<sup>-3</sup>).

Toujours pour un matériau saturé, la deuxième loi de Fick, permet d'obtenir une relation où intervient le temps :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e * \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

La résolution de cette équation montre que la cinétique de diffusion de l'espèce est proportionnelle à la racine carrée du temps.

Ainsi, si l'on considère que le milieu est saturé, on peut vérifier si le relargage des différents éléments suit la loi de diffusion ou non, en traçant le relargage cumulé (mg/kg) en fonction de la racine carrée du temps.

Cependant, le protocole opératoire expliqué précédemment a été mis en place pour ne récupérer que des collectes « instantanées » sans récupérer la totalité des percolats. En effet, le suivi de la composition des percolats n'a pas été fait en continu. Pour calculer le relargage en cumulé, nous ferons donc l'hypothèse que la concentration du percolat recueilli entièrement à l'instant t pendant une période T est constante jusqu'au précédent prélèvement réalisé à t-1 et prélevé pendant une période T'. Le relargage cumulé jusqu'à un L/S de 10 L/kg a été obtenu en calculant l'intégrale sous la courbe du relargage en fonction du L/S.

Remarque : pour estimer si une espèce contrôle la disponibilité, la représentation des résultats en mg/kg est nécessaire. En parallèle, il serait intéressant de mettre en place un test de lixiviation qui permettrait de connaître la fraction disponible maximale des matériaux routiers. Le test hollandais NEN 7371 permet d'obtenir le contenu maximal extractible, ce qui correspond à la quantité d'éléments qui peut être lixiviée sous des conditions environnementales extrêmes, par exemple dans le très long terme, après désagrégation du matériau. Le test de dépendance au pH le permettrait également par extrapolation des résultats. Cela permettrait de déterminer si une espèce contrôle la disponibilité et quel degré de rétention elle présente (cf figure C-IV-14).

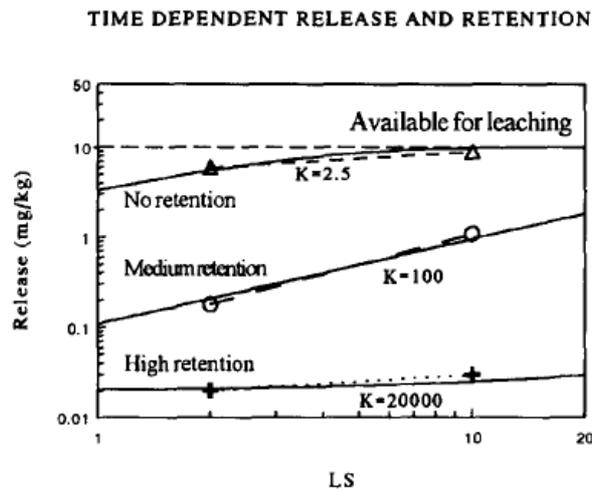


Figure C-IV- 14 : Mise en relation des résultats des tests de percolation avec la disponibilité des éléments [SLO, 96]

Si la courbe de relargage rejoint rapidement la courbe de disponibilité, l'espèce contrôle la disponibilité et ne présente pas une rétention importante. En revanche, dans les autres cas, cela montre l'influence de la spéciation chimique.

La réalisation d'un de ces deux tests permet également de déterminer une asymptote vers laquelle chaque élément tend à long terme. Cela permet ainsi d'avoir une estimation du relargage à long terme des matériaux routiers.

## 2. Comparaison avec un test normalisé

Estimer le relargage des matériaux routiers à l'aide d'un test non normalisé ne pourrait pas permettre d'envisager la valorisation des sédiments traités Novosol®. C'est pourquoi il nous a paru important de soumettre également les matériaux routiers à un test normalisé. Il existe de nombreux tests de lixiviation. Pour pouvoir comparer les résultats avec ceux obtenus grâce au test de percolation proposé, le test de lixiviation devait avoir des conditions opératoires les plus proches possibles. Le test NF EN 12457-2 a donc été choisi.

Le protocole de cette norme précise de réduire le matériau à 4 mm puis d'introduire 90g de matériau (en tenant compte du taux d'humidité) avec de l'eau déminéralisée dans un rapport L/S de 10 L/kg. Un agitateur à retournement assure ensuite le mélange pendant 24h. Après filtration, on acidifie pour la conservation en attente de l'analyse.

Comme le test de percolation proposé, il utilise de l'eau déminéralisée et est arrêté dès l'obtention d'un L/S de 10 L/kg. En revanche, il utilise le matériau sous forme granulaire. Les échantillons testés sont tous arrivés à 28 jours de maturation.

Il est précisé que le matériau qui subi le test de lixiviation NF EN 12457-2 est soumis à des conditions standardisées qui sont considérées comme peu représentatives d'un scénario d'exposition réel. Il s'agit d'un test utilisé pour valider le respect de seuils de référence et est couramment utilisé pour estimer le potentiel polluant d'un matériau. Il fait partie de la procédure d'admission des déchets en décharge, d'après la décision du Conseil n° 2003/33/CE du 19 décembre 2002.

L'estimation du potentiel polluant est donc visée par les deux tests proposés. Une comparaison des résultats sera donc faite. Ce rapprochement est possible par la biais de la représentation des résultats de percolation en cumulé. En effet, la représentation du relargage en cumulé jusqu'à un

certain L/S permet d'obtenir des informations que l'on peut alors comparer avec d'autres tests, tels que le test de lixiviation NF EN 12457-2, à condition que le fluide utilisé pendant l'essai soit identique (car c'est lui qui détermine le pH). Le calcul du relargage cumulé jusqu'à un L/S de 10 L/kg, comme pour le test de lixiviation, permet de comparer les résultats issus des deux tests.

## SYNTHESE

- Le test de percolation proposé permet d'étudier des échantillons monolithiques sous un aspect dynamique avec des conditions expérimentales choisies arbitrairement (tout en essayant de se rapprocher des conditions réelles (eau, échantillon monolithique)).
- Il pourrait constituer un test de routine pour l'étude environnementale ou une étape préalable avant de passer à la réalisation d'une planche routière.
- Principales caractéristiques du test de percolation proposé :
  - mise sous pression pour accélérer les débits de percolation et donc les phénomènes ;
  - percolation axiale avec saturation ascendante au préalable ;
  - eau comme fluide percolant.
- Contrainte imposée : obtenir un L/S de 10 L/kg dans un délai maximal de l'ordre de 10 jours.

## Chapitre C-V

# Performances environnementales – résultats et analyse

*Après avoir présenté les protocoles opératoires des tests auxquels vont être soumis les matériaux routiers dans le chapitre précédent, les résultats obtenus pour le test de percolation proposé et pour celui de lixiviation NF EN 12457-2 sur les STLH et les GTLH sont exposés ici. Une caractérisation des éprouvettes a également été réalisée pour tenter de comprendre les données expérimentales obtenues. La comparaison entre les deux tests est aussi présentée ainsi qu'avec les guides méthodologiques exposés dans la partie A.*

### SOMMAIRE

---

<b>1. Percolation sur STLH.....</b>	<b>202</b>
1.1. Résultats et analyse .....	202
1.2. Essais complémentaires sur les éprouvettes .....	214
<b>2. Percolation sur GTLH .....</b>	<b>223</b>
2.1. Résultats et analyse .....	223
<b>3. Comparaison avec un test de lixiviation standard normalisé .....</b>	<b>230</b>
3.1. Résultats.....	230
3.2. Comparaison avec le test de percolation proposé .....	231
<b>4. Comparaison avec les guides méthodologiques pour l'acceptabilité des matériaux alternatifs en techniques routières.....</b>	<b>232</b>
4.1. Avec la version provisoire de 2009 .....	232
4.2. Avec la version provisoire de 2010 .....	234
<b>SYNTHESE.....</b>	<b>235</b>
<b>Conclusion – C .....</b>	<b>236</b>

---

## 1. Percolation sur STLH

### 1.1. Résultats et analyse

Une campagne d'essais a été mise en place pour déterminer la pression à appliquer. On rappelle que l'objectif fixé est d'atteindre un L/S de 10 dans un délai de l'ordre de dix jours maximum quel que soit le type d'échantillon utilisé, tout en s'assurant que l'éprouvette ne se détériore pas sous l'effet de la pression choisie. Dans le cas des STLH, la masse de matériau introduite est voisine de 200g ; un L/S de 10 dans un délai maximal de l'ordre de 10 jours revient à obtenir un débit minimum de 8 mL/h.

Les essais préliminaires ont montré qu'une pression de 0,1 bar pour les ST0 et de 0,35 bar pour les SS3 permettent d'obtenir des courbes répétables. Les pressions étant très faibles, nous avons choisi de garder les mêmes pressions pour saturer les éprouvettes. Les durées moyennes des tests sont tout à fait correctes vis-à-vis de la contrainte de temps imposée : 2 jours pour les ST0 et 4,1 jours pour les SS3.

#### 1.1.1. Courbes de débit en fonction du L/S

##### 1.1.1.1. ST0

La figure C-V-1 présente le suivi des débits en fonction du L/S.

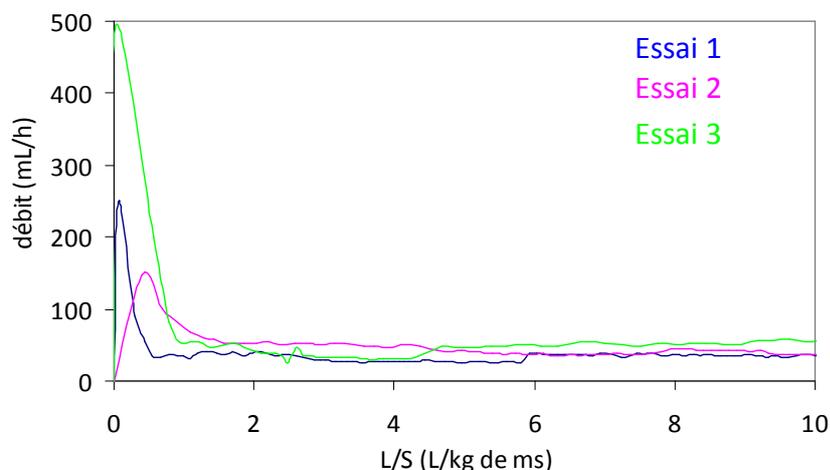


Figure C-V- 1 : Courbe de débit en fonction du L/S pour les ST0

Ces courbes montrent toutes un pic de débit au début de l'essai qui est suivi par une deuxième phase dans laquelle le débit se stabilise. La hauteur du pic diffère d'un échantillon à l'autre et est certainement fonction de l'état structural de l'échantillon.

On peut surtout remarquer que les débits atteints lors du régime permanent sont du même ordre de grandeur, en moyenne de l'ordre de 35 mL/h.

Les essais ont été arrêtés lorsque le L/S de 10 a été atteint. Puisque les valeurs de débit en régime permanent sont identiques, ce sont les valeurs de débit en début d'essai qui conditionnent le temps mis pour atteindre la fin de l'essai.

1.1.1.2. SS3

La figure C-V-2 présente les variations de débit en fonction du ratio L/S.

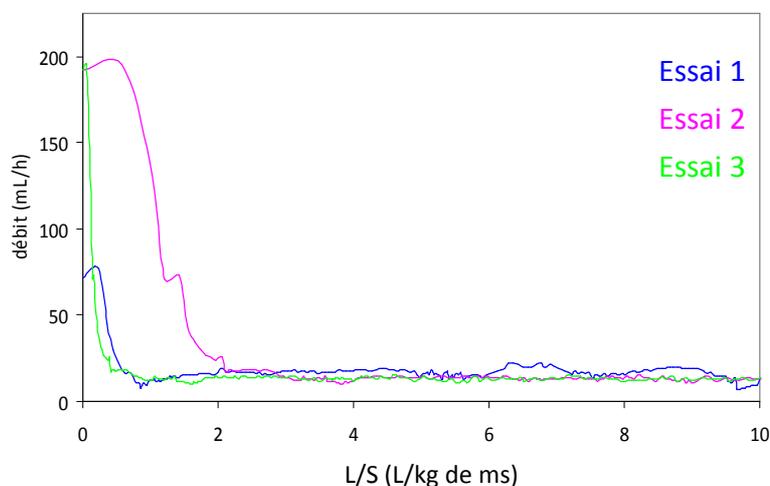


Figure C-V- 2 : Courbe de débit en fonction du L/S pour les SS3

Les mêmes remarques que celles faites pour les ST0 sont valables pour les SS3. On peut noter la présence d'un pic en début d'essai, plus ou moins important en fonction de l'échantillon. Un régime permanent est atteint pour toutes les éprouvettes de SS3, le débit moyen étant de l'ordre de 20 mL/h.

1.1.1.3. Conclusion

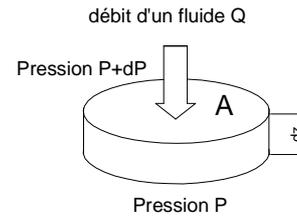
Le tableau C-V-1 rassemble les différentes données relatives aux éprouvettes de STLH ainsi que les résultats issus des tests de percolation concernant l'écoulement du fluide percolant.

Matériaux	STLH	
	ST0	SS3
Sable 0/2	93 %	63 %
Sédiments Novosol® 0/2 mm	-	30 %
Liant CEM I 52,5R	7 %	7 %
Dimension $\Phi \times H$ (mm)	$\Phi 50$ H45	$\Phi 50$ H45
Masse sèche de l'échantillon (g)	<b>181,2</b>	<b>167,7</b>
Pression (bar)	0,1	0,35
Débit moyen (mL/h)	35	20
Durée (jours) pour obtenir L/S=10	<b>2</b>	<b>4,1</b>
Perméabilité k (m <sup>2</sup> )	$2,2 \times 10^{-14}$	$3,6 \times 10^{-15}$

Tableau C-V- 1 : Bilan des essais de percolation sur les STLH

La perméabilité k, qui caractérise l'aptitude d'un matériau poreux à se laisser traverser par un fluide sous un gradient de pression, est calculée à partir de la relation de Darcy qui exprime le débit volumique Q d'un fluide de viscosité  $\mu$  qui traverse une épaisseur dz de matériau poreux de section apparente A sous la différence de pression dP.

$$Q = -\frac{k}{\mu} \times A \times \frac{dP}{dz}$$



- avec :  $k$  : perméabilité du matériau ( $m^2$ )  
 $Q$  : débit volumique traversant la surface  
 du matériau poreux ( $m^3/s$ )  
 $\mu$  : viscosité dynamique du fluide (Poiseuille)  
 $A$  : surface apparente de l'échantillon ( $m^2$ )

La loi de Darcy s'appuie sur l'hypothèse d'un écoulement laminaire et permanent. Cette relation appliquée à un liquide incompressible tel que de l'eau permet donc de calculer la perméabilité  $k$  d'un échantillon selon la relation suivante :

$$k_{\text{eau}} = \frac{\mu \times Q_s \times L}{A \times (P_e - P_s)}$$

- avec  $A, L$  : surface et épaisseur de l'échantillon  
 $P_e, P_s$  : pressions à l'entrée et à la sortie de l'échantillon  
 $Q_s$  : débit à la sortie de l'échantillon.  
 $\mu$  : viscosité dynamique du fluide [Pa.s]

Rq : dans le cas de l'eau,  $\mu = 10^{-3}$  Pa.s

Au final, on constate qu'une pression plus élevée appliquée sur les SS3 par rapport aux ST0 permet d'obtenir un débit moyen en régime permanent moins important.

Les échantillons avec sédiments présentent donc une perméabilité moins importante que les sables témoins. Une première caractérisation des éprouvettes de STLH (cf chapitre C-III) avait mis en évidence que les SS3 sont plus poreux que les ST0. Si la perméabilité est moins importante alors que la porosité l'est plus, la porosité des SS3 n'est donc pas connectée.

Cette baisse de perméabilité a également été détectée dans les bétons incorporant des granulats légers ([CHI et al, 01] cité par [ELS et al., 05]) ; elle a été attribuée au fait que la zone de transition est plus dense autour des granulats légers qu'autour des granulats « normaux ». Ces résultats ne sont donc pas en contradiction avec les explications fournies dans le chapitre C-III.

Un autre point à aborder est le choix de la pression. En effet, certaines éprouvettes ont montré des débits moins importants alors que la même pression était appliquée. Nous avons alors choisi d'augmenter la pression ; la figure C-V-3 présente la courbe de débit obtenue pour ce type d'éprouvette en comparaison avec les courbes obtenues pour les autres échantillons de SS3 déjà présentées. La pression a été augmentée à 1 bar (au lieu de 0,35 bar) et le débit obtenu est le même. On peut alors se demander si adapter la pression à l'éprouvette de façon à toujours obtenir les mêmes valeurs de débit en régime permanent ne serait pas plus judicieux que d'appliquer toujours la même pression quelle que soit l'éprouvette. Cependant, ceci entraînerait de devoir modifier fortement le montage expérimental en ajoutant un dispositif permettant d'ajuster automatiquement la pression. Nous avons choisi de conserver la méthode de travail utilisée par Nguyen [NGU, 08], c'est-à-dire de travailler à une pression constante et de laisser évoluer les débits.

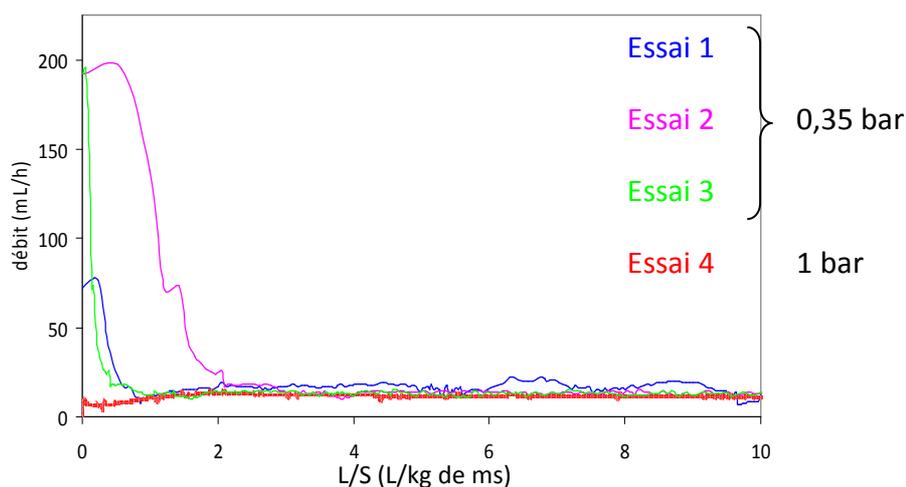


Figure C-V- 3 : Courbe de débit en fonction du L/S pour les SS3

### 1.1.2. Suivi de la composition des percolats

Le tableau C-V-2 présente l'allure des courbes de relargage des différents éléments (déjà cités dans le chapitre C-IV) en concentration en fonction du L/S pour les essais de percolation, dont les courbes de débit ont déjà été présentées.

#### Remarque :

- les limites de détection relatives à chaque élément sont représentées en traits pointillés pour les mineurs. Pour les majeurs, les valeurs détectées sont largement supérieures aux seuils de détection de l'appareil et n'ont donc pas été reportés.
- les concentrations de plomb pour les ST0 sont inférieures à la limite de détection de l'appareil.

Pour les majeurs, de façon générale, pour les SS3 comme pour les ST0, l'ordre de grandeur comme l'allure des courbes sont similaires entre les deux mélanges. Le calcium et l'aluminium semblent contrôler la solubilité alors que les alcalins (Na, K) présentent un lessivage très rapide.

Pour les mineurs, pour les ST0, le plomb n'est pas détectable ; le chrome et le zinc ont des relargages proches de la valeur de limite de détection de l'appareil. Comme il n'y a pas de sédiment dans les mélanges témoins, le chrome et le zinc viennent essentiellement du ciment, puisque le sable normalisé contenait très peu de polluant (cf chapitre C-I).

Pour les SS3, on rappelle que dans le sédiment traité, les principaux polluants par ordre décroissant sont le zinc, le plomb et le chrome. Le plomb devient détectable pour les SS3 et comme pour le zinc, il est détectable en début d'essai. En effet, au-delà d'un L/S de 4 L/kg de matière sèche, les valeurs sont inférieures à la limite de détection de l'appareil. Ainsi, le zinc, bien que polluant majoritaire dans le sédiment, n'apparaît pas comme étant fortement lixiviable et soluble, d'autant plus que l'ordre de grandeur reste voisin de celui des ST0. Le chrome, en revanche, est détectable pendant tout l'essai de percolation et la quantité détectée reste plus ou moins stable. Les polluants étudiés montrent tous rapidement des signes d'épuisement ou de non solubilité, mis à part le chrome pour les SS3. Parmi les trois principaux polluants, le chrome apparaît comme étant le plus lixiviable de tous.

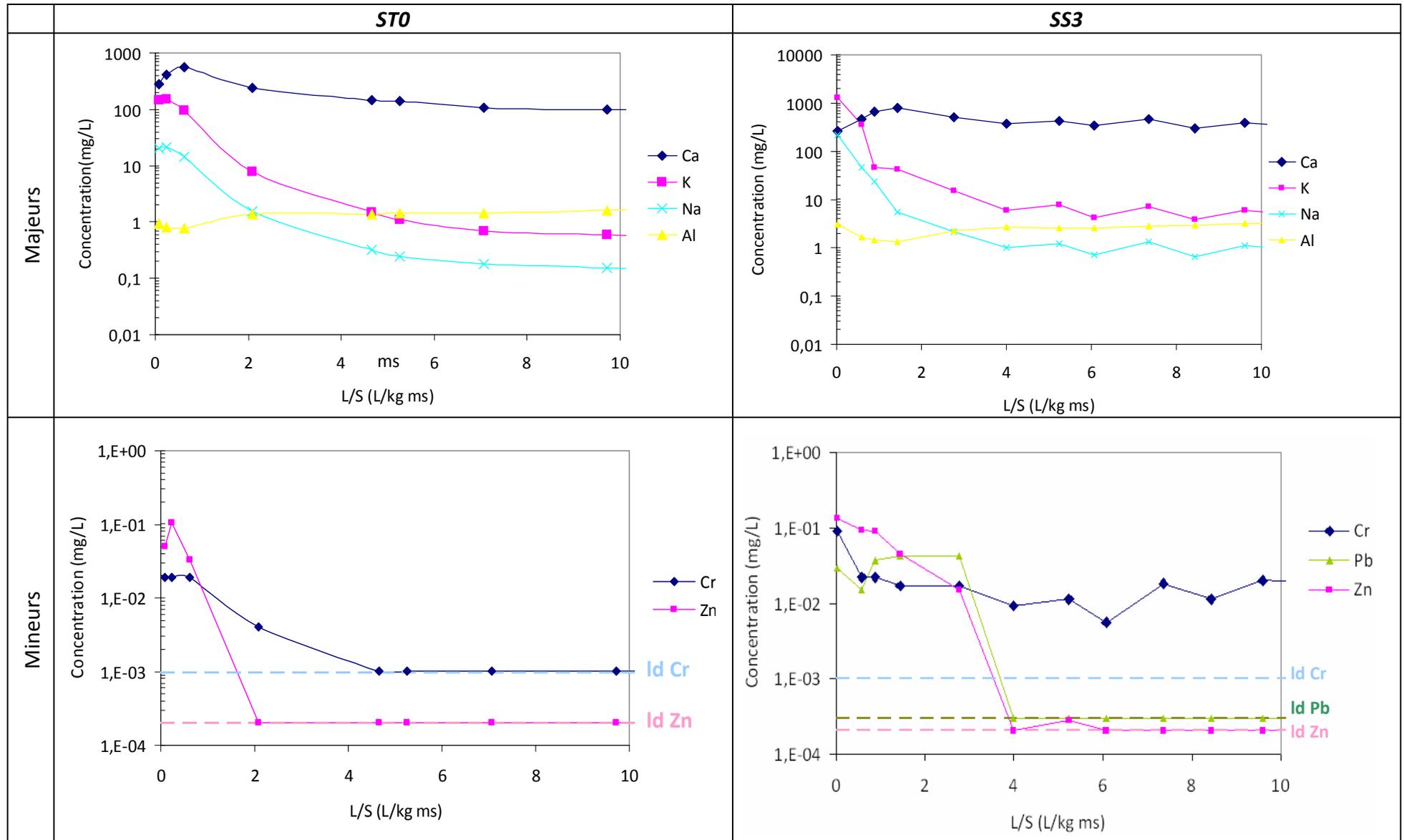


Tableau C-V- 2 : Relargage issus des tests de percolation sur STLH

Si on compare la composition *théorique* en polluants des STLH (tableau C-V- 3), obtenue au prorata du taux de pollution de chaque composant (cf chapitre C-I), avec le relargage cumulé obtenu par percolation, on constate que le relargage pour la percolation n'est pas fonction du taux initial de polluant. Ceci est fortement sensible sur le relargage du plomb pour les ST0. C'est le polluant majoritaire dans les sables témoins et il n'est pas détectable dans les percolats.

Calcul théorique	ST0				SS3			
	Composition (%)	En mg /kg			Composition (%)	En mg /kg		
		Zn	Pb	Cr		Zn	Pb	Cr
Sédiment PC	0	6166,5	1296,9	428,6	30	6166,5	1296,9	428,6
Sable 0/2	93	26,0	94,4	5,0	63	26,0	94,4	5,0
Ciment	7	100,7	126,3	104,5	7	100,7	126,3	104,5
TOTAL théorique	100	<b>31,2</b>	<b>96,6</b>	<b>12,0</b>	100	<b>1873,4</b>	<b>457,4</b>	<b>139,0</b>
		<b>Pb &gt; Zn &gt; Cr</b>				<b>Zn &gt;&gt; Pb &gt; Cr</b>		
Percolation cumulé jusqu'à L/S = 10 (mg/kg)		<b>0,116</b>	<b>&lt; 0,030*</b>	<b>0,018</b>		<b>0,137</b>	<b>0,098</b>	<b>0,143</b>
		<b>Zn &gt; Cr</b>				<b>Cr &gt; Zn &gt; Pb</b>		

\* : limite de détection de l'appareil

Tableau C-V- 3 : Composition théorique en polluants des STLH

La question de la quantité présente n'explique pas les relargages observés et la notion de disponibilité intervient donc. La compréhension des phénomènes qui ont lieu lors du test de percolation, avec la possibilité d'estimer l'influence de la diffusion ou de la perméabilité, permettrait d'expliquer le relargage des éléments.

En effet, lors des essais de percolation et de lixiviation, deux principaux phénomènes sont mis en jeu : la perméabilité et la diffusion. D'une part, la perméabilité, qui fait référence à un écoulement dû à un gradient de pression, entre en jeu puisqu'il s'agit d'un essai de percolation sous pression. D'autre part, la diffusion va également intervenir. En effet, un gradient de concentration existe dès lors que l'eau va pénétrer dans le matériau, puisque les compositions chimiques du percolant et de la solution porale sont différentes. Comme la diffusion caractérise le mouvement des espèces contenues dans un fluide dû à un gradient de concentration, elle va également participer aux mécanismes réactionnels.

Un relargage diffusif se fait en fonction de la racine carrée du temps (cf chapitre C-IV).

Le relargage cumulé estimé (cf chapitre C-IV) a été tracé en fonction de la racine carrée du temps, pour vérifier si certaines espèces ont un comportement diffusif pendant les essais de percolation des STLH. Si l'évolution est linéaire, le comportement de l'espèce est diffusif.

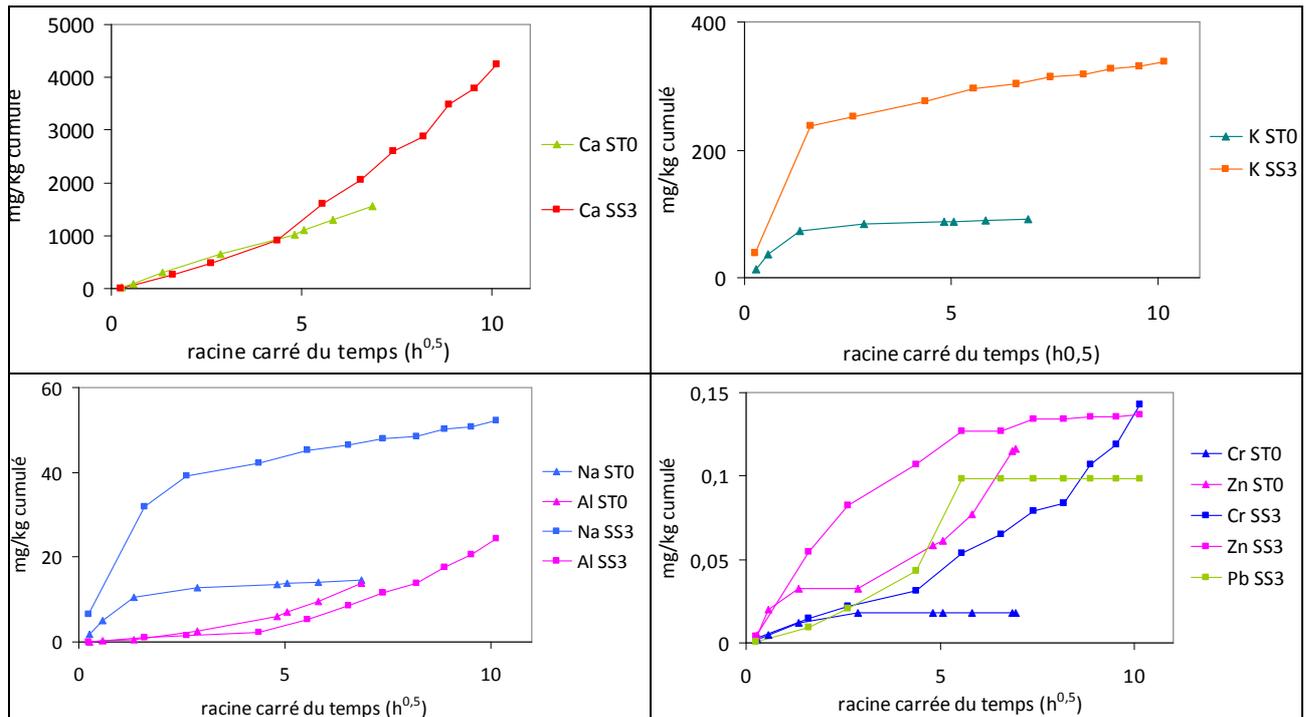


Tableau C-V- 4 : Relargage cumulé en fonction de la racine carrée du temps pour les STLH

Les relargages cumulés ont été tracés sur différents graphiques car les valeurs cumulées finales sont très différentes et cela permet ainsi de pouvoir dilater chaque courbe au maximum.

Les relargages pour les sables témoins sont représentés par les symboles en forme de triangle et les sables avec sédiments par ceux en forme de carré.

- Pour le calcium, on peut voir clairement que son relargage pour le sable témoin semble être totalement diffusif. En revanche, pour le SS3, le début du relargage semble être diffusif mais d'autres phénomènes semblent intervenir ultérieurement (à partir du changement de pente).
- Pour le potassium, pour le début de la courbe du SS3, on ne peut pas vraiment conclure car il n'y a que deux points qui forment la partie linéaire du début. Pour le ST0, le début du relargage pourrait être dicté par le phénomène de diffusion mais très rapidement, le relargage se stabilise. Cela est caractéristique d'une espèce, qui, après une éventuelle courte période de diffusion, se termine par un épuisement.
- Les mêmes conclusions peuvent être tirées pour le sodium.
- Pour l'aluminium, si le début du relargage peut correspondre à un phénomène diffusif, d'autres phénomènes interviennent en cours d'essai et ce, pour les deux types de sable.
- Pour le chrome, l'allure du relargage semble être identique à celle du potassium et du sodium dans le cas du sable témoin alors que pour le SS3, elle ressemble plus à celle du calcium et de l'aluminium.
- Le zinc ne semble pas montrer de comportement diffusif.
- Le plomb, uniquement détecté pour les SS3, ne révèle pas de comportement clairement diffusif en début d'essai mais finit pas montrer un épuisement.

Ces courbes montrent que certaines espèces peuvent avoir un comportement diffusif pendant l'essai et que les phénomènes ne sont pas identiques entre les deux sables traités considérés. Le

comportement des métaux lourds n'est pas similaire non plus ; leur forme chimique est certainement différente.

*Remarque* : Il ne faut pas oublier que le calcul du relargage cumulé est basé sur l'hypothèse que la concentration mesurée sur un percolat est considérée comme constante depuis le précédent percolat collecté. Ceci entraîne que plus l'intervalle entre les collectes est long, plus l'erreur sur le calcul est importante. La collecte en continu de tous les percolats permettrait de connaître le comportement d'une espèce avec plus de précision.

### 1.1.3. Suivi du pH et de la conductivité des percolats

Le suivi du pH et de la conductivité des STLH est présenté sur la figure C-V-4.

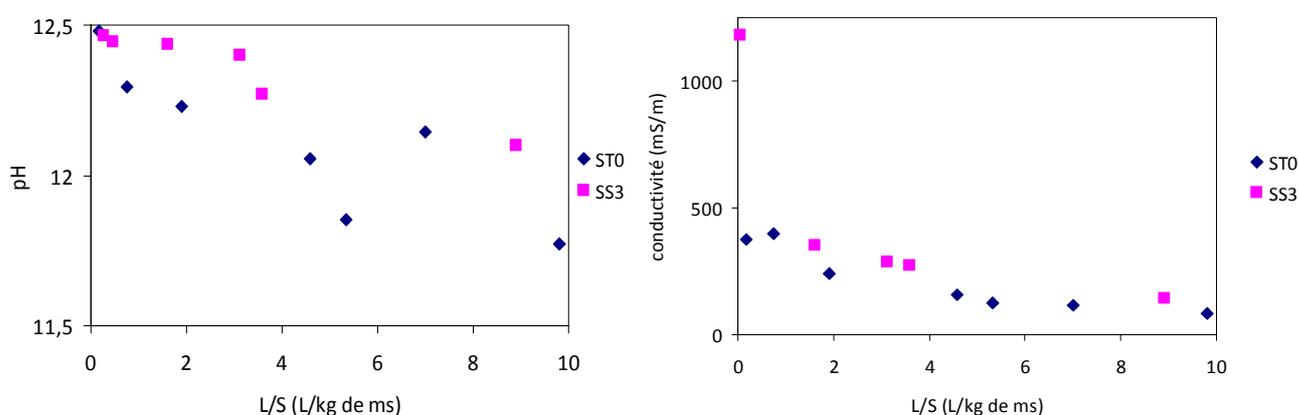


Figure C-V- 4 : Suivi du pH et de la conductivité des percolats pour les STLH

On observe une diminution du pH et de la conductivité au cours de l'essai de percolation pour les deux mélanges traités. La diminution est bien plus sensible pour la conductivité.

Les pHs mesurés varient de 12,5 à 11,7 ; ils restent tout de même très basiques. La baisse de la conductivité signifie qu'il y a de moins en moins d'ions qui passent en solution. L'obtention relativement rapide d'un régime permanent permet de certifier que ces phénomènes sont inhérents aux réactions qui ont lieu lors de la percolation et ne sont pas corrélés à une variation de débit. En effet, les régimes permanents sont atteints pour les deux types d'éprouvettes pour des L/S compris entre 1 et 2 L/kg (cf figure C-V-I et C-V-II). La diminution du pH et de la conductivité au-delà de cet ordre de grandeur a encore lieu.

L'eau injectée dans le matériau constitue une solution agressive vis-à-vis de celui-ci. En effet, par rapport à la forte alcalinité de la matrice cimentaire, l'eau va avoir un comportement « agressif » et va engendrer des réactions.

Au contact d'une solution agressive, 2 phénomènes se mettent en place dans une pâte de ciment ([PER, 05], [BER, 04]):

- d'une part, la diffusion d'espèces chimiques entre l'eau interstitielle et la solution agressive sous l'effet de gradients de concentration ;
- d'autre part, ces variations de concentration des espèces chimiques contenues dans l'eau des pores, entraînent des réactions chimiques (dissolutions et/ou précipitations).

En effet, la diffusion des espèces de la solution porale vers le milieu extérieur en conséquence des gradients de concentration, va entraîner la dissolution, dans le cas de sous-

saturation, ou la précipitation, dans le cas de sursaturation, des espèces solides de la pâte de ciment pour rétablir les déséquilibres chimiques occasionnés.

On appelle aussi ce phénomène la décalcification/hydrolyse ([PER, 05], [AND, 05]). L'alcalinité de la matrice cimentaire implique que cette dernière constitue un partenaire permanent de la réaction acido-basique, qui est le principe même de l'attaque acide. Les constituants de la matrice cimentaire sont donc les objets de cette attaque.

Dans la plupart des cas d'attaque acide, les réactions chimiques aboutissent à la formation de sels de calcium, qui, quand ils sont solubles, sont lixiviés par la solution aqueuse. Ce phénomène contribue à la progression de l'attaque.

En effet, à cause de l'action des solutions « acides », la valeur du pH de la solution porale du béton diminue, contribuant à la diminution de la stabilité des produits d'hydratation de la matrice cimentaire. Ceci engendre la décomposition des produits d'hydratation [ZIV, 01].

Ainsi, lors de l'attaque par l'eau pure, le pH de la solution interstitielle diminue et on va alors assister à la dissolution des hydrates dans un ordre fixé par les valeurs du pH comme le représente la figure C-V-5. Le premier hydrate qui se dissout est la portlandite, puisqu'elle est la plus soluble.

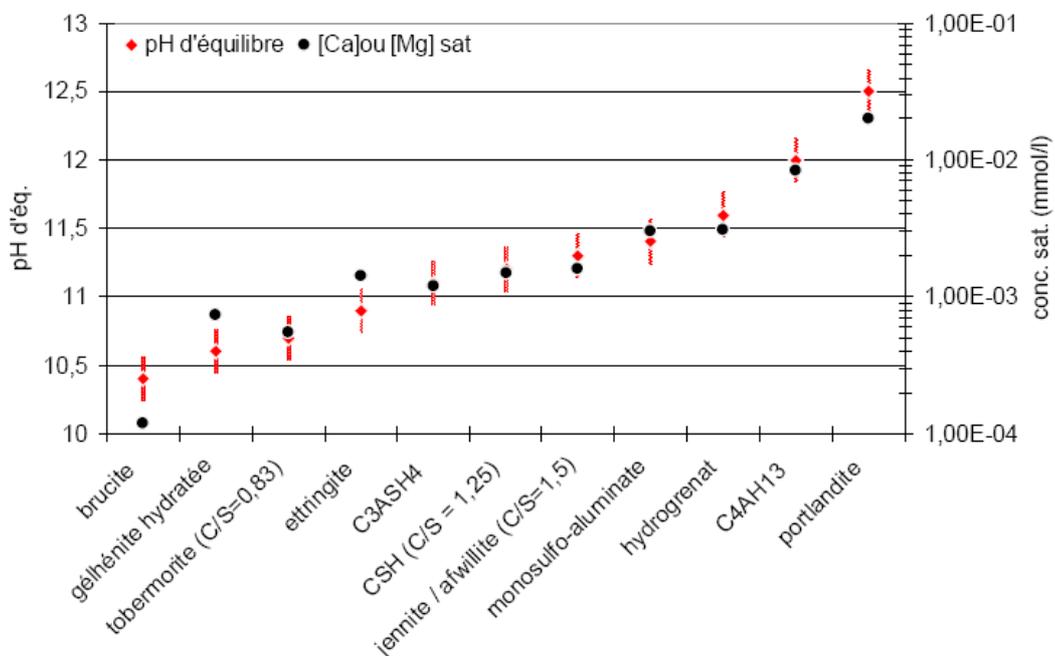


Figure C-V- 5 : pH d'équilibre et solubilité des principaux hydrates [AND, 05]

On observe ensuite une décalcification progressive des CSH, puisque, plus le pH diminue, plus les CSH ont un faible rapport C/S. Ainsi, les CSH sont moins solubles que la portlandite ; la régulation de l'équilibre se fera donc d'abord par cette dernière, en passant en solution puis par les CSH quand elle aura complètement disparu. Par conséquent, en fonction des conditions physico-chimiques du milieu, la stabilité des hydrates d'un ciment est très variable.

Les pHs mesurés restent très basiques mais sont inférieurs au pH d'équilibre de la portlandite, ce qui signifie que cette dernière s'est dissoute. D'autres analyses sont nécessaires pour vérifier s'il en reste ou non. Cependant, il ne faut pas oublier que les résultats de pH et de conductivité sont à prendre avec précaution. Les valeurs n'ont pas été mesurées en continu et ont nécessité donc d'obtenir des quantités minimales pour pouvoir faire les mesures. Les pHs n'ont été mesurés que lorsque le temps de collecte était relativement court pour diminuer le risque de carbonatation. Un suivi en continu du

pH ainsi que des mesures sur de très faibles quantités seraient nécessaires pour préciser les valeurs réelles du pH et de la conductivité ; cela pourrait constituer une amélioration du dispositif.

#### 1.1.4. Observation pendant l'essai de percolation

Au fur et à mesure de l'essai, un dépôt blanc se forme au fond du bécher dans lequel on récupère les percolats. Nous avons voulu nous assurer de la composition de ce dépôt en filtrant les percolats et en récupérant ensuite la phase solide. La DRX a permis de montrer qu'il s'agit de calcite ; les pics sont très nets, il n'y a aucun autre composé.

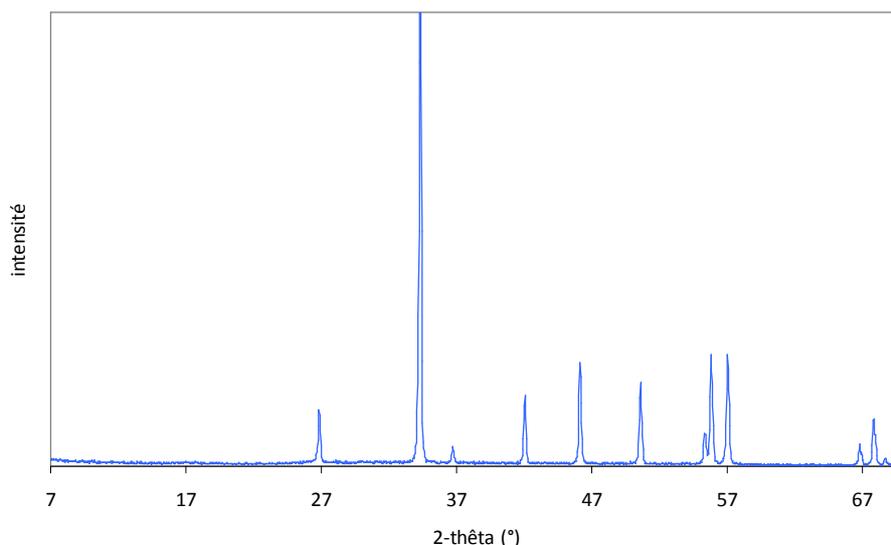


Figure C-V- 6 : Diffractogramme du dépôt obtenu par percolation

La formation de ce dépôt confirme que la portlandite passe dans les percolats et se carbonate à la sortie de la cellule au contact de l'air libre, pour former de la calcite. Ceci montre que le pH des percolats atteint pendant le test de percolation le pH d'équilibre de la portlandite. Reste à savoir si la totalité s'est dissoute ou si une partie subsiste dans les échantillons percolés.

#### 1.1.5. Estimation du taux de saturation

Une estimation du taux de saturation a été réalisée, pour vérifier si la phase préliminaire imposée en percolation ascendante permet de saturer ou non le matériau. Nous n'avons pas mis en place une série expérimentale dont le but unique aurait été de vérifier la saturation du STLH directement après la phase de percolation ascendante. Nous avons choisi de relever les masses des échantillons après l'essai de percolation, une fois le L/S de 10 L/kg atteint puis après séchage à 50°C jusqu'à masse constante.

Les résultats caractérisent le taux de saturation à la fin de l'essai de percolation et ne correspondent pas directement au taux de saturation pendant la phase préliminaire de percolation ascendante, même s'ils semblent tout de même relativement dépendants. On fait donc l'hypothèse que la saturation des éprouvettes n'est pas modifiée pendant l'essai de percolation. Les conclusions issues de ces résultats sont donc à prendre avec précaution.

Il faut également noter que la masse de STLH soumise à essai n'est pas mesurable directement. En effet, la préparation des éprouvettes, avec le coulage des résines, la présence d'un moule en PVC et le sciage permettant de remettre en surface les deux faces de l'éprouvette, impliquent que l'on ne

connaît pas directement la masse de matériau percolée. Elle est estimée à partir du volume final de l'éprouvette. On considère également que ni le PVC ni les résines n'interagissent lors du séchage des STLH. La masse réellement percolée est donc obtenue par calcul et constitue donc une approximation.

Pour les sables témoins, le taux de saturation est de l'ordre de 6,8 % et de 9,8 % pour les SS3.

Par rapport aux porosités ouvertes des STLH (cf chapitre C-III), les taux de saturation sont bien plus faibles. Au premier abord, cela laisse penser que les éprouvettes soumises à la percolation ne sont pas entièrement saturées lors de l'essai.

Cette saturation incomplète des STLH peut être issue de la phase préliminaire qui n'a pas permis de saturer entièrement l'échantillon. En effet, la pression appliquée peut être trop importante vis-à-vis de l'échantillon et créer des chemins préférentiels pour le fluide pour sortir le plus rapidement possible sans avoir saturé tous les pores. Ce manque de saturation peut également venir du fait que les éprouvettes sont rendues étanches latéralement. En effet, la porosité qui se trouve sur la surface latérale des échantillons a été comblée par les résines et n'est de toute façon pas accessible par l'eau en percolation ascendante. En effet, les pores ouverts uniquement sur l'extérieur ne sont plus disponibles et la porosité accessible se trouve donc réduite. Une étude de caractérisation de la phase préliminaire serait donc nécessaire de façon à vérifier et éventuellement améliorer le protocole d'essai dont le but est de saturer convenablement le matériau.

### 1.1.6. Caractérisation du préconditionnement

Pour voir l'influence des conditions de préconditionnement des éprouvettes avant l'essai « réel » de percolation descendante, nous avons soumis un sable témoin et un sable avec sédiment à une autre phase préliminaire.

Pour saturer le mieux possible l'éprouvette de STLH, la saturation à l'eau sous vide semble être adéquate mais n'avait pas été choisie de peur de commencer à lixivier les éprouvettes.

Les échantillons, une fois préparés (résinés et sciés) ont été saturés sous vide dans un volume connu d'eau déminéralisée pendant au moins 24 heures. L'eau de saturation a été récupérée et analysée par ICP-AES pour quantifier la masse déjà dissoute, puis l'éprouvette a été soumise ensuite directement au test de percolation descendant avec prélèvement des percolats pour analyse.

L'hypothèse est faite que le PVC et les résines sont insensibles au contact prolongé de l'eau.

Pour la courbe de débit, l'allure obtenue est similaire avec l'obtention d'un débit moyen de l'ordre de 140 mL/h pour le ST0 et de 15 mL/h pour le SS3, pour les pressions utilisées précédemment.

Quant au relargage des percolats, le tableau C-V-3 présente le suivi de leur composition ainsi que la concentration initiale de l'eau de saturation.

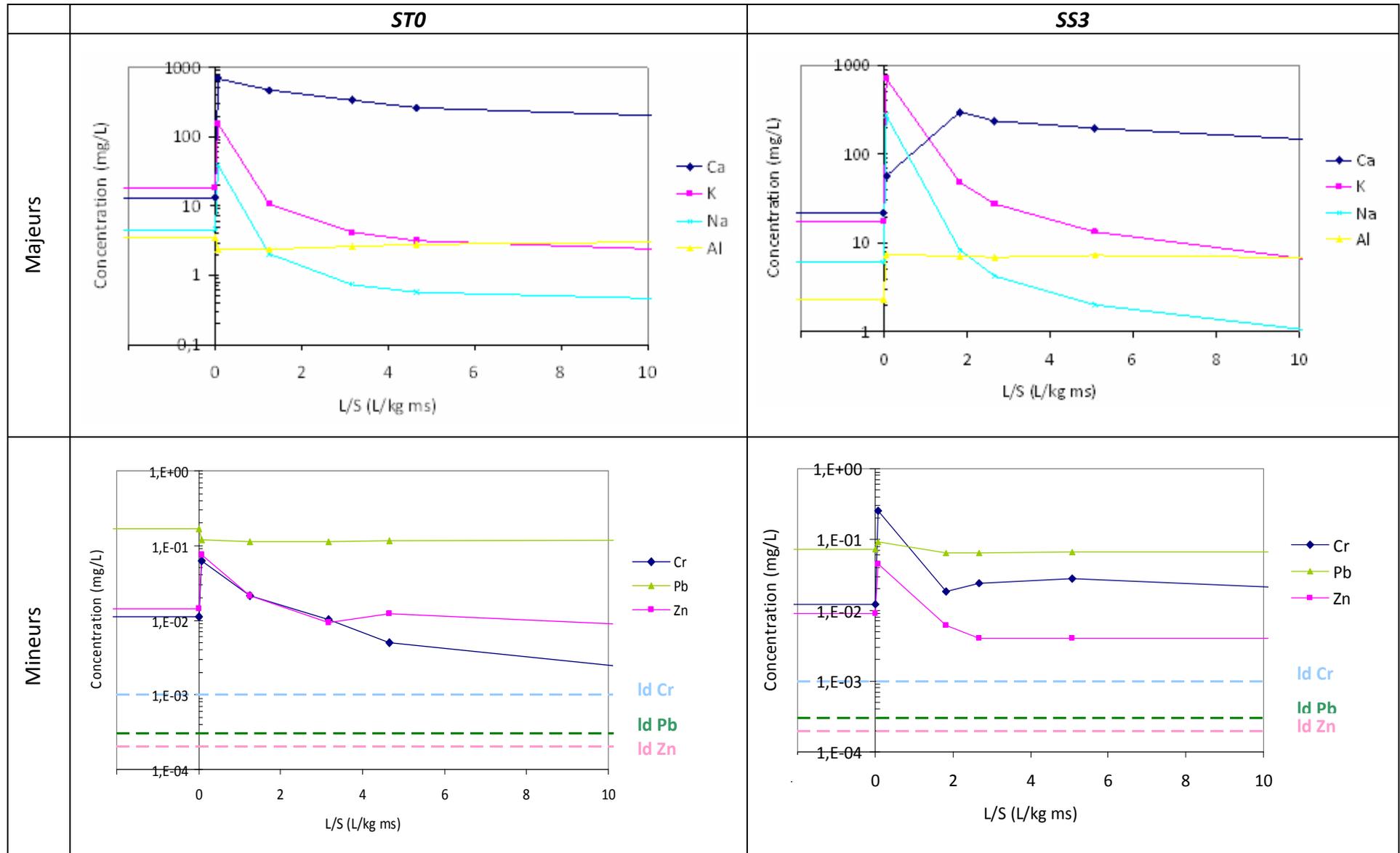


Tableau C-V- 5 : Relargage issus des tests de percolation sur STLH après saturation sous vide

Si on compare les résultats du tableau C-V-5 avec ceux du tableau C-V-2 avec le préconditionnement par percolation ascendante, on peut constater :

- pour les *majeurs* : pour le ST0, comme pour le SS3, il n'y a pas de différence majeure entre les deux modes de saturation. Les ordres de grandeur comme l'allure des courbes sont tout à fait similaires ;
- pour les *mineurs* :
  - o pour le ST0, pour le chrome et le zinc, on note un changement de comportement car dans ce deuxième scénario de saturation, le relargage diminue mais reste détectable pendant tout l'essai alors que dans le précédent, au bout d'un L/S de 2 ou 5 L/kg suivant l'élément, leur concentration devenait négligeable. De plus, le plomb devient détectable et est même 100 fois supérieur à la limite de détection.
  - o pour le SS3, au niveau du chrome, il n'y a pas de modification. En revanche, pour le plomb et le zinc, on note le même changement de comportement que sur les ST0.

On rappelle que le deuxième scénario de saturation n'a été testé que sur une seule éprouvette et les résultats sont donc à prendre avec précaution. Cependant, d'après les résultats obtenus, le relargage des majeurs n'est aucunement affecté par le changement du mode de saturation, contrairement aux métaux lourds. Les valeurs en début du test de percolation sont assez similaires mais l'évolution de la quantité diffère. Dans le deuxième scénario, les quantités de métaux lourds détectées au cours de l'essai sont plus importantes. Dans le cas du ST0, ce phénomène a lieu bien que le débit obtenu soit plus important que ceux obtenus pour les essais avec saturation par percolation ascendante, à la même pression.

Cela montre l'intérêt qu'il faut porter aux conditions de saturation des éprouvettes avant essai et une étude plus poussée se révèle nécessaire.

### 1.2. Essais complémentaires sur les éprouvettes

#### 1.2.1. Caractérisation de la porosité

La porosité est l'un des facteurs physiques les plus importants et les plus influents sur les mécanismes de relargage car il agit sur le taux de transport des constituants vers la phase aqueuse. Sa détermination peut fournir des données importantes quant au comportement des différentes éprouvettes de matériaux routiers. Cette caractérisation n'a été possible que sur les STLH. Les outils utilisés pour caractériser les éprouvettes avant et après percolation nécessitent des quantités de matériaux très faibles et les échantillons à prélever sur les graves traitées n'auraient pas été représentatifs de l'éprouvette, car la classe granulaire de STLH est trop importante.

Les STLH sont des éprouvettes de diamètre et de hauteur 5 cm. Les techniques, telles que l'adsorption BET et la porosimétrie mercure, acceptent des échantillons avec un diamètre inférieur à 0,8 cm, ce qui est peu, compte tenu de la dimension initiale des échantillons. Le risque est que l'échantillon analysé ne soit pas représentatif du matériau.

C'est pourquoi, nous avons essayé, dans la mesure du possible, de répéter les mesures sur plusieurs échantillons de façon à vérifier que les résultats présentés sont représentatifs des éprouvettes analysées.

Une caractérisation des éprouvettes percolées et non percolées a été réalisée pour les SS3 et les ST0. Nous avons tenté de différencier « l'entrée » et « la sortie » de l'éprouvette percolée mais les erreurs de mesure faites sur les échantillons étaient supérieures aux différences détectées entre les éprouvettes percolées et non percolées. La caractérisation des éprouvettes présentée ici est donc

réalisée pour vérifier s'il existe des différences de porosité notable entre les échantillons percolés et non.

Pour pouvoir analyser les échantillons de STLH par de telles méthodes, des « carottes » doivent être prélevées. Les échantillons qui ont été percolés ont un taux d'humidité très important qui empêche un quelconque sciage de l'éprouvette. Un séchage préalable des éprouvettes percolées s'est révélé nécessaire pour pouvoir manipuler les échantillons. Une température de 50°C a été choisie pour éviter de créer des changements trop importants au niveau de la structure des STLH percolés. Les éprouvettes ont donc été séchées jusqu'à masse constante. De toute façon, pour pouvoir mesurer la porosité, il faut les vider de ce qu'ils contiennent (eau, gaz,...). Une fois que les éprouvettes ont les dimensions requises pour l'analyse, elles subissent un dégazage et un séchage avant les mesures ; on rappelle que les conditions opératoires relatives à ces deux méthodes sont présentées dans le chapitre B-I.

### 1.2.1.1. Par adsorption BET

Les courbes obtenues par adsorption BET sont présentées pour les ST0 sur la figure C-V-7 et sur la figure C-V-8 pour les SS3.

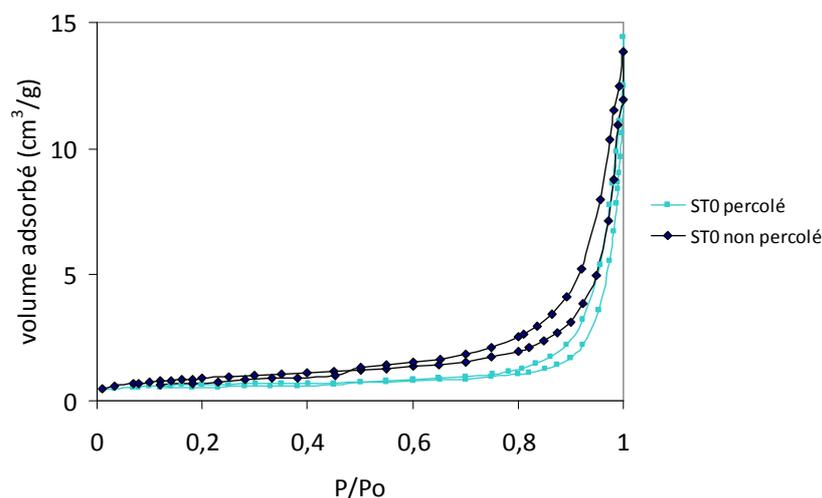


Figure C-V- 7 : Courbe d'adsorption/désorption des ST0 percolés et non percolés

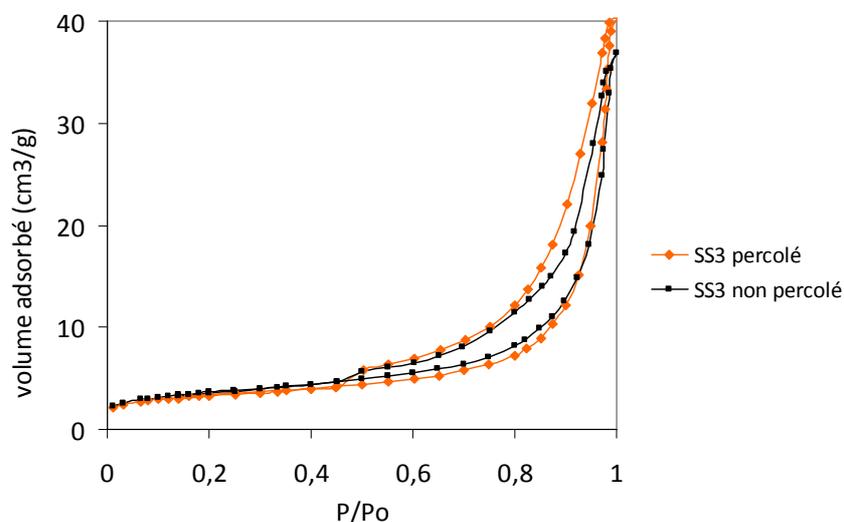


Figure C-V- 8 : Courbe d'adsorption/désorption des SS3 percolés et non percolés

Les premières courbes présentées pour les ST0 (cf chapitre C-III) n'avaient pas permis d'utiliser la méthode BJH pour représenter la répartition poreuse ; nous avons donc choisi de représenter les courbes en volume cumulé. Les écarts-types ne sont pas présentés pour ne pas surcharger les graphiques.

Les courbes obtenues par adsorption gazeuse sur les STLH montrent que les échantillons qui ont subi la percolation ne montrent pas d'évolution de la porosité. En effet, les écarts entre les courbes sont très faibles, d'autant plus si on tient compte du problème, souligné au préalable, de représentativité des échantillons.

Dans le chapitre C-III, où les courbes des échantillons non percolés ont déjà été présentées, on avait détecté :

- pour les ST0, ni micro- ni mésoporosité ;
- pour les SS3, uniquement de la mésoporosité, avec un diamètre moyen autour de 30 nm.

On peut voir qu'après avoir subi la percolation, les éprouvettes montrent les mêmes courbes qu'avant percolation et ont donc les mêmes caractéristiques.

La percolation n'entraîne donc pas de changement notable au niveau de la porosité détectable par adsorption gazeuse.

#### 1.2.1.2. Par porosimétrie mercure

Nous avons préféré la présentation des courbes par répartition poreuse. En effet, cette représentation est basée sur le volume incrémental et l'erreur n'est pas ainsi cumulée entre les points. Les mesures ont été faites sur au moins deux échantillons ; un fuseau d'erreur est également tracé.

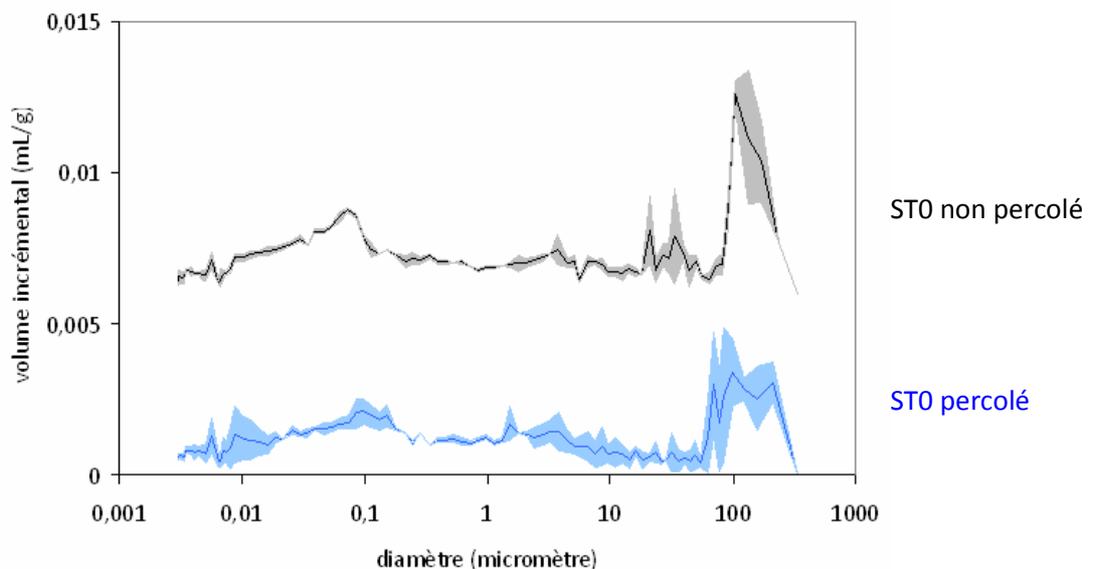


Figure C-V- 9 : Répartition poreuse des ST0 percolés et non percolés

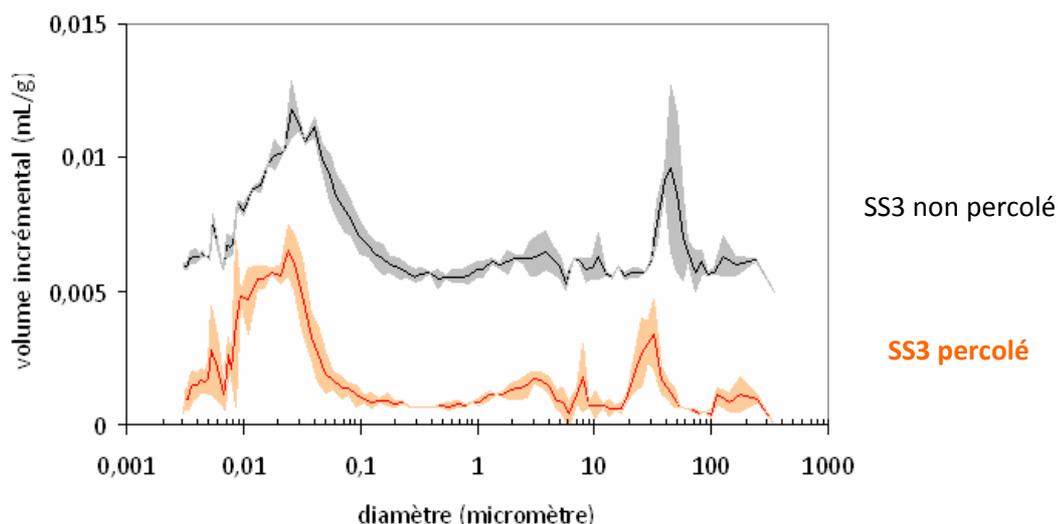


Figure C-V- 10 : Répartition poreuse des SS3 percolés et non percolés

Les répartitions poreuses entre les échantillons percolés et non percolés présentent toujours un système bimodal de pores.

Pour les ST0 (figure C-V-9), on peut voir la présence des deux familles déjà présentées (cf chapitre C-III) : la famille autour de 0,07 µm et celle de « gros » macropores avec la présence de plusieurs pics autour de 100 µm. Après percolation, la répartition poreuse n'a pas énormément évolué. Les « gros » macropores semblent former une famille plus large mais il ne faut pas oublier que la représentation choisie (volume incrémental) a tendance à entraîner une exagération des « gros » pores. Ainsi, une faible variation au niveau de la quantité détectée entraîne des répercussions plus importantes sur la répartition poreuse. Pour la famille autour de 0,07 µm, la porosité capillaire ou celle des hydrates n'a pas réellement évoluée. Compte tenu également du fait de la faible quantité nécessaire pour les analyses face aux dimensions initiales des éprouvettes, les différences détectées ne semblent pas être justifiables.

Pour les SS3 (cf figure C-V-10), on ne note pas de différences majeures, les deux familles, une de mésopores et l'autre de macropores, sont toujours présentes mais on peut noter tout de même un léger décalage vers les pores de plus faibles diamètres.

Pour les SS3 non percolés, on avait détecté une famille de mésopores centrée sur 0,03 µm variant de 0,008 à 0,1 µm et la famille des macropores centrée autour de 45 µm. Sur les percolés, la famille de mésopores semble moins large, les « gros mésopores » étant moins présents, et la famille de macropores semble centrée plutôt sur 30 µm. Cela pourrait correspondre à la poursuite de l'hydratation des mélanges qui correspond bien à la diminution des pores capillaires face à la formation d'hydrates, ces derniers pouvant également combler les autres pores. D'autres hypothèses pourraient également être formulées pour expliquer ces phénomènes en relation avec la pression appliquée lors de la percolation : une « destruction » d'une partie du réseau poreux par l'eau sous pression amenée par la percolation, un déplacement de fines de façon à réduire le diamètre de certains pores,...

Ainsi, en ce qui concerne la porosité des STLH, les échantillons soumis à la percolation ne semblent pas avoir subi de changements notables. Les écarts détectés sont trop faibles pour pouvoir répondre à des hypothèses telles qu'une obstruction des pores par des fines ou un remplissage par création de nouveaux composés.

A partir des données issues de la porosimétrie mercure, on peut également prédire la perméabilité d'un matériau.

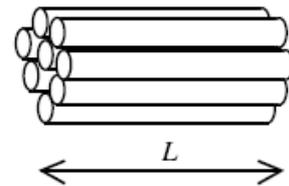
La technique de porosimétrie mercure est basée sur l'hypothèse de pore cylindrique.

Si on utilise le modèle de réseau de capillaires parallèles, l'hypothèse est faite que le milieu poreux est constitué d'un assemblage de canaux cylindriques parallèles entre eux et que l'écoulement est unidimensionnel.

A partir de la relation de Poiseuille et de Darcy et en faisant l'hypothèse que la structure poreuse est constituée de  $n$  pores identiques, on peut déduire la perméabilité à partir des données de porosimétrie mercure grâce à la relation suivante :

$$k = p \frac{r^2}{8}$$

Avec :  $k$  : perméabilité ( $m^2$ ) ;  
 $p$  : porosité (%) ;  
 $r$  : rayon de pores (m)



Dans le cas d'une répartition monomodale, le rayon est pris égal au rayon moyen. Comme les STLH présentent une répartition bimodale, nous avons calculé la part de chaque famille de pore dans la perméabilité. La première famille est comprise entre 0,003 et 0,3  $\mu m$ , incluant la porosité des hydrates et capillaire. La deuxième correspond aux « gros macropores » entre 0,3 et 300  $\mu m$ .

	Porosité accessible à l'eau (%)	Porosité (porosimétrie mercure) (%)	1 <sup>ère</sup> famille			2 <sup>ème</sup> famille			$k_{total}$ ( $m^2$ ) = $k_1 + k_2$
			d (nm)	$p_1$ (%)	$k_1$ ( $m^2$ )	d ( $\mu m$ )	$p_2$ (%)	$k_2$ ( $m^2$ )	
ST0	23,9	21,2	70	9,2	$1,4 \times 10^{-17}$	100	12,0	$3,8 \times 10^{-11}$	$3,8 \times 10^{-11}$
SS3	30,0	28,3	30	18,5	$5,2 \times 10^{-18}$	45	9,8	$6,2 \times 10^{-12}$	$6,2 \times 10^{-12}$

Tableau C-V- 6 : Calculs de la perméabilité à partir des données de porosimétrie mercure

Ce modèle décrit la perméabilité comme une fonction linéaire de la porosité et une fonction quadratique de la taille des canaux. Ainsi, ce sont les pores les plus gros qui agissent essentiellement sur la perméabilité.

Les SS3 apparaissent toujours comme étant moins perméables que les sables témoins, comme les calculs à partir des débits l'avaient supposé. Cependant, il y a un facteur 1000 entre les perméabilités obtenues par les deux méthodes. Cette différence vient des approximations faites sur les courbes de porosimétrie mercure et du modèle de pores cylindriques qui est souvent insatisfaisant car trop simpliste : il ne tient compte ni de la tortuosité ni de la connectivité entre les pores.

### 1.2.2. Caractérisation par analyse thermique ATG-DSC

Un passage des sables témoins à l'ATG-DSC dans les deux états (percolé/non percolé) a été réalisé. On rappelle que la préparation des éprouvettes percolées a nécessité un séchage préalable à 50°C. Les courbes sont fournies à titre qualitatif car nous n'avons pas pu étudier la répétabilité des essais sur les STLH. Sachant les faibles quantités nécessaires pour ce type d'analyse, les échantillons

peuvent ne pas être représentatifs de l'éprouvette globale. Les conclusions issues de ces courbes sont à prendre avec précaution.

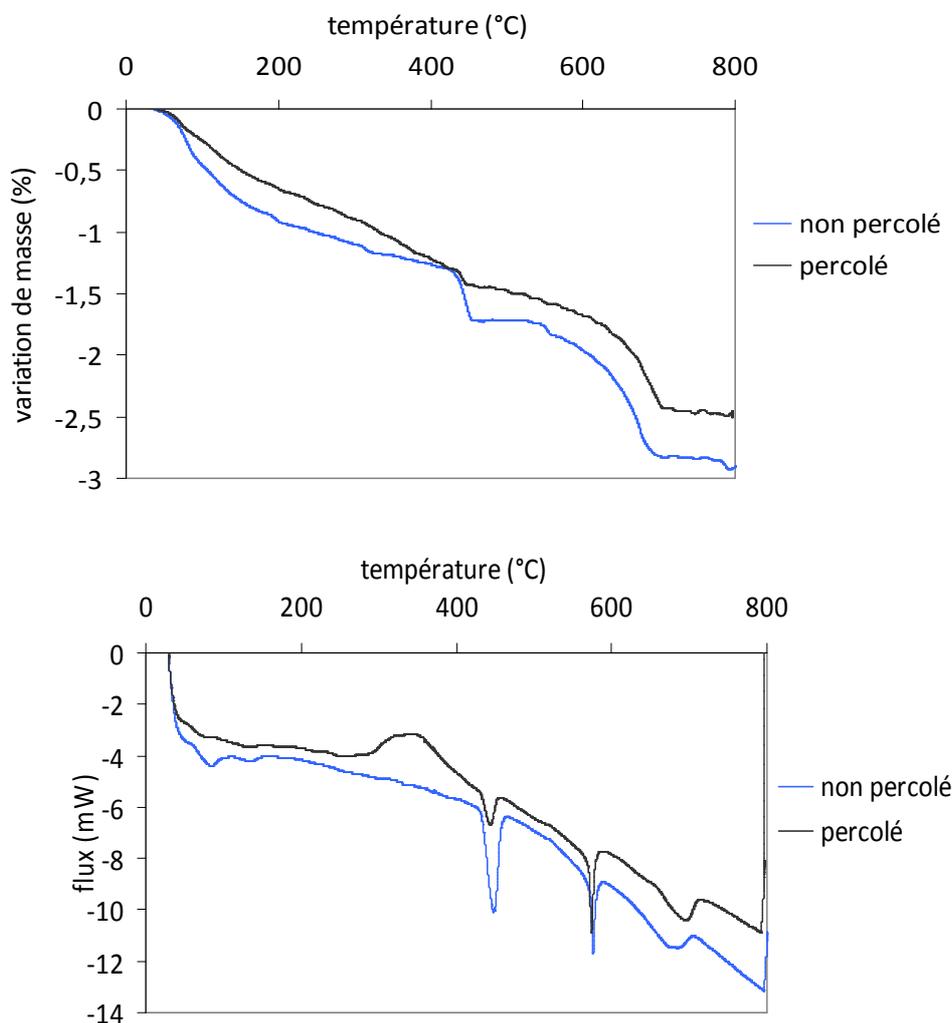


Figure C-V- 11: Courbes d'ATG-DSC sur sable témoin percolé et non percolé

Variation de masse (%)	30-300°C	420-480°C	500-750°C
<b>ST0 non percolé</b>	1,1	0,4	1,1
<b>ST0 percolé</b>	0,9	0,2	1,0

Tableau C-V- 7 : Valeurs des variations de masse issues des courbes d'ATG-DSC

On peut distinguer plusieurs phénomènes.

**1er phénomène : entre 30 et 300°C**

On peut observer une perte de masse plus légèrement marquée pour le non percolé avec des pics endothermiques relativement faibles.

Dans ces températures, il s'agit du départ de l'eau (libre, capillaire, adsorbée et liée aux hydrates). Le fait que les phénomènes soient moins marqués pour les percolés vient certainement du pré-traitement qui a été réalisé sur les échantillons percolés, le séchage, que n'ont pas subi les non

percolés. A 50°C, une partie de l'eau (libre notamment) a pu s'échapper. Les pics endothermiques moins importants sur la courbe du percolé pourraient également s'expliquer par le lessivage des hydrates pendant la percolation. Comme les échantillons n'ont pas subi le même séchage, nous ne tirerons pas de conclusions concernant ce phénomène.

*Remarque* : on peut noter un changement de ligne de base à partir de 300°C, c'est pourquoi la légère remontée du flux entre 300 et 350°C ne correspond pas à un phénomène précis.

### **2ème phénomène : entre 420 et 480°C**

On peut noter une perte de masse accompagnée d'un pic endothermique dont le maximum est atteint autour de 450°C.

Il s'agit de la décomposition de la portlandite.

On peut voir que le phénomène est moins important pour l'échantillon percolé par rapport au non percolé. Cela montre que, lors de la percolation, la portlandite passe en solution. Cette diminution de portlandite dans les mélanges percolés peut expliquer la diminution du pH des percolats. Cette analyse permet également de certifier qu'il reste de la portlandite après percolation ; elle ne s'est pas totalement dissoute.

### **3ème phénomène : entre 500 et 750°C**

A 575°C, on retrouve le pic endothermique très net sans perte de masse dû à l'inversion cristalline du quartz.

Ensuite, on observe une perte de masse accompagnée d'un pic endothermique dont le maximum est atteint vers 690-700°C.

Il s'agit de la décomposition des carbonates.

Au final, les courbes d'ATG-DSC permettent d'expliquer la diminution du pH des percolats par la dissolution de la portlandite dans l'eau qui percole. Les courbes d'analyse thermique sur le SS3 percolé/non percolé ne sont pas présentées ici mais ont également montré une diminution de la quantité de portlandite après percolation.

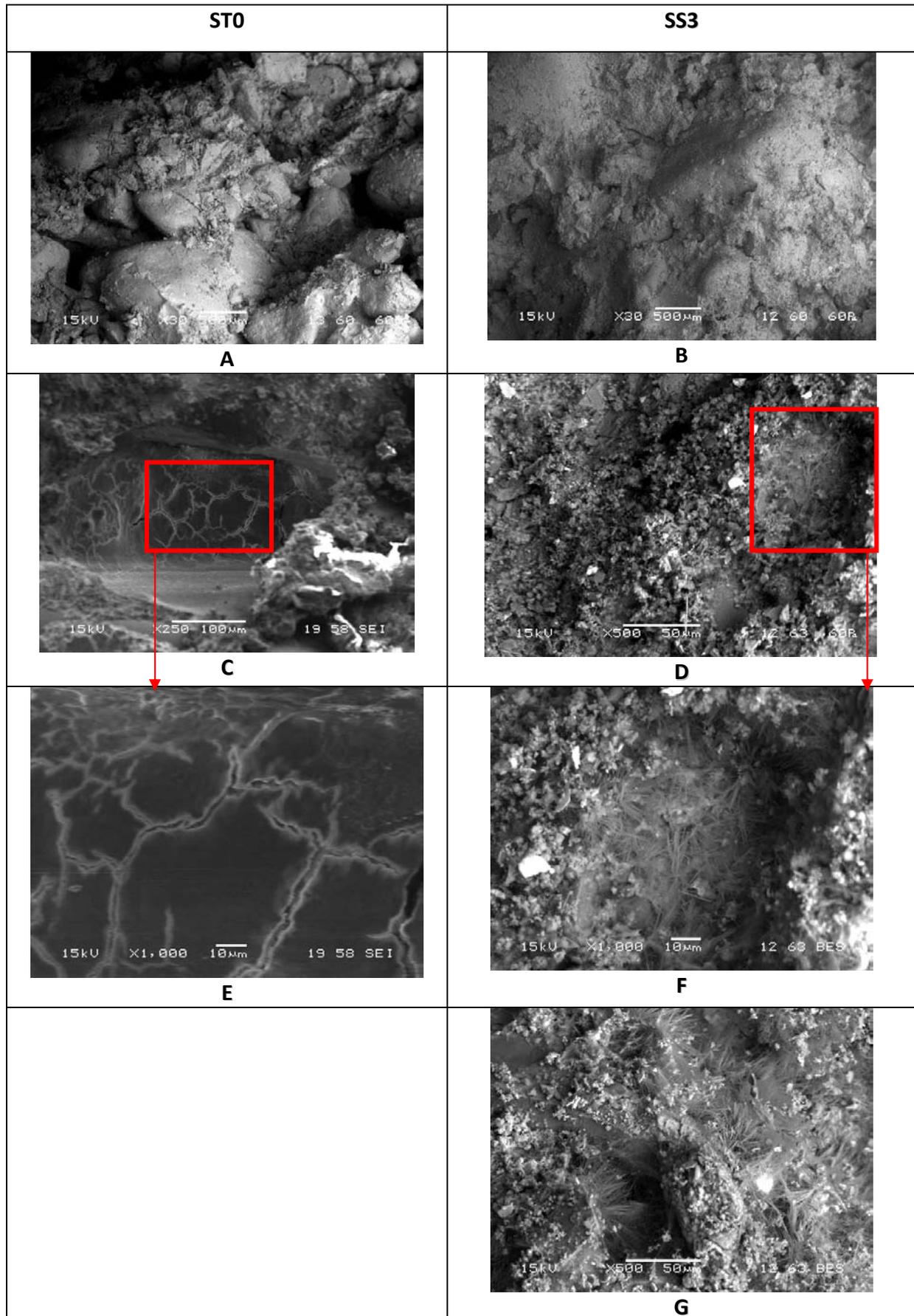
Une précédente étude [TRI, 07] avait également révélé la diminution de la portlandite des STLH après avoir subi le test de percolation sous pression.

### 1.2.3. Observation au MEB

La caractérisation des éprouvettes a également été faite grâce au MEB, car c'est une technique qui permet d'apprécier la structure des échantillons. Des fractures de STLH percolés et non percolés ont été réalisées.

Les clichés obtenus sont présentés sur la figure C-V-12 .

Tout d'abord, une nette différence est apparue entre les échantillons de ST0 et SS3. Les sables témoins sont apparus comme étant peu denses (cliché A) par rapport aux SS3 qui montrent au contraire une structure très remplie (cliché B). Les ST0 apparaissent comme étant très poreux ; cependant, compte tenu de la caractérisation de la porosité des STLH qui a montré que ce sont les SS3 qui le sont le plus, les espaces qui apparaissent sur les ST0 correspondent certainement aux macropores (diamètre > 50 nm). En effet, on a montré que les SS3 ont des pores plus petits, puisque le gain de porosité vient de la porosité des hydrates, et cette porosité est donc moins visible.



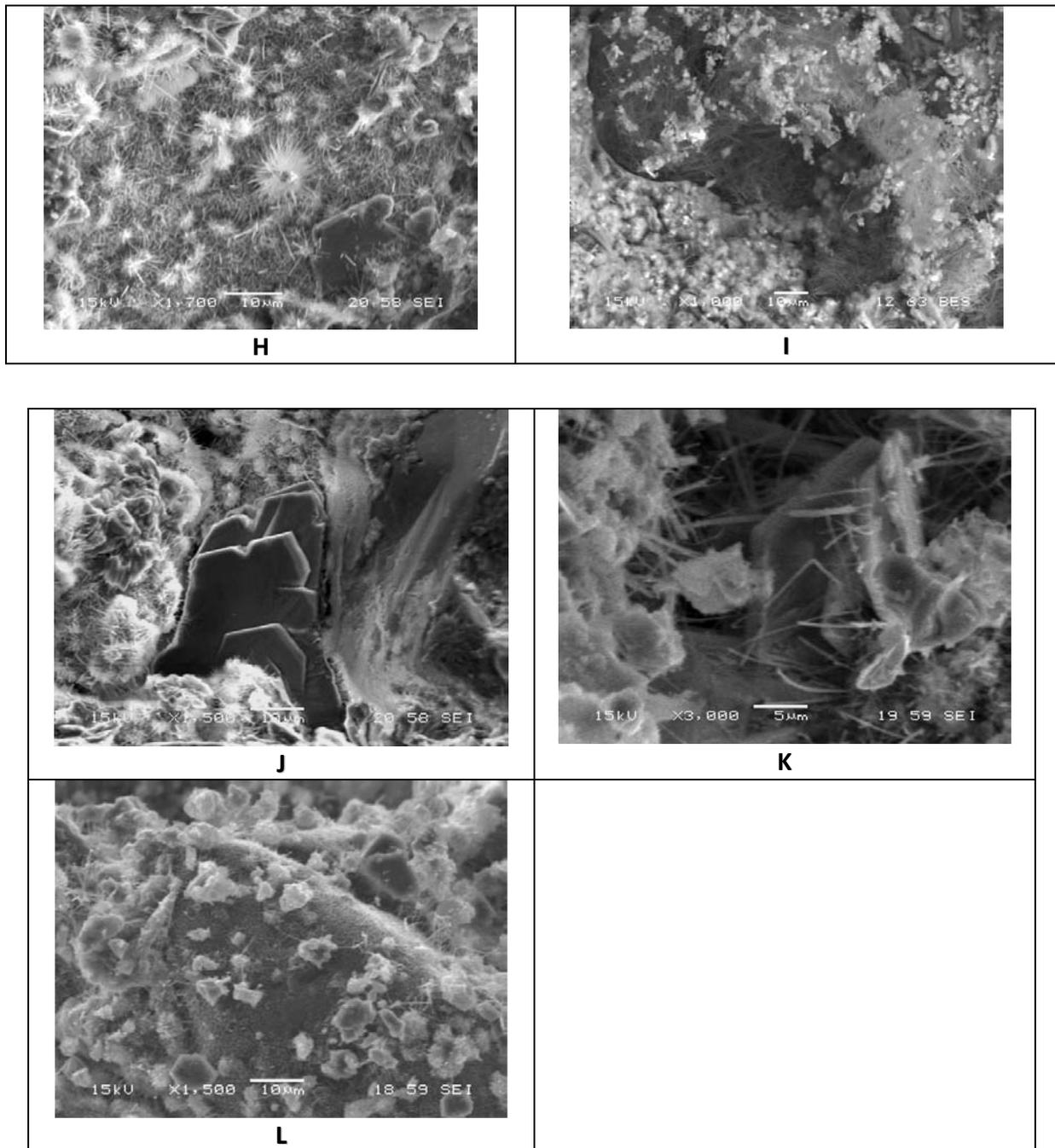


Figure C-V- 12 : Clichés obtenus au MEB sur les échantillons ST0/SS3 – percolés/non percolés

Une autre différence qui est apparue entre les sables avec et sans sédiment est l’aspect de la pâte au niveau du déchaussement des granulats. En effet, dans l’empreinte laissée par le granulat lors de la réalisation de la fracture, on peut observer dans les SS3 la présence d’aiguilles d’ettringite (clichés D et F), alors que dans les sables témoins, les empreintes de granulats observées n’étaient que de la pâte (clichés C et E). Cela confirme l’hypothèse faite qu’au niveau des granulats (de sédiment), l’interface avec la pâte est plus riche en hydrates et cela peut justifier l’augmentation de résistance détectée pour les SS3 (cf chapitre C-III). Pour les sables témoins, lors du déchaussement, la pâte montrant l’empreinte du granulat est apparue souvent fissurée, craquelée ; elle apparaît donc comme étant une zone fragile.

De façon générale, dans les sables avec sédiments, la plupart des zones poreuses étaient comblées par la présence de gros amas d'aiguilles d'ettringite (cliché G).

Enfin, sur les clichés H et I, on peut voir la présence d'aiguille dans les ST0 et les SS3, mais leur taille semble différente. Pour les ST0, elles semblent ne jamais dépasser la longueur de 10  $\mu\text{m}$  alors que pour les SS3, toutes les aiguilles apparaissent enchevêtrées et de longueur pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres. La taille et la répartition des hydrates ne sont pas identiques et peuvent également contribuer à l'augmentation de résistance détectée.

Ensuite, pour ce qui est de la différence entre les échantillons percolés et non percolés, on a pu détecter la présence de plaquettes de portlandite avant et après percolation, dans les ST0 comme dans les SS3 (cf cliché J). Il reste donc de la portlandite, même après percolation, ce qui confirme les résultats précédents (analyse thermique) et qui peut expliquer pourquoi le pH des percolats demeure aussi élevé. On a également pu détecter la présence d'aluminate et d'ettringite (cliché K).

Dans les échantillons percolés, on a également pu détecter des néoformations (cliché L), classiquement détectées dans les matériaux ayant subi un mouvement d'eau. Cependant, l'apparition de ces néoformations était notable sur les ST0 percolés alors que sur les SS3, nous n'avons pu en détecter que de très faibles quantités. L'aspect plus dense des SS3 pourrait éventuellement rendre la détection plus délicate. L'analyse qualitative de cette néoformation n'a pas pu être réalisée car sa structure est trop « aérée » pour que l'appareil puisse détecter un signal.

## 2. Percolation sur GTLH

### 2.1. Résultats et analyse

Une campagne d'essais a également été mise en place sur les GTLH pour déterminer la pression à appliquer.

Les essais préliminaires ont montré qu'une pression de 22 bars pour les GT0 et les GS15 permet d'obtenir des courbes répétables. Les pressions à appliquer sont très importantes ; une pression de confinement latéral pendant l'essai est également appliquée, au moins égale à la pression imposée pendant l'essai. De plus, pour la saturation, nous avons préféré une pression plus faible pour essayer de saturer au mieux les éprouvettes de GTLH ; une valeur de 10 bars a été appliquée.

Les durées moyennes des essais sont correctes vis-à-vis de la contrainte de temps imposée : 4,4 jours pour les GT0 et 10,9 jours pour les GS15.

De la même façon que pour les STLH, les différentes courbes sont tracées en fonction du ratio liquide sur solide, L/S et non pas en fonction du temps.

#### 2.1.1. Courbes de débit en fonction du L/S

##### 2.1.1.1. GT0

La courbe C-V-13 présente le suivi du débit pour quatre éprouvettes de GT0 en fonction du ratio L/S.

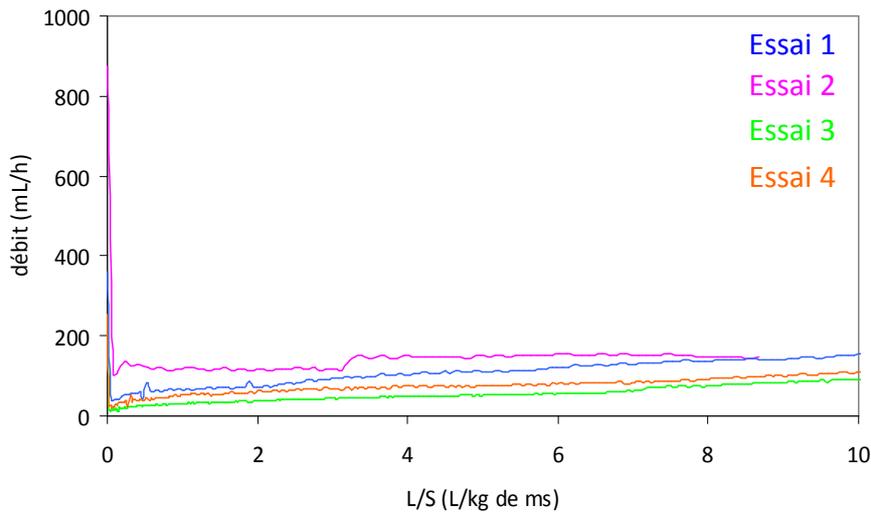


Figure C-V- 13 : Courbe de débit en fonction du L/S pour les GT0

On peut constater que le pic initial n'existe pas pour toutes les courbes. Un régime permanent semble s'établir assez rapidement, même si on peut tout de même noter une légère augmentation des débits de façon progressive en fonction du L/S et donc du temps. Les débits moyens atteints pour les GT0 sont de l'ordre de 97,1 mL/h.

#### 2.1.1.2. GS15

Le figure C-V-14 présente les débits pour quatre éprouvettes de GS15. Le pic initial de débit n'est observé sur aucune éprouvette. Les régimes permanents sont clairement établis rapidement et les valeurs moyennes de débit obtenues ( $\sim 40,2$  mL/h) sont plus faibles que pour les graves témoins.

*Remarque* : le quatrième essai n'a pas atteint le L/S de 10 L/kg à cause d'aléas expérimentaux. Compte tenu du temps important des essais, nous avons choisi tout de même de présenter les résultats puisque un L/S de plus de 8 L/kg est tout de même atteint.

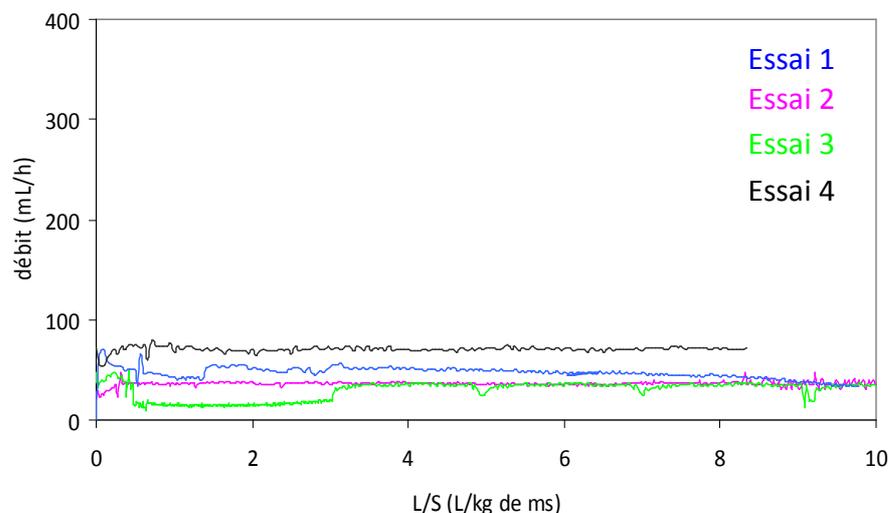


Figure C-V- 14 : Courbe de débit en fonction du L/S pour les GS15

2.1.1.3. Conclusion

Le tableau C-V-8 rassemble les différentes données relatives aux éprouvettes de GTLH ainsi que les résultats issus des tests de percolation concernant l'écoulement du fluide percolant.

Matériaux	GTLH	
	GT0	GS15
Sédiment Novosol®	-	15 %
Sable 0/4	40 %	25 %
Gravillon 4/10	28 %	28 %
Gravillon 10/20	28 %	28 %
Liant CEM I 52,5R	4 %	4 %
Dimension $\Phi \times H$ (mm)	$\Phi 93$ H45	$\Phi 93$ H45
Masse sèche de l'échantillon (g)	<b>761,3</b>	<b>747,2</b>
Pression (bar)	22	22
Débit moyen (mL/h)	97,1	40,2
Durée (jours) pour obtenir L/S=10	<b>4,4</b>	<b>10,9</b>
Perméabilité k (m <sup>2</sup> )	$8,1 \times 10^{-17}$	$3,4 \times 10^{-17}$

Tableau C-V- 8 : Bilan des essais de percolation sur les GTLH

La perméabilité des GS15 est très légèrement plus faible que celle des GT0, mais l'écart est moins important qu'entre les ST0 et SS3, puisqu'il y a un facteur 10 entre les deux STLH. L'introduction d'une quantité plus faible de sédiments traités entraîne des différences moins importantes sur les propriétés des matériaux.

Les graves apparaissent comme étant moins perméables que les STLH (cf tableau C-V-1) ; leur squelette granulaire plus dense est certainement à l'origine de cette différence de perméabilité. De même que pour les STLH, la perméabilité et la porosité (accessible à l'eau) n'ont pas de lien entre elles, puisque la perméabilité des GS15 est légèrement plus faible que celle des GT0 alors que la porosité suivait la tendance inverse (cf tableau C-III-2). La non connexion d'une partie au moins du réseau poreux explique ces comportements.

2.1.2. Suivi de la composition des percolats

Le tableau C-V-9 présente le suivi de la composition des percolats pour les GTLH lors du test de percolation sous pression. Les mêmes éléments que pour les STLH ont été dosés et les limites de détection des mineurs sont également représentées en traits pointillés.

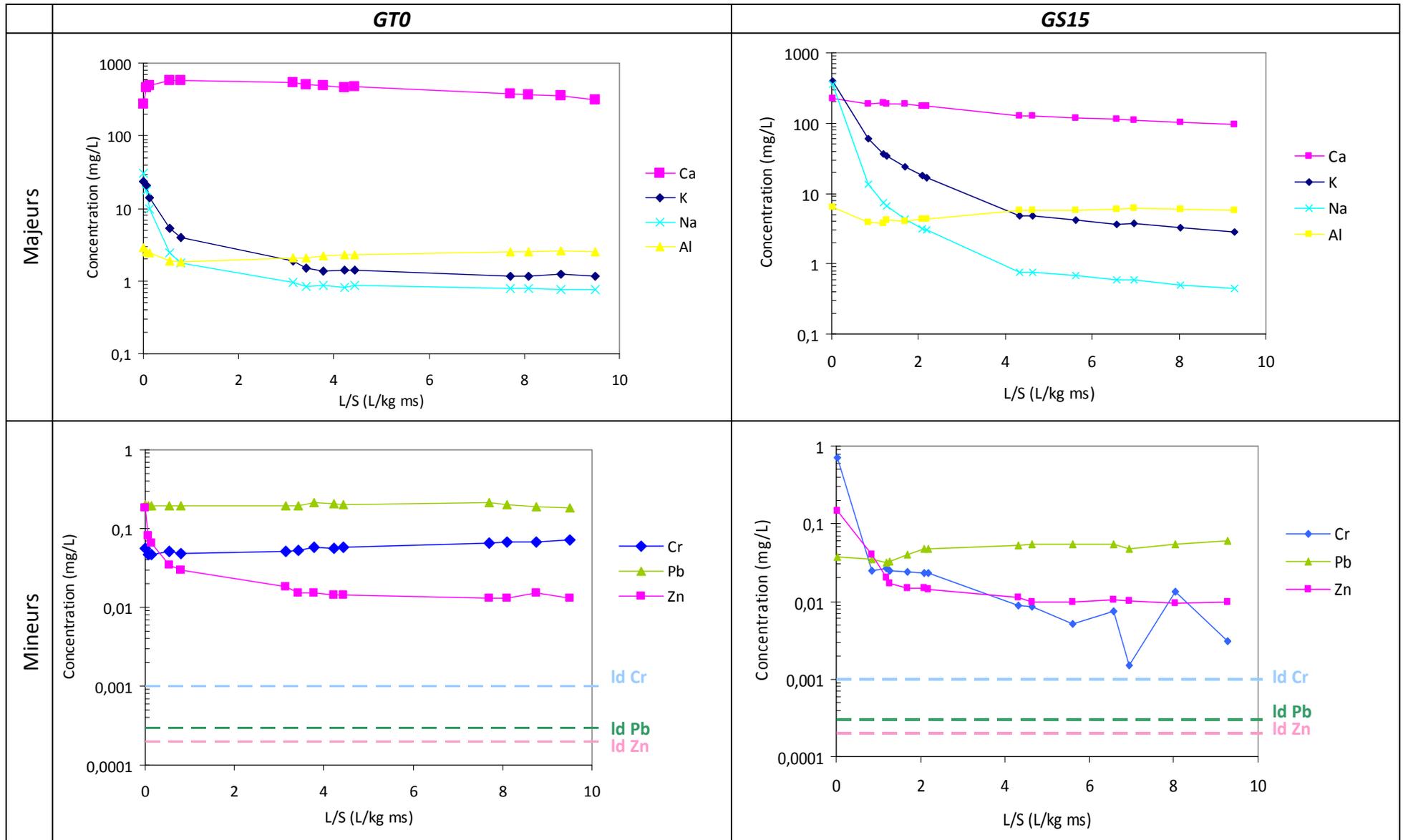


Tableau C-V- 9 : Relargage issus des tests de percolation sur GTLH

Pour les majeurs, de façon générale, pour les GS15 comme pour les GT0, l'ordre de grandeur comme l'allure des courbes sont similaires entre les deux mélanges. La concentration en alcalins en début d'essai est plus importante pour les GS15 mais finit par se stabiliser autour du même ordre de grandeur que pour les GT0. Comme pour les STLH, le calcium et l'aluminium semblent contrôler la solubilité alors que les alcalins subissent un lessivage rapide.

Pour les mineurs, les trois polluants mesurés sont détectables, même pour les GT0. Les matériaux utilisés pour la fabrication des graves témoins contiennent également des métaux lourds, comme cela avait été montré dans le chapitre C-I. D'ailleurs, grâce à la composition de chaque composant, parmi le zinc, le plomb et le chrome, principaux polluants du sédiment traité, il apparaît que les quantités présentes dans le sédiment sont très largement supérieures à celles contenues dans les sables et gravillons (cf chapitre C-I) : les quantités détectées dans les percolats des GS15 devraient provenir majoritairement du sédiment traité.

Dans le tableau C-V-9, on peut déjà observer que le relargage des graves témoins n'est pas négligeable et les quantités détectées pour les GS15 restent dans le même ordre de grandeur. La mauvaise influence que pourrait engendrer la présence du sédiment traité dans les mélanges n'est donc pas flagrante.

Bien que le zinc soit le polluant majoritaire du sédiment traité, le relargage de cet élément est tout à fait identique dans les mélanges témoins et avec sédiments. L'allure de la courbe du relargage du plomb est similaire dans les deux mélanges, mais apparaît comme étant supérieure dans les GT0 ; il semble également contrôler la solubilité. Pour le chrome, l'allure de la courbe est différente entre les GT0 et les GS15. Dans les GT0, le relargage semble plus ou moins constant tout au long de l'essai (avec un contrôle de la solubilité) alors que pour les GS15, le relargage est beaucoup plus important en début d'essai et diminue en fin d'essai. Ces différences de comportement dans les relargages des GT0 et les GS15 viennent de plusieurs facteurs : la spéciation et aussi certainement la porosité. On a déjà montré que le réseau poreux était distinct entre les deux mélanges (cf chapitre C-III). En effet, comme pour les STLH, la porosité ouverte à l'eau est plus importante pour les mélanges avec sédiments alors que la perméabilité est plus faible. Ceci montre que le réseau n'est pas identique ; la tortuosité des pores ou leur taux de connexion entrent en jeu et modifient les comportements au niveau du relargage. La taille des pores influe également sur le taux de saturation. Pour le préconditionnement des éprouvettes, la même pression est appliquée pour les deux mélanges. Le taux de saturation n'est certainement pas identique et influe par la suite sur le relargage des différents éléments.

Parmi les trois principaux polluants, le chrome apparaissait comme étant le plus lixiviable dans le cas des STLH ; pour les GTLH, c'est le plomb qui est l'élément le plus relargué lors du test de percolation.

En tout cas, à partir du calcul de la composition théorique en métaux lourds des mélanges réalisés, les éléments les plus relargués ne sont pas toujours ceux qui sont majoritairement présents dans les compositions (cf tableau C-V-10). On peut tirer les mêmes conclusions que pour les STLH.

Cela montre l'intérêt de la spéciation et aussi de la disponibilité des éléments. Bien que certaines espèces soient présentes quantitativement dans les matériaux, elles ne sont pas toutes disponibles de la même façon. Il serait également intéressant de mettre en place un test pour connaître la disponibilité de chaque élément dans les matériaux routiers.

Calcul théorique	GTO				GS15			
	Composition (%)	En mg /kg			Composition (%)	En mg /kg		
		Zn	Pb	Cr		Zn	Pb	Cr
Sédiment PC	0	6166,5	1296,9	428,6	15	6166,5	1296,9	428,6
Sable 0/4	40	115,1	156,8	110,7	25	115,1	156,8	110,7
Gravillon 4/10	28	147,0	155,7	112,6	28	147,0	155,7	112,6
Gravillon 10/20	28	142,3	153,8	99,9	28	142,3	153,8	99,9
Ciment	4	100,7	126,3	104,5	4	100,7	126,3	104,5
TOTAL théorique	100	<b>131,1</b>	<b>154,4</b>	<b>108,0</b>	100	<b>1038,8</b>	<b>325,4</b>	<b>155,6</b>
	<b>Pb &gt; Zn &gt; Cr</b>				<b>Zn &gt;&gt; Pb &gt; Cr</b>			
<b>Percolation cumulé jusqu'à L/S = 10 (mg/kg)</b>		<b>0,153</b>	<b>1,778</b>	<b>0,520</b>		<b>0,131</b>	<b>0,472</b>	<b>0,121</b>
	<b>Pb &gt; Cr &gt; Zn</b>				<b>Pb &gt; Zn &gt; Cr</b>			

Tableau C-V- 10 : Composition théorique en polluants des GTLH

La présentation du relargage cumulé en fonction de la racine carré du temps a également été tracée pour les GTLH, pour mettre en évidence les éléments qui présentent un relargage diffusif (cf tableau C-V-11).

Les hypothèses faites concernant le calcul du relargage en cumulé (cf chapitre C-IV) sont également valables.

- Pour le calcium, les GS15 semblent présenter un comportement diffusif sauf en fin d'essai alors que les GTO ne paraissent pas subir ce phénomène.
- Le potassium semble être régi par les lois de la diffusion dans les deux cas ; on peut également noter pour le GS15 un changement en cours d'essai qui n'est pas détectable pour les GTO.
- Le sodium se comporte généralement comme le potassium car ce sont des alcalins ; les mêmes conclusions peuvent être tirées.
- L'aluminium semble montrer un comportement diffusif en début d'essai dans les deux cas. Il montre également que d'autres phénomènes interviennent en cours d'essai.
- Le comportement du plomb est clairement identique à celui du calcium, leur cinétique de relargage est la même.
- Pour le zinc et le chrome dans les GS15, leur comportement est sans aucun doute diffusif. En revanche, pour les GTO, le chrome ne l'est pas alors que le zinc oui. Pour les deux mélanges, le chrome a le même comportement que le calcium ainsi que le zinc pour le GS15. Le zinc pour le GTO semble avoir plutôt le même comportement que l'aluminium.

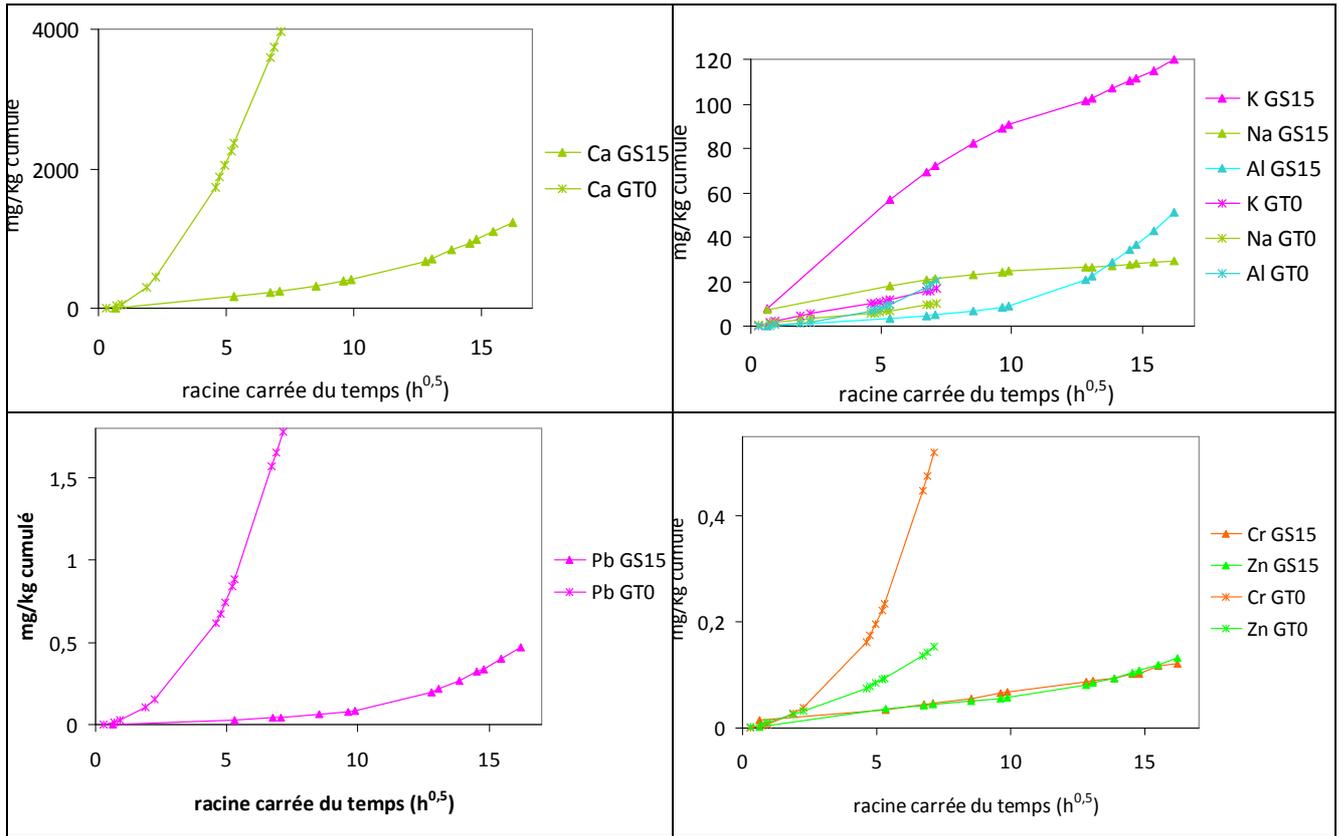


Tableau C-V- 11 : Relargage cumulé en fonction de la racine carrée du temps

Comme pour les STLH, la représentation de ces courbes permet de mettre en évidence que certaines espèces sont bien régies par les lois de la diffusion. Le comportement entre les GS15 et les GT0 n'est pas identique ; la forme chimique, la spéciation des espèces interviennent et modifient le comportement des espèces. Ces courbes ont permis également de montrer que les métaux lourds semblent souvent associés au calcium ou à l'aluminium, ce qui montre qu'ils sont effectivement liés. Le suivi du phosphore serait également à mettre en place.

### 2.1.3. Suivi du pH et de la conductivité des percolats

La figure C-V-15 présente le suivi du pH et de la conductivité en fonction du L/S.

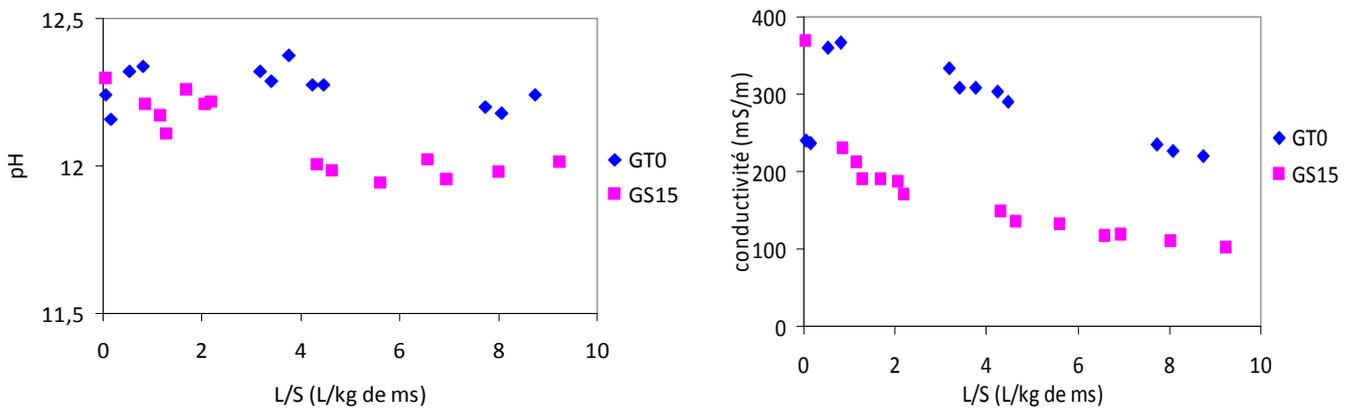


Figure C-V- 15 : Suivi du pH (gauche) et de la conductivité (droite) en fonction du L/S des GTLH

Pour les GTLH, on observe également une diminution du pH et de la conductivité, baisse qui est plus notable pour la conductivité. Le pH reste toujours très basique, comme pour les STLH. Le mode de collecte est le même et les précautions à prendre concernant les conclusions issues de ces résultats sont identiques. On peut également noter que les valeurs de pH et de conductivité sont inférieures pour les GS15 par rapport aux GT0. Les différences de comportement des espèces présentées dans le paragraphe précédent est certainement à l'origine de cette tendance.

#### 2.1.4. Estimation du taux de saturation

Le taux de saturation des éprouvettes a également été estimé entre la fin de l'essai de percolation et un séchage à 50°C des éprouvettes jusqu'à masse constante. Il est estimé, pour les GT0 à 5,8 % et à 6,9 % pour les GS15. On constate, comme pour les STLH, que ces valeurs sont très inférieures à celles obtenues pour mesurer la porosité ouverte accessible à l'eau (cf chapitre C-III : 14,6 % pour les GT0 et 18,3 % pour les GS15). Les mêmes conclusions peuvent être tirées concernant la saturation des éprouvettes. La pression choisie pour la saturation ainsi que le protocole de préconditionnement peuvent être remis en cause. Cela peut également venir du changement de porosité des éprouvettes dû à la préparation des éprouvettes avant percolation.

### 3. Comparaison avec un test de lixiviation standard normalisé

Le test de lixiviation NF EN 12457-2 a été choisi pour estimer le potentiel polluant des MTLH dans des conditions normalisées (cf chapitre C-IV).

#### 3.1. Résultats

Le tableau C-V-12 présente les résultats du test NF EN 12457-2 pour les différents MTLH.

	STLH		GTLH	
	ST0	SS3	GT0	GS15
Majeurs (en mg/kg)				
<b>Al</b>	25,9 ( $\pm$ 2,2)	5,4 ( $\pm$ 0,2)	15,4 ( $\pm$ 0,8)	36,0 ( $\pm$ 6,5)
<b>Ca</b>	2979,1 ( $\pm$ 251,0)	5815,9 ( $\pm$ 212,5)	2916,0 ( $\pm$ 136,9)	2268,3 ( $\pm$ 257,5)
<b>Fe</b>	0,2 ( $\pm$ 0,0)	0,0 ( $\pm$ 0,0)	0,2 ( $\pm$ 0,0)	0,5 ( $\pm$ 0,2)
<b>K</b>	48,6 ( $\pm$ 5,0)	373,6 ( $\pm$ 12,0)	60,8 ( $\pm$ 4,5)	296,7 ( $\pm$ 2,1)
<b>Mg</b>	0,2 ( $\pm$ 0,0)	0,1 ( $\pm$ 0,0)	0,1 ( $\pm$ 0,0)	0,1 ( $\pm$ 0,0)
<b>Na</b>	15,2 ( $\pm$ 1,3)	72,5 ( $\pm$ 2,4)	13,3 ( $\pm$ 0,7)	60,1 ( $\pm$ 3,0)
<b>P</b>	< ld	< ld	< ld	< ld
Mineurs (en $\mu$ g/kg)				
<b>Cd</b>	< ld	< ld	< ld	< ld
<b>Cr</b>	189,2 ( $\pm$ 7,3)	174,8 ( $\pm$ 13,3)	110,0 ( $\pm$ 5,0)	135,0 ( $\pm$ 0,0)
<b>Cu</b>	< ld	< ld	< ld	< ld
<b>Pb</b>	< ld	< ld	< ld	< ld
<b>Zn</b>	30,7 ( $\pm$ 0,0)	< ld	< ld	< ld

Tableau C-V- 12 : Relargage pour les différents MTLH lors du test de lixiviation normalisé NF EN 12457-2

Au niveau des majeurs, on peut essentiellement remarquer que la lixiviation du phosphore est (quasi-)inexistante puisque l'appareil ne détecte pas cet élément dans les lixiviats. Cela montre que le phosphore est peu soluble dans les conditions d'essai proposées et que le relargage des métaux lourds bloqués par les phosphates devrait être faible.

On peut remarquer effectivement que les quantités de métaux lourds relarguées ne sont pas très importantes puisque seul le chrome est réellement mesuré (et le zinc pour STO). Les autres éléments ont des concentrations inférieures à la limite de détection de l'appareil. De plus, ces résultats montrent également que la quantité de métaux lourds relarguée est quasiment la même pour les deux mélanges. L'introduction des sédiments ne semblent pas avoir d'effet sur le relargage. Il faut garder à l'esprit que ce test ne prétend en aucun cas refléter les conditions réelles mais est souvent utilisé pour estimer le potentiel polluant. Ainsi, la présence des sédiments dans les mélanges n'implique pas un plus grand potentiel polluant.

### 3.2. Comparaison avec le test de percolation proposé

Pour comparer les résultats du test de lixiviation NF EN 12457-2 avec ceux du test de percolation sous pression proposé, la représentation en mg/kg est la plus adaptée puisque le but est de comparer le relargage des différents éléments [SLO, 96]. Pour cela, le relargage en cumulé des différents éléments lors du test de percolation est calculé jusqu'à l'obtention d'un L/S de 10 L/kg pour tous les MTLH. Le fait que les deux tests utilisent l'eau déminéralisée comme fluide lixiviant autorise également la mise en parallèle. La comparaison entre les deux tests, dans les conditions d'obtention d'un L/S de 10, est donc possible et permet de comparer leurs « performances ». Le relargage obtenu par le test de percolation pour les différents éléments peut être confronté à celui obtenu par le test de lixiviation qui, lui, est normalisé.

Par rapport au test de percolation, plus d'éléments ont pu être mesurés pour les solutions issues du test de lixiviation, puisque les quantités disponibles étaient bien plus importantes. Pour la comparaison entre les deux tests, seuls les éléments mesurés en commun seront utilisés.

Dans le tableau C-V-13, si le rapport L/P est inférieur à 100 %, cela signifie que le test de percolation permet de détecter plus l'élément considéré et est donc plus sensible que le test de lixiviation ; et inversement s'il est supérieur à 100%. Les valeurs en bleu représentent les rapports inférieurs ou égaux à 100%. Ces résultats montrent que le test de percolation proposé est plus sensible au relargage des métaux lourds, mis à part pour le chrome des STLH. Pour certains métaux lourds, notamment dans les GTLH, les valeurs de relargage détecté sont bien plus importantes lors du test de percolation, ce qui rend négligeables les valeurs détectées par le test de lixiviation. Le test de percolation sous pression n'engendre donc pas une occultation du relargage et en particulier, celui des métaux lourds. L'intérêt du test de percolation proposé est double : il permet de mieux respecter les conditions futures du matériau, en conservant notamment l'aspect monolithique des éprouvettes, le sens de l'écoulement,... et d'être plus sensible au niveau de la détection du relargage des métaux lourds dans la plupart des cas.

STO	En mg/kg				En µg/kg		
	Ca	K	Al	Na	Cr	Pb	Zn
Percolation cumulée P	1473,0	92,8	13,3	13,5	24,3	30,0*	40,1
Lixiviation cumulée L	2979,1	48,6	25,9	15,2	189,2	30,0*	30,7
<i>Rapport L/P (en %)</i>	<i>202,2</i>	<i>52,4</i>	<i>195,3</i>	<i>112,3</i>	<i>778,3</i>	<i>100</i>	<i>76,6</i>
SS3	Ca	K	Al	Na	Cr	Pb	Zn
Percolation cumulée P	2826,2	225,7	19,0	45,9	105,0	60,2	66,5
Lixiviation cumulée L	5815,9	373,6	5,4	72,5	174,8	30,0*	2,0*
<i>Rapport L/P (en %)</i>	<i>205,8</i>	<i>165,5</i>	<i>28,4</i>	<i>158,0</i>	<i>166,5</i>	<i>49,8</i>	<i>3,0</i>
GT0	Ca	K	Al	Na	Cr	Pb	Zn
Percolation cumulée P	3114,5	10,4	20,7	10,0	577,0	1936,9	167,2
Lixiviation cumulée L	2916	60,8	15,4	13,3	110	30,0*	2,0*
<i>Rapport L/P (en %)</i>	<i>93,6</i>	<i>583,5</i>	<i>74,3</i>	<i>133,3</i>	<i>19,1</i>	<i>1,5</i>	<i>1,2</i>
GS15	Ca	K	Al	Na	Cr	Pb	Zn
Percolation cumulée P	4273,6	151,1	145,0	63,1	1469,1	7853,6	530,4
Lixiviation cumulée L	2268,3	296,7	36	60,1	135	30,0*	2,0*
<i>Rapport L/P (en %)</i>	<i>53,1</i>	<i>196,3</i>	<i>24,8</i>	<i>95,3</i>	<i>9,2</i>	<i>0,4</i>	<i>0,4</i>

\* : limite de détection

Tableau C-V- 13 : Comparaison entre les tests de percolation et de lixiviation utilisés

#### 4. Comparaison avec les guides méthodologiques pour l'acceptabilité des matériaux alternatifs en techniques routières

On rappelle que les guides sont présentés dans la partie A.

##### 4.1. Avec la version provisoire de 2009

Les tests proposés n'ont pas été mis en place (test de percolation NF CEN/TS 14405 ou prEN 15864) ; la comparaison avec les valeurs seuils ne semble donc pas envisageable.

Cependant, comme cela a été présenté dans le chapitre B-IV, les informations obtenues par le test de percolation NF CEN/TS 14405 (relargage en cumulé) et par le test NF EN 12457-2 sont identiques. Comme ce dernier a été mis en place sur les MTLH, on peut donc comparer les valeurs obtenues, qui correspondraient au relargage cumulé obtenu par le test de percolation normalisé, avec les valeurs seuils. Cela peut être fait uniquement pour les échantillons routiers qui auraient à subir le test NF CEN/TS 14405.

A titre indicatif, pour savoir quel test pourrait être appliqué sur les matériaux routiers, il faut connaître au préalable la valeur de leur coefficient de perméabilité (appelée également conductivité hydraulique), notée K et qui s'exprime en m/s.

On définit le coefficient de perméabilité K comme :

$$K = \frac{k \bar{\omega}}{\eta}$$

Avec k : perméabilité [m<sup>2</sup>]  
 $\bar{\omega}$  : poids volumique du fluide [N/m<sup>3</sup>]  
 (pour l'eau : 10<sup>4</sup> N/m<sup>3</sup>)  
 $\eta$  : viscosité dynamique du fluide [Pa.s]  
 (pour l'eau : 1 mPa.s à 20°C)

Il ne faut pas confondre la perméabilité k, qui est une caractéristique du matériau fortement contrôlée par la porosité alors que la conductivité hydraulique K est caractéristique des conditions d'écoulement dans un matériau donné pour un fluide donné. La conductivité hydraulique K prend en compte dans une certaine mesure les interactions physiques entre le fluide et le matériau.

Connaissant les perméabilités des différents matériaux routiers, on peut calculer leur coefficient de perméabilité (cf tableau C-V-14).

	<b>STO</b>	<b>SS3</b>	<b>GTO</b>	<b>GS15</b>
Coefficient de perméabilité K (m/s)	2,2 x 10 <sup>-7</sup>	3,6 x 10 <sup>-8</sup>	8,1 x 10 <sup>-10</sup>	3,4 x 10 <sup>-10</sup>

Tableau C-V- 14 : Valeurs des coefficients de perméabilité pour les matériaux routiers calculés à partir des valeurs de perméabilité

La valeur charnière entre un matériau considéré comme percolant ou non est fixée dans le guide à 10<sup>-8</sup> m/s.

Seul le sable témoin STO a un coefficient de perméabilité supérieur à cette valeur : il devrait donc subir le test de percolation NF CEN/TS 14405. Les autres matériaux routiers ont des valeurs inférieures et devraient donc être soumis au test de lixiviation récemment publié (prNF EN 15864).

Ainsi, la comparaison avec les valeurs seuils n'est possible que pour le sable témoin.

On rappelle que deux types de seuils sont proposés (cf annexe 1) : des seuils sur la concentration de chaque percolat et des seuils sur le relargage cumulé jusqu'à un L/S de 10 L/kg. La comparaison avec le premier type de seuil n'est pas envisageable puisque l'utilisation du couplage des tests de lixiviation ne permet de déduire du test NF EN 12457-2 que le relargage en cumulé jusqu'à un L/S de 10 L/kg.

Le tableau C-V-15 présente la comparaison entre ce relargage estimé pour le STO, uniquement pour les éléments mesurés dans cette étude et pour les valeurs de relargage cumulé.

On peut voir que les valeurs sont très inférieures au seuils de détection proposés. Il faut garder à l'esprit que d'autres points doivent être étudiés, mais pour ce qui est des éléments présentés ici, le relargage détecté ne pose pas de problème.

	Estimation pour le sable témoin ST0 (en mg/kg de matière sèche)	(tableau 1 de l'annexe 1)
		Valeur de relargage cumulé à L/S = 10 L/kg (essai de percolation NF CEN/TS 14405) (mg/kg de matière sèche)
Cd	< 0,002*	0,16
Cr	0,189	2
Pb	< 0,030*	0,5
Zn	0,031	50
pH	12,2	[5,5 – 12,5]

\* : limite de détection

Tableau C-V- 15 : Comparaison de l'estimation du relargage du sable témoin comparé avec les valeurs seuils proposées dans le guide

#### 4.2. Avec la version provisoire de 2010

Le test à réaliser dans le niveau 1 est le test de lixiviation NF EN 12457-2.

De la même façon que pour le matériau alternatif (cf chapitre B-IV), seuls les éléments en commun entre cette étude et le guide sont présentés. Les valeurs seuils présentées sont également celles « à respecter par 100% des échantillons » ainsi que les valeurs à ne pas dépasser, pour les mêmes raisons que celles exposées pour le matériau alternatif.

	Matériaux routiers (En mg/kg de matière sèche)				Valeurs seuils (tableau 2 de l'annexe 1)	Valeurs seuils (tableau 3 de l'annexe 1)
	ST0	SS3	GT0	GS15	Valeur à respecter par 100 % des échantillons (mg/kg de matière sèche)	Valeur à ne pas dépasser (mg/kg de matière sèche)
Cd	< 0,002*	< 0,002*	< 0,002*	< 0,002*	0,12	1
Cr	0,19	0,18	0,11	0,14	1,5	10
Cu	< 0,01*	< 0,01*	< 0,01*	< 0,01*	6	50
Pb	< 0,03*	< 0,03*	< 0,03*	< 0,03*	1,5	10
Zn	0,03	< 0,002*	< 0,002*	< 0,002*	12	50

\* : limite de détection

Tableau C-V- 16 : Relargage des matériaux routiers pour le test NF EN 12457-2 comparé avec les valeurs seuils proposées dans le guide

Quels que soient les mélanges routiers considérés, les résultats pour les éléments présentés sont satisfaisants. Les valeurs mesurées sont très inférieures aux valeurs limites proposées par le guide, et ce, même pour le chrome qui avait montré un taux important pour le matériau alternatif. Les relargages mesurés sont également très inférieurs aux valeurs seuils pour 80% des échantillons (cf annexe 1). Ceci permet de penser que devoir continuer la caractérisation avec les tests du niveau 2 est peu probable ou ne sera pas induit en tout cas par le dépassement des valeurs seuils de ces éléments.

Ensuite, les tests proposés au niveau 2 n'ont pas été mis en place (test de percolation NF CEN/TS 14405 ou prEN 15864) ; la comparaison avec les valeurs seuils ne semble donc pas envisageable. Comme pour le paragraphe précédent, on peut déduire du test de lixiviation NF EN 12457-2 les

résultats en cumulé que l'on aurait obtenu pour le test de percolation. Les seuils proposés sont identiques à la précédente version : les valeurs de relargage et les conclusions sont donc identiques (cf tableau C-V-15).

## SYNTHESE

- Obtention d'un régime permanent quel que le soit le type d'éprouvettes de matériaux routiers.
- L/S de 10 L/kg atteint entre 2 et 11 jours en fonction du type d'éprouvettes.
- L'étude du relargage a montré que les éléments présents dans les matériaux avec sédiments ne se comportent pas toujours comme ceux des mélanges témoins et montre l'importance de la spéciation des espèces.
- Intérêt à suivre également le comportement des espèces majeures qui est souvent relié à celui des métaux lourds.
- Certaines espèces semblent avoir un comportement diffusif.
- Même si toutes les espèces à vérifier d'après le guide méthodologique à paraître n'ont pas été étudiées, la comparaison des premiers résultats avec les seuils proposés est encourageante.
- Le choix du préconditionnement des éprouvettes avant l'essai de percolation ascendante proprement dit doit être optimisé.
- La détection d'ettringite dans l'empreinte de granulats des SS3 peut confirmer la validité de l'hypothèse du renforcement de l'auréole de transition concernant l'augmentation de résistance des mélanges avec sédiments.

## Conclusion – C

L'étude des matériaux routiers incorporant le sédiment traité Novosol®, étudié dans la partie précédente, a été faite dans cette dernière partie.

Plusieurs points ont été abordés.

Tout d'abord, la valorisation du sédiment PC a été préférée **dans les couches d'assises** qui permettent l'introduction d'une plus grande quantité de celui-ci et en particulier dans des **matériaux traités aux liants hydrauliques**, avec la possibilité de réaliser des sables ou des graves traités. La présentation et la caractérisation de tous les composants qui vont faire partie des matériaux routiers ont été faites dans le chapitre C-I pour avoir une connaissance précise avant de les incorporer.

Le chapitre C-II présente les compositions étudiées ; elles ont été choisies de telle façon que le maximum de sédiment traité puisse être valorisé tout en s'assurant qu'elles répondent aux critères exigés par les normes routières. Cela a été possible en incorporant **30 % de sédiments traités dans les sables et 15 % dans les graves**.

Ces compositions ont ensuite été testées sur les critères à juger lors de la réalisation de matériaux routiers et les résultats sont présentés dans la chapitre C-III. L'incorporation de sédiments traités permet d'obtenir de **bonnes performances mécaniques** et a même engendré **des effets bénéfiques par rapport aux matériaux témoins**.

La préoccupation environnementale est ensuite abordée dans le chapitre C-IV. Des tests sont proposés pour étudier les performances des matériaux routiers mis au point : un **test de percolation**, issu de précédentes études sur roches mais adapté pour matériaux cimentaires et un **test de lixiviation normalisé (NF EN 12457-2)**.

Les résultats obtenus à l'aide de ces tests sont présentés dans le chapitre C-V. Le **test de percolation** présenté n'est pas encore optimisé mais apparaît **prometteur** en ce qui concerne l'étude du relargage des contaminants. Il pourrait éviter de devoir mettre en place deux tests de lixiviation, proposés par de récents guides méthodologiques sur l'étude de l'acceptabilité environnementale de sous-produits, en fonction des caractéristiques de perméabilité des matériaux routiers.

**L'incorporation des sédiments PC dans les matériaux routiers apparaît envisageable, à la fois au niveau mécanique et environnemental.** La comparaison des résultats obtenus dans cette étude avec des seuils récemment parus laisse présager leur acceptabilité dans les matériaux traités aux liants hydrauliques.

## Conclusion générale & perspectives

L'objectif de ce travail est de **proposer un protocole d'acceptabilité des sédiments pollués traités en techniques routières**. Jusqu'à présent, il n'existe aucune réglementation permettant d'autoriser ou non la valorisation des sédiments, qui même traités, restent des « déchets ». Ainsi, une **série de tests à été proposée pour évaluer la possibilité de valorisation d'un déchet traité dans les matériaux routiers**. L'objectif ici est de fournir une méthodologie permettant d'évaluer l'acceptabilité ; il ne s'agit pas de prendre position, ceci ne pouvant être fait que par des organismes normatifs.

Nous proposons d'étudier **deux grands axes**.

Tout d'abord, l'étude doit porter sur **le déchet ou « matériau alternatif »**. Il doit être étudié sous plusieurs aspects qui nous ont paru importants vis-à-vis de la valorisation envisagée. Il s'agit d'une phase de **caractérisation** du déchet qui permet de connaître ses principales propriétés et ainsi d'envisager le type de valorisation potentielle.

Cette première étape doit permettre de :

- déterminer ses caractéristiques physiques telles que la granulométrie, le taux de fines et la masse volumique apparente ;
- connaître sa composition minéralogique ainsi que son taux de pollution ;
- déterminer sa teneur en matière organique. Cela permet d'envisager une valorisation sans engendrer des risques au niveau géotechnique à cause de sa présence ;
- évaluer le produit d'un point de vue environnemental ; ceci est également primordial et peut être réalisé à l'aide de deux tests de lixiviation, un test de caractérisation de base et un test de conformité, selon la hiérarchie proposée par le CEN TC 292. Ce couplage de tests permet de proposer une méthodologie pour évaluer le comportement environnemental de ce type de déchet. Le test de caractérisation de base permet de comprendre les principaux mécanismes de relargage dans plusieurs scénarii, dans lesquels le déchet pourrait être exposé au cours de son cycle de vie. Le test de conformité est proposé comme test de routine, à mettre en place sur les nouveaux lots de déchets. En fonction des résultats obtenus, si le comportement est similaire au lot déjà étudié, alors la mise en place du test de caractérisation de base ne sera pas nécessaire, puisque les principaux mécanismes et caractéristiques seront déjà connus. Utiliser le lien qui existe entre les différents tests de lixiviation permet d'optimiser le nombre de tests à mettre en place, ce qui présente un gain de temps et d'énergie non négligeable d'un point de vue industriel tout en obtenant les données nécessaires à sa caractérisation.

La deuxième étape consiste à étudier les **mélanges routiers** dans lesquels les matériaux alternatifs sont introduits.

La réalisation des tests normalisés pour évaluer les performances mécaniques est bien sûr une étape obligatoire dans une démarche de valorisation d'un déchet. Ainsi, après s'être assuré qu'au niveau mécanique les mélanges routiers sont envisageables, il faut étudier leur impact environnemental.

Pour cela, un test de percolation sous pression sur matériaux monolithiques est proposé pour étudier le relargage des matériaux routiers. Il permet de garder l'aspect dynamique de l'écoulement tout en conservant leur caractère monolithique. Même si les conditions de l'essai sont choisies arbitrairement, cet essai pourrait être notamment utilisé en tant que test de routine pour évaluer

l'impact environnemental des matériaux routiers ; il pourrait éviter ainsi la réalisation d'un plot routier instrumenté.

Dans cette étude, cette démarche a été mise en place sur un lot de sédiments pollués et traités Novosol®.

Les sédiments étudiés sont apparus comme ayant des caractéristiques communes à des sables classiquement utilisés en génie civil, mis à part leur friabilité et la présence d'un fort taux de fines. Ils sont essentiellement quartzeux ; on a également pu mettre en évidence un fort taux d'oxydes de fer ainsi qu'un taux de pollution important, les trois principaux polluants étant le zinc, le plomb et le chrome. Nous avons aussi pu confirmer l'absence de matière organique, ce qui permet d'envisager une valorisation sans risque géotechnique ; ceci certifie aussi que le traitement Novosol® s'est bien déroulé. Enfin, son évaluation environnementale a été réalisée à l'aide de deux tests de lixiviation : le test de dépendance au pH comme essai de caractérisation de base et le TCLP en tant que test de conformité. Le sédiment PC est apparu comme ayant une faible capacité de neutralisation acide mais cette caractéristique n'est pas rédhibitoire à sa valorisation en techniques routières en raison de l'environnement très basique qu'elle impose.

Au vu de ces caractéristiques, le sédiment traité est proposé en tant que matériau de remplacement du sable dans les matériaux routiers. La fabrication de matériaux traités aux liants hydrauliques pour couches d'assises a été choisie.

Deux types de matériaux traités ont été réalisés : des sables 0/2 et des graves 0/20. Pour leur formulation, nous nous sommes basés sur de précédentes études dont l'objectif était d'optimiser les mélanges. Ainsi, nous avons pu introduire 30 % de sédiments traités dans les sables et 15 % dans les graves. Les mélanges sont conformes à la réglementation concernant la réalisation des matériaux routiers.

L'étude de leurs performances a été réalisée et comparée à celles de matériaux témoins n'intégrant pas de sédiments traités. Les caractéristiques à mesurer dans le cas d'un scénario routier (E, Rt) sont très satisfaisantes, par rapport aux mélanges témoins. Les mélanges avec sédiments répondent aux critères normatifs et peuvent être réalisés en situation réelle. Le suivi de leur performance dans le temps a montré un gain de résistance en traction notable par rapport aux mélanges témoins à partir de 28 jours et un module plus faible quelle que soit l'échéance. Ces deux phénomènes sont bénéfiques aux mélanges routiers. L'origine de ces phénomènes a été étudiée. Par analogie avec les phénomènes rencontrés lors de l'utilisation de granulats légers, on peut penser que le pouvoir d'absorption d'eau que présentent les sédiments leur permettrait ensuite de restituer cette eau pendant l'hydratation et de renforcer l'aurole de transition autour des granulats de sédiments. D'autres hypothèses, comme le remplissage mécanique dû à l'ajout de fines ou le changement de composition de la pâte dû notamment à la présence de phosphates ont été émises et n'ont pas été confirmées expérimentalement.

L'étude de l'impact environnemental a été réalisée grâce au test de percolation sous pression sur matériaux monolithiques. Le suivi du relargage en fonction du temps a permis de s'intéresser aux différents mécanismes inhérents à la percolation. Les éléments contenus dans les matériaux avec ou sans sédiments ne se comportent pas de la même façon et l'importance de la spéciation des éléments est clairement apparue.

Un test de lixiviation normalisé a également été utilisé pour caractériser le relargage des matériaux routiers. La comparaison avec les résultats obtenus par percolation a permis de montrer que d'une manière générale, le test de percolation est plus sensible vis-à-vis du relargage des métaux lourds.

Par ailleurs, les résultats obtenus sont très encourageants pour valider la valorisation des sédiments Novosol® dans les matériaux traités aux liants hydrauliques. Les relargages obtenus sont très faibles. Les seuils proposés par de récents guides méthodologiques, qui sont encore à l'état de projet à l'heure actuelle, dont le but est de baliser l'acceptabilité de sous-produits en techniques routières, sont très supérieurs aux valeurs de relargage obtenues pour les matériaux routiers étudiés (pour les éléments mesurés dans cette étude).

En guise de conclusion, nous avons pu remarquer que la **réglementation actuelle est en train d'évoluer pour favoriser la valorisation de sous-produits**, sans considérer pour autant les routes comme des décharges. L'acceptation des sédiments Novosol® semble possible dans les matériaux routiers. Le protocole proposé dans cette étude présente des similitudes dans la démarche avec les guides méthodologiques qui sont sur le point de paraître comme guides officiels. Des seuils limites y sont proposés et cela permettra de prendre définitivement position quant à l'acceptabilité des sédiments traités.

Plusieurs aspects peuvent être proposés en **perspective** pour compléter ce travail.

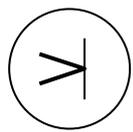
Tout d'abord, en ce qui concerne la caractérisation du sous-produit, il serait intéressant d'utiliser la modélisation pour connaître les différentes formes sous lesquelles se trouvent les éléments, ce qui permet, en terme de relargage, une prédiction plus précise des phénomènes en fonction du scénario envisagé. Cette étape serait utile également pour mieux interpréter les phénomènes qui ont lieu lors du test de percolation. En effet, il est nécessaire de connaître la spéciation des différents polluants au niveau du matériau alternatif mais il est également important de comprendre ce qu'engendre son intégration dans les matériaux routiers. Pour cela, la mise en place du test de dépendance au pH permettrait d'obtenir de nombreuses informations. Avec une modélisation en parallèle, il serait possible d'identifier la spéciation chimique des composés et donc de pouvoir mieux comprendre et prévoir le relargage quel que soit le stade de vie des matériaux routiers. Ce test présente effectivement l'avantage de voir dans quelle direction et avec quelle intensité le relargage évolue avec le scénario en fonction du temps. Utiliser également d'autres techniques pour approfondir la connaissance vis-à-vis des mécanismes qui ont lieu lors du test de percolation et mieux comprendre le relargage (détermination du temps de séjour par exemple) serait également utile. Cette connaissance pourrait à terme permettre de modéliser les phénomènes de relargage intervenant lors de l'essai de percolation : diffusion, transport,...

Ensuite, il serait intéressant de compléter la caractérisation des matériaux routiers en mettant en évidence quantitativement l'origine des effets apportés par les sédiments, à savoir le renforcement de l'auréole de transition.

Pour l'essai de percolation, il serait utile de faire plusieurs tests pour optimiser la phase de « saturation » préalable à l'essai de percolation proprement dit. Comparer le taux de saturation des éprouvettes directement après la saturation par percolation ascendante et par porosité accessible à l'eau permettrait de déterminer des conditions de saturation optimales.

Enfin, la parution proche d'un guide méthodologique officiel concernant l'évaluation de l'acceptabilité de matériaux alternatifs dans les matériaux routiers est également à prendre en compte. Les seuils qui y paraîtront pourront transformer le devenir actuel des sédiments et devenir le laissez-passer pour la valorisation des sédiments Novosol® dans les matériaux routiers.





# **BIBLIOGRAPHIE**



**- A -**

- [AFP, 97] : AFPC-AFREM, Compte rendu des journées techniques AFPC-AFREM - Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité, 283 p., Toulouse, 1997.
- [AGE, 08] : Agence de l'Eau Artois Picardie, Guide technique "Quand les toxiques se jettent à l'eau... », 2008, [en ligne]. Disponible sur <guide\_toxiques\_reduit-3-2.pdf>
- [AGO, 06] : Agostini F., Inertage et valorisation des sédiments de dragage marins, thèse de doctorat, spécialité : Génie Civil, Ecole Centrale de Lille, 210 p., 2006.
- [AGO et al., 07] Agostini F., Skoczylas F., Lafhaj Z., About a possible valorisation in cementitious materials of polluted sediments after treatment, Cement & Concrete Composites, Volume 29, issue 4, pp 270-278, 2007.
- [AIS et al., 97] : Assaoui M., Fievet F., L'interdiction de la mise en décharge des sous-produits de la dépollution en 2002 (réglementation européenne) : problèmes et solutions, Office International de l'Eau, janvier 1997.
- [AMB, 03] : Amba J.C., Utilisation des sédiments de dragage traités dans les matériaux routiers, rapport de stage de DEA Génie Civil, INSA de Toulouse, 61 p., 2003.
- [AND, 05] : ANDRA, Référentiel matériaux, Tome 3 : Les matériaux cimentaires C.RP.AMAT.01.060/A, Chapitre IV : réactivité chimique et durabilité des matériaux cimentaires, 2005.
- [ARL, 94] : Arlot D., La Thermogravimétrie, Rapport interne, Laboratoire Génie Civil, EcoleCentrale de Nantes, 1994.

**- B -**

- [BAL et al, 74] : Balenzano F., Dell'Anna L., and Di Pierro M., Ricerche mineralogiche su alcuni fosfati rinvenuti nelle Grotte di Castellana (Bari) : Strengite alluminifera, vivianite, taranakite, brushite e idrossiapatite, Rendiconti della SocietA Italiana di Mineralogia e Petrologia, 30, 543-573, 1974.
- [BAN, 05] : Banu M., Mise en forme d'apatites nanocristallines : céramiques et ciments, thèse de Doctorat, spécialité : Science et Génie des matériaux, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2005.
- [BAN et al., 05] : Banthia N., Biparva A., Mindess S., Permeability of concrete under stress, Cement and Concrete Research, vol. 35, p. 1651-1655, 2005.

- [BAU, 72] : Baudracco J., Sur les variations de perméabilité à l'eau des roches granitiques : action du frottement – action des eaux de percolation, Thèse de troisième cycle en minéralogie – matériaux, Université Paul Sabatier de Toulouse, 1972.
- [BAU, 78] : Baudracco J., Contribution à l'étude de l'altérabilité des roches sous l'action des eaux naturelles, thèses, Université Paul Sabatier de Toulouse, 253 p., 1978.
- [BAU et al., 79] : Baucheron de Boissoudy A., Kobisch R., Comportement mécanique des structures en graves-ciment, Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées 99, réf 2297, Janvier-février 1979.
- [BEA, 05] : Beauchamp J., Sédiments et roches sédimentaires, Cours de sédimentologie, chapitre 1, 2005, [en ligne]. Disponible sur : <<http://www.u-picardie.fr/beauchamp/cours-sed/sed-1.htm>>
- [BEC, 46] : Beck C.W., Differential thermal analysis curves of carbonate minerals, contribution from the Department of Mineralogy and Petrography, Harvard University N°322, extrait de "An improved method of differential thermal analysis and its use in the study of natural carbonates", thèse de doctorat, Harvard University, 1946.
- [BED et al., 03] : Bedell J.-P., Delolme C., Clément B., Devaux A., Durrieu C., Perrodin Y., Babut M., Bray M., Garric J., Charrier C., Proposition d'une méthodologie d'évaluation des risques écotoxicologiques liés à la mise en dépôt sur sol ou en gravière de sédiments de dragage, Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, 244-245, réf. 4465, pp. 131-142, 2003.
- [BEN, 03] : Benaqqa C., Etude de la propagation sous critique dans les phosphates de calcium : cas de l'hydroxyapatite et du phosphate tri-calcique, thèse de Doctorat, spécialité : Génie des Matériaux, INSA de Lyon , 2003.
- [BEN et al., 01] : Bentur A., Igarashi S-I., Kovler K., Prevention of autogenous shrinkage in high-strength concrete by internal curing using lightweight aggregates, Cement and Concrete Research 31, 1587-1591, 2001.
- [BEN et al., 05] : Benard P., Garrault S., Nonat A., Cau-Dit-Coumes C., Hydration process and rheological properties of cement pastes modified by orthophosphate addition, Journal of the European Ceramic Society 25, 1877-1883, 2005.
- [BEN et al., 08] : Benard P., Garrault S., Nonat A., Cau-Dit-Coumes C., Influence of orthophosphates ions on the dissolution of tricalcium silicate, Cement and Concrete Research 38, 1137-1141, 2008.
- [BER, 01] : Berthier J., Projet et construction de routes, Techniques de l'ingénieur, 2001.
- [BER, 04] : Bertron A., Durabilité des matériaux cimentaires soumis aux acides organiques- cas particulier des effluents d'élevage, Thèse de doctorat, spécialité : Génie Civil, LMDC de Toulouse, 2004.

[BLA, 01] : Blanc C., Valorisation de sédiments traités dans les bétons, rapport de stage DESS Matériaux, Université Paul Sabatier de Toulouse, 86 p., 2001.

[BON, 68] : Bonitzer J., Où en est le calcul des chaussées après la deuxième conférence d'Ann Arbor, 2ème conférence internationale Ann Arbor 1967, Bulletin Liaison Laboratoires Routiers Ponts et Chaussées, Spécial K, p. 9-21, décembre 1968.

[BON et al., 68] : Bonitzer J., Léger Ph., Etudes sur le dimensionnement des chaussées au LCPC, 2ème conférence internationale Ann Arbor 1967, Bulletin Liaison Laboratoires Routiers Ponts et Chaussées, Spécial K, p. 97-106, décembre 1968.

[BOU, 06] : Boucard L., Valorisation de sédiments fluviaux stabilisés, thèse de doctorat, spécialité : Génie Civil, Ecole Centrale de Lille, 207 p., 2004.

[BRG, 01] : BRGM, Guide sur le comportement des polluants dans les sols et les nappes – Application dans un contexte d'Evaluation Détaillée des Risques pour les ressources en eau, Documents du BRGL 300, Editions BRGM, 2001.

**- C -**

[CHI et al, 01] : Chia K.S., Zhang M., Water permeability and chloride permeability of high-strength lightweight aggregate concrete, Cement and Concrete Research 32, 1-7, 2001.

[COL, 03] : Colin D., Valorisation de sédiments fins de dragage en technique routière, thèse de Doctorat, Spécialité : Génie civil, Université de Caen, 181 p., 2003.

[COL, 90] : Colin J.-C., Développement d'un perméamètre pour simuler les conditions entourant les roches à moyenne profondeur, Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke, Canada, 122 p., 1990.

[CRE, 07] : Crest M., Etude multi-échelle de percolations instationnaires à travers un résidu minéral réactif et modélisations hydrodynamiques associées – Applicabilité de la norme NF EN 12920, thèse de Doctorat, spécialité : Sciences de l'Environnement Industriel et Urbain, LAEPSI de Lyon, 2007.

**- D -**

[DAI, 99] : Daian J.-F., Laurent J.-P., Structure poreuse et transport d'humidité dans les roches, 26 p., 1999, [en ligne]. Disponible sur :  
<[lthelIn21.hmg.inpg.fr/PagePerso/laurent/PDFs/.../93Ravello.pdf](http://lthelIn21.hmg.inpg.fr/PagePerso/laurent/PDFs/.../93Ravello.pdf) >

- [DAL et al., 04] : Dalton J. L., Gardner K.H., Seager T.P., Weimer M.L., Spear J.C.M. and Magee B.J., Properties of Portland cement made from contaminated sediments. Resources, Conservation and Recycling, Vol. 41, p. 227–241, 2004.
- [DAN et al., 10] : Dang T. A., Kamali-Bernard S., Prince W., Valorisation of brittany marine dredged sediments as materials of construction, 3rd International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation, , Beijing, China, May 17-19 2010.
- [DEL, 95] : Delsol C., Perspectives d'emploi en génie civil des cendres volantes de centrales thermiques équipées de systèmes de désulfuration primaire, thèse de doctorat. Spécialité : Génie Civil. Toulouse : INSA de Toulouse, 212 p, 1995.
- [DER et al., 94] : DERVILLE I., MARTIN S., VASSILIADIS A., Le curage des cours d'eau contaminés. Courants n°27, 1994.
- [DJI et al., 03] : Dijkstra J.J., Meeussen J.C.L., Van der Slot H.A., Comans R.N., Modelling speciation and transport in MSWI bottom ash. Progress on the road to sustainability, Wascon 2003, G.O. de Urbina and H. Goumans Ed., pp 667-672, 2003.
- [DÖB et al., 09] Döbelin N., Brunner T. J., Stark W. J., Eggimann M., Fisch M., Bohner M., Phase evolution of thermally treated amorphous tricalcium phosphate nanoparticles, Key Engineering Materials Vols. 396-398, pp 595-598, 2009.
- [DOT, 10] : Les oxydes de fer, 2010, [en ligne]. Disponible sur : <http://www.dotapea.com/oxydesdefer.htm>
- [DRO et al, 78] : Dron R., Vautrin J.-C., Verhée F., Les différents liants hydrauliques et pouzzolaniques - Obtention et mode d'action, Bulletin de liaison des laboratoires des ponts et chaussées n° 94, 11 p, 1978.
- [DUP et al., 04] : Dupain R., Lanchon R., Saint-Arroman J.C., Granulats, sols, ciments et bétons – Caractérisation des matériaux de génie civil par les essais de laboratoire, Editions Casteilla, 2004.
- E -**
- [ELD et al., 95] : El-Dieb A.S., Hooton R.D., Water permeability measurement of high performance concrete using a high-pressure triaxial cell, Cement and Concrete Research, vol 25, p. 1199-1208, 1995.
- [ELS et al., 05] : Elsharief A., Cohen M.D., Olek J., Influence of lightweight aggregate on the microstructure and durability of mortar, Cement and Concrete Research 35, 1368-1376, 2005.

[EN 933-1] : Essais pour déterminer les propriétés géométriques des granulats – Partie 1 : Détermination de la granularité – Analyse granulométrique par tamisage, 2006.

[EN 12620] : Granulats pour béton, P 18-601, juin 2008.

[EUR, 06] : Europa - synthèse de la législation de l'Union Européenne : Promotion du transport par voies navigables «NAIADES», 2006 , [en ligne]. Disponible sur : <[http://europa.eu/legislation\\_summaries/environment/tackling\\_climate\\_change/l24450\\_fr.htm](http://europa.eu/legislation_summaries/environment/tackling_climate_change/l24450_fr.htm)>

**- F -**

[FAN, 03] : FANTOZZI-MERLE C., Etude de matériaux à base de liant hydraulique contenant des polluants organiques modèles : propriétés structurales et de transfert, thèse en Sciences et Techniques du Déchet. Lyon, INSA de Lyon, 2003.

[FIO et al., 91] : Fiore S., Laviano R., Brushite, hydroxylapatite and tarakanite from Apulian caves (southern Italy) : new mineralogical data ; American Mineralogist, volume 76, pp 1722-1727, 1991.

**- G -**

[GLE, 93] : Gleick P. H. , Water in Crisis: A Guide to the World's Freshwater Resources, Oxford University Press, New York, 1993.

**- H -**

[HAM et al., 02] : Hamer K., Karius V., Brick production with dredged harbour sediments : An industrial-scale experiment, Waste Management, Vol. 22, p. 521–530, 2002.

**- I -**

[IFR, 06] : Ifremer, Bioévaluation de la qualité environnementale des sédiments portuaires et des zones d'immersion, Les immersions des matériaux de dragage, 2006, [en ligne]. Disponible sur : <[http://wwz.ifremer.fr/var/envlit/storage/documents/dossiers/bioevaluation/site/bioev\\_c11.htm](http://wwz.ifremer.fr/var/envlit/storage/documents/dossiers/bioevaluation/site/bioev_c11.htm)>

[IFR, 08a] : Ifremer, Dragage et environnement marin, Les dragages sur le littoral français, les techniques de dragage, 2008, [en ligne]. Disponible sur : <<http://wwz.ifremer.fr/var/envlit/storage/documents/dossiers/dragages/drag-c2.htm>>

[IFR, 08b] : Ifremer, Dragage et environnement marin, Risques environnementaux, 2008, [en ligne].  
Disponible sur :  
<<http://wwz.ifremer.fr/var/envlit/storage/documents/dossiers/dragages/drag-c43.htm>>

[INS, 08] : INSA Valor Division Polden, Suivi des travaux européens pour la caractérisation et la classification des déchets par le critère H14 (écotoxicité), avril 2008.

[IUP, 85] : Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W, Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniowska T., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. IUPAC, Pure and Appl. Chem. 57, p. 603-19, 1985.

- J -

[JAC, 05] : Jacquinot B., Rapport DEMOROUTES, Réf. : 03581-410-DE001-A, décembre 2005.

[JEU et al, 91] : Jeuffroy G., Sauterey R., Cours de route – dimensionnement des chaussées, Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées , 1991.

[JIN et al., 01] : Jinlong N., Zhenxi Z., Dazong J., Investigation of phase evolution during the thermochemical synthesis of tricalcium phosphate, Journal of Materials Synthesis and Processing, vol.9, No 5, 2001.

[JO, 00] : Arrêté du 14 juin 2000 relatif aux niveaux de référence à prendre en compte lors d'une analyse de sédiments marins ou estuariens présents en milieu naturel ou portuaire, JO du 10 août 2000, [en ligne]. Disponible sur :  
<<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text3084.htm>>

[JO, 98] : Arrêté du 8 janvier 1998 fixant les prescriptions techniques applicables aux épandages de boues sur les sols agricoles pris en application du décret n° 97-1133 du 8 décembre 1997 relatif à l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées, JO du 31 janvier 1998, [en ligne]. Disponible sur :  
<<http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text0059.htm>>

[JOC, 91] : Directive n° 91/271 du 21/05/91 relative au traitement des eaux urbaines résiduaires, JOCE n° L. 135/40 du 30 mai 1991, [en ligne]. Disponible sur :  
< [http://www.ineris.fr/aida/?q=consult\\_doc/consultation/2.250.190.28.8.4451](http://www.ineris.fr/aida/?q=consult_doc/consultation/2.250.190.28.8.4451) >

[JOR, 02] : Décret no 2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets [En ligne]. JORF n°93 du 20 avril 2002. Disponible sur :  
<<http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000000594802&dateTexte=>>

[JOR, 92] : Loi n°92-646 du 13 juillet 1992 relative à l'élimination des déchets ainsi qu'aux installations classées pour la protection de l'environnement, JORF n°162 du 14 juillet 1992, [en ligne]. Disponible sur :

<[- K -](http://legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000000345400&dateTexte=></a></p></div><div data-bbox=)

[KAI, 04] : Kaibouchi S., Mâchefers d'Incinération d'Ordures Ménagères : contribution à l'étude des mécanismes de stabilisation par carbonatation et influence de la collecte sélective. Thèse en Sciences et techniques du déchet. Lyon, LAEPSI de Lyon, 2004.

[KE et al., 09] : Ke Y., Beaucour A. L., Ortola S., Dumontet H., Cabrillac R., Influence of volume fraction and characteristics of lightweight aggregates on the mechanical properties of concrete, Construction and Building Materials, Volume 23, Issue 8, Pages 2821-2828, 2009.

[KRI, 05] : Kribi S., Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage, Thèse de doctorat, Spécialité : Science et Technique du Déchet, INSA de Lyon, 2005.

- L -

[LAP et al., 96] : Laperche V., Traina S.J., Gadam P. and Logan T.J., Chemical and Mineralogical Characterizations of Pb in a Contaminated Soil: Reactions with Synthetic Apatite, Environ. Sci. Technol. 30, p. 3321-3326, 1996.

[LCP, 05] : Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Présentation des techniques de diagnostic de l'état d'un béton soumis à un incendie, techniques et méthodes des laboratoires des ponts et chaussées, méthodes d'essai n°62, décembre 2005.

[LCP et al., 92] : LCPC, SETRA, Guide des Terrassements Routiers, Réalisation des remblais et des couches de forme, Paris, 1992.

[LCP et al., 94] : Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC), Service d'Etudes Techniques des Routes et Autoroutes (SETRA), Conception et dimensionnement des structures de chaussées – Guide technique, Paris, 260 p, 1994.

[LIE, 73] : Lieber W., Wirkung anorganischer Zusätze auf das Erstarren und Erhärten von Portlandzement, ZKG Zement Kalk Gips, N° 2, Vol 26, 75-79, 1973.

[LIF, 02] : Projet LIFE, Méthode de gestion et de réutilisation des sédiments pollués, Inventaire détaillé des techniques de curage, transport, traitement et usages des sédiments, 2002, [en ligne]. Disponible sur :

<<http://www.eau-artois-picardie.fr/IMG/pdf/gestionsediments.pdf>>

[LIU et al., 02] Liu D.-M., Troczynski T., Tseng W. J., Aging effect on the phase evolution of water-based sol-gel hydroxyapatite, Biomaterials 23, pp1227-1236, 2002.

[LO et al., 04] : Lo T.Y., Cui H.Z., Effect of porous lightweight aggregate on strength of concrete, *Material Letters* 58, 916-919, 2004.

[LOO et al., 02] : Loosveldt H., Lafhaj Z., Skoczylas F., Experimental study of gas and liquid permeability of a mortar, *Cement and Concrete Research*, vol. 32, p. 1357-1363, 2002.

[LOR, 05] : Lorino T., Autopsie d'une chaussée, LCPC, 2005, [en ligne]. Disponible sur : < [lpepetouan.unblog.fr/files/2007/11/chaussee.pdf](http://pepetouan.unblog.fr/files/2007/11/chaussee.pdf) >

[LOW, 04] : Lowell S., Shiekds J. E., Thomas M. A. and Thommes M., Characterization of porous solids and powders : surface area, pore size and density, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004.

[LYN, 01] : Lynch J., Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels, Manuel pratique de caractérisation, Editions Technip, 313 p., 2001.

**- M -**

[MAC, 57] : Mackenzie R. C., The differential thermal investigation of clays, Mineralogical Society, Londres, 1957.

[MAE, 07] : Maes E., L'eau et l'environnement aquatique, Chapitre 10, [en ligne]. Disponible sur : <<http://environnement.wallonie.be>>

[MAT, 00] : Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, Arrêté du 14 juin 2000 relatif aux niveaux de référence à prendre en compte lors d'une analyse de sédiments marins ou estuariens présents en milieu naturel ou portuaire, NOR ATE0090254A, 2000.

[MEE et al., 09] : MEEDAT, ADEME, BRGM, CETE, INERIS, INSA, LCPC, SETRA, Acceptabilité de matériaux alternatifs en techniques routières - évaluation géotechnique et environnementale – Guide méthodologique, projet, mai 2009.

[MEY et al., 99] : Meyer K., Klobes P., Comparison between different presentations of pore size distribution in porous materials, *Fresenius J Anal Chem* 363, 174-178, 1999.

[MIN, 02] : Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, Historique national des opérations de curage et perspectives – Rapport de synthèse, Etudes sur l'eau en France n°89, 2002.

[MOU, 04] : Mounanga P., Etude expérimentale du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge : hydratation, retraits, propriétés thermophysiques, thèse de doctorat en Génie civil, Université de Nantes, 2004.

[MUR et al, 56] : Murray J.W., Dietrich R.V., Brushite ant taranakite from pig hole cave, Giles County, Virginia, *American Mineralogist*, 41, 270-280, 1956.

---

- N -

- [NEN 7375] : Tank Leaching Test, Caractéristiques de lixiviation de matériaux de construction et de déchets monolithiques ou « moulés ». Détermination de la lixiviation des composés organiques par le test de diffusion, 2004.
- [NEU, 00] : Neuville A. M., La résistance du béton, Propriétés des bétons, Editions Eyrolles, 806pp., ISBN : 2-212-01320-5, 2000.
- [NF CEN/TS 14405] : Caractérisation des déchets – essai de comportement à la lixiviation – Essai de percolation à écoulement ascendant, CEN TC 292, mars 2002.
- [NF EN 933-9] : Essais pour déterminer les caractéristiques géométriques des granulats – Partie 9 : qualification des fines – Essai au bleu de méthylène, 1999.
- [NF EN 1097-1] : Essais pour déterminer les caractéristiques mécaniques et physiques des granulats – Partie 1 : détermination de la résistance à l'usure (micro-Deval), novembre 1996.
- [NF EN 1097-2] : Essais pour déterminer les caractéristiques mécaniques et physiques des granulats – Partie 2 : méthodes pour la détermination de la résistance à la fragmentation, octobre 1998.
- [NF EN 12457-2] : Caractérisation des déchets - Lixiviation - essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues - Partie 2 : Essai en bûchée unique avec un rapport L/S de 10L/kg et une granularité inférieure à 4 mm (sans ou avec réduction de la granularité), 2002.
- [NF EN 12920] : Caractérisation des déchets. - Méthodologie pour la détermination du comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées (indice de classement : X30-421), 2006.
- [NF EN 12920+A1] : Caractérisation des déchets – Méthodologie pour la détermination du comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées, 2008.
- [NF EN 13242] : Granulats pour matériaux traités aux liants hydrauliques et matériaux non traités utilisés pour les travaux de génie civil et pour la construction des chaussées, août 2003.
- [NF EN 13286-2] : Mélanges traités et mélanges non traités aux liants hydrauliques - Partie 2 : méthodes d'essai de détermination en laboratoire pour la masse volumique de référence et de la teneur en eau - Compactage Proctor, février 2005.
- [NF EN 13286-41] : Mélanges traités et mélanges non traités aux liants hydrauliques – Partie 41 : Méthode d'essai pour la détermination de la résistance à la compression des mélanges traités aux liants hydrauliques, juillet 2003.

- [NF EN 13286-42] : Mélanges traités et mélanges non traités aux liants hydrauliques – Partie 42 : méthode d’essai pour la détermination de la résistance à traction indirecte des mélanges traités aux liants hydrauliques, septembre 2003.
- [NF EN 13286-43] : Mélanges traités et mélanges non traités aux liants hydrauliques – Partie 42 : méthode d’essai pour la détermination du module d’élasticité des mélanges traités aux liants hydrauliques, septembre 2003.
- [NF EN 14227-1] : Mélanges traités aux liants hydrauliques – Spécifications – Partie 1 : Mélanges granulaires traités au ciment, février 2005.
- [NF EN ISO 5667-3] : Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 3 : lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau, Juin 2004.
- [NF ISO 10694] : Qualité du sol – Dosage du carbone organique et du carbone total après combustion sèche (analyse élémentaire), X 31-409, juin 1995.
- [NF ISO 14869-1] : Qualité du sol - Mise en solution pour la détermination des teneurs élémentaires totales - Partie 1 : mise en solution par l’acide fluorhydrique et l’acide perchlorique , X31-428-1, août 2001.
- [NF P 18-554] : Granulats - Mesures de masses volumiques, porosité, coefficient d'absorption et teneur en eau des gravillons et cailloux, 1990.
- [NF P 18-555] : Granulats - Mesures de masses volumiques, porosité, coefficient d'absorption et teneur en eau des sables, 1990.
- [NF P 94-050] : Sols : reconnaissances et essais - Détermination de la teneur en eau pondérale des matériaux – Méthode par étuvage, 1995.
- [NF P 98-113] : Assises de chaussées – Sables traités aux liants hydrauliques et pouzzolaniques – Définition – Composition – Classification, 1999.
- [NF P 98-114-1] : Assises de chaussées – Méthodologie d’étude en laboratoire des matériaux traités aux liants hydrauliques – Partie 1 : Graves traitées aux liants hydrauliques, décembre 1992.
- [NF P 98-114-2] : Assises de chaussées – Méthodologie d’étude en laboratoire des matériaux traités aux liants hydrauliques – Partie 2 : Sables traités aux liants hydrauliques, novembre 1994.
- [NF P 98-115] : Assises de chaussées – Exécution des corps de chaussées - Constituants – Composition des mélanges et formulations – Exécution et contrôle, 1992.
- [NF P 98-116] : Assises de chaussées – Graves traitées aux liants hydrauliques – Définition – Composition – Classification, 2000.

[NF P 98-230-1] : Essais relatifs aux chaussées – Préparation des matériaux traités aux liants hydrauliques ou non traités – Partie 1 : fabrication des éprouvettes par vibrocompression, 1992.

[NF P 98-230-2] : Essais relatifs aux chaussées – Préparation des matériaux traités aux liants hydrauliques ou non traités – Partie 2 : fabrication des éprouvettes de sables ou de sols fins par compression statique, 1993.

[NF P 98-230-3] : Essais relatifs aux chaussées – Préparation des matériaux traités aux liants hydrauliques ou non traités – Partie 3 : fabrication en laboratoire de mélange de graves ou de sables pour la confection d'éprouvettes, 1993.

[NGU, 08] : Nguyen T.B., Valorisation des sédiments de dragage traités par le procédé NOVOSOL® dans des matériaux d'assises de chaussée – Comportement mécanique et environnemental. Thèse en génie civil. LMDC de Toulouse, 2008.

[NGU et al., 91] : Nguyen D. C., Derkx F., Détermination du module élastique des matériaux de chaussées traités aux liants hydrauliques avec l'essai de compression diamétrale, Bulletin des Laboratoires des Pont et Chaussées 171, réf 3527, Janvier-février 1991.

[NZI, 02] : Nzihou A., Sharrock P., Calcium phosphate stabilization of fly ash with chloride extraction, Waste Management, vol.22, pp 235-239, 2002.

- O -

[ORD, 03] : Observatoire Régional des Déchets d'Ile-de-France, L'actualité des boues de stations d'épuration en Ile-de-France, Compte-rendu de la journée technique d'information et d'échanges, octobre 2003.

- P -

[PAR et al., 01] : Park H-S., Kim I-T., Lee K-S., Ryu S-G., Kim J-H., Treatment of metal chloride wastes from spent fuel treatment – Part II : Synthesis of apatite with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Applied Chemistry, Vol.5, No. 2, 164-167, 2001.

[PER, 05] : Perlot C., Influence de la décalcification de matériaux cimentaires sur les propriétés de transfert : application au stockage profond de déchets radioactifs, Thèse de doctorat, Spécialité : Génie Civil, Université Paul Sabatier de Toulouse, 236 p., 2005.

[PIA et al., 05] : Piantone P., Bodéan F., Lassin A., Annexe 5, Projet Novosol®, Evaluation environnementale de sédiments phosphatés et calcinés, Rapport d'avancement BRGM/RC-54355-FR, Rapport DEMOROUTES, Réf. : 03581-410-DE001-A, décembre 2005.

[PIA et al., 07] : Piantone P., Bodenan F., Lassin A., Legendre O., Perrin P., Evaluation environnementale de sédiments stabilisés par phosphatation, Environnement & technique n°271, 2007.

[PLA, 10] : Planète TP, Tout sur les travaux publics, [en ligne], consulté en 2010. Disponible sur : <<http://www.planete-tp.com>>

[prEN 14429] : Caractérisation des déchets – Essais de comportement à la lixiviation – Influence du pH sur la lixiviation avec ajout initial d’acide/base, CEN TC 292, avril 2002.

[PR NF EN 15864] : Caractérisation des déchets - Essais de comportement à la lixiviation pour la caractérisation de base - Essai de lixiviation dynamique des monolithes avec renouvellement continu du lixiviant dans des conditions pertinentes pour des scénarios spécifiés, 2010.

**- Q -**

[QUE et al., 96] : Quevauviller P., van der Sloot H.A., Urec A., Muntaud H., Gomeze A., Rauret G., Conclusions of the workshop: harmonization of leaching/extraction tests for environmental risk assessment - The Science of the Total Environment 178 133-139, 1996.

**- R -**

[RAB et al., 05] : Rabreau L., Prince-Agbodjan W., Développement d’un essai de lixiviation par percolation de l’eau sous pression sur des matériaux de génie civil, Rapport d’activité intermédiaire de thèse, Spécialité Génie Civil, Université Paul Sabatier de Toulouse, 84 p., 2005.

[RAB, 06] : Rabreau L., Développement d’un essai de lixiviation par percolation de l’eau sous pression sur des matériaux de génie civil, Contrat CIFRE avec Solvay SA, LMDC de Toulouse, 2004 – 2006.

[RAM, 08] : Ramaroson J., Calcination des Sédiments de Dragage Contaminés. Etudes des Propriétés Physico-chimiques, Thèse en chimie, procédés, environnement, Ecole des Mines d’Albi-Carmaux, 2008.

[REG, 86] : Regourd M., Caractéristiques et activation des produits d’addition, Proceedings, 8th ICC, Rio de Janeiro, 199-299, 1986.

[REN, 06] : Rendek E., Influence des procédés de la filière traitement thermique sur les caractéristiques et les évolutions bio-physico-chimiques des Mâchefers d’Incinération d’Ordures Ménagères (MIOM) – Thèse en Sciences et techniques du déchet. Lyon, LAEPSI de Lyon, 2006.

[REN, 10] : Académie de Rennes, Espace pédagogique SVT– GRF métamorphisme, De la composition chimique des minéraux à la thermobarométrie, 2010, [En ligne]. Disponible sur : <<http://espace-svt.ac-rennes.fr/dossier/meta/met-so1.htm>>

- S -

[SAM, 07] : Samara M., Valorisation des sédiments fluviaux pollués après inertage dans la brique cuite, thèse de Doctorat, spécialité : Génie civil, Ecole Centrale de Lille, 2007.

[SCH, 01] : Schneider G., Le curage des sédiments des cours d'eau, Le courrier de l'Environnement de l'INRA, 43, 146-147, 2001, [en ligne]. Disponible sur : <<http://www.inra.fr/dpenv/curage.htm#1A>>

[SCH, 68] : Schwiete, E.H., Ludwig, U. Crystal structure and properties of cement hydration products (hydrated calcium aluminates and ferrites). Proceeding of the 5<sup>th</sup> International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, Vol. II, p.37-36, 1968.

[SCH et al., 69] : Schott J., Thenoz B., Sur l'altérabilité des massifs de roches cristallines, communication au colloque géotechnique de Toulouse, thème II, 1969.

[SCO, 08] : Scordia P.-Y., Caractérisation et valorisation de sédiments fluviaux pollués et traités dans les matériaux routiers, thèse de Doctorat, Spécialité : Génie Civil, Ecole Centrale de Lille, 2008.

[SET, 07] : Setaram, Application note M20 – v1, Cement and plasters, Dehydration of gypsum, Formation TG-DSC111, 2007.

[SET, 10] : SETRA, Guide méthodologique - Acceptabilité de matériaux alternatifs en techniques routières - évaluation environnementale, Collection « Les outils », mars 2010.

[SLO, 96] : van der Sloot H.A., Developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert wastes using laboratory leaching tests and field verification – Waste Management, Vol. 16, Nos 1-3, pp.65-81, 1996.

[SLO, 01] : van der Sloot H.A., European Activities on Harmonisation of Leaching/Extraction Tests and Standardisation in Relation to the Use of Alternative Materials in Construction, ECN-RX-01-045, 13 p, International Conference on Materials for Advanced Technologies, Singapore, July 2001. [en ligne]. Disponible sur : <<http://www.ecn.nl/>>

[SLO, 02] : van der Sloot H.A., Characterization of the leaching behaviour of concrete mortars of cement-stabilized wastes with different waste loading for long term environmental assessment, Waste Management 22, 181-186, 2002.

[SLO, 03] : van der Sloot H.A., Horizontal standardization and harmonization of leaching test methods for waste, secondary raw materials, construction materials and (contaminated) soil, proceeding, Wascon, 2003.

[SLO et al., 97] : van der Sloot H.A., Heasman L., Quevauviller P., Harmonization of leaching/extraction tests, Studies in Environmental Science, Elsevier Science, volume 70, pp 292, 1997.

[SLO et al., 01] : van der Sloot H.A., Hoede D., Cresswell D.J.F., Barton J.R., Leaching behaviour of synthetic aggregates – Waste Management 21 221-228, 2001.

[SLO et al., 04] : van der Sloot H.A., Dijkstra J.J., Development of horizontally standardized leaching test for construction materials : a material based or release based approach? Identical leaching mechanisms for different materials - ECN-C-04-060, 2004.

[STP, 08] : Sciences et technologie des poudres, 2008, [en ligne]. Site internet ENSTIMAC disponible sur : <<http://nte.enstimac.fr/STP/co/C2.html>>

**- T -**

[TCLP] : EPA METHOD 1311, Toxicity Characteristic Leaching Procedure, SW-846 : Test Methods for Evaluating Solid Waste - Physical/Chemical Methods, Washington, D.C., 1994.

[THE, 66] : Thenoz B., Contribution à l'étude de perméabilité des roches et de leur altérabilité : application à des roches granitiques, thèse d'Etat en Science Physique, Université de Toulouse, 120 p., 1966.

[TRA, 09] : Tran N.T., Valorisation de sédiments marins et fluviaux en technique routière, thèse de Doctorat, spécialité : Génie Civil, Ecole des Mines de Douai, 2009.

[TRA, 10] : Transports Québec, 2010, [en ligne]. Disponible sur <<http://www.mtq.gouv.qc.ca/portal/page/portal/accueil>>

[TRI, 07] : Tribout C., Etude des mécanismes intervenant lors d'un essais de percolation sous pression sur matériaux monolithiques à base de liant hydraulique, Rapport de stage de Master 2- Recherche en Génie civil, 2007.

**- U -**

[UNE, 08] : United Nations Environmental Programme, Grid-Arendal, 2008, [en ligne]. Disponible sur : <<http://maps.grida.no/go/graphic/suspended-sediment-discharge>>

[UNP, 10] : UNPG : Union Nationale des Producteurs de Granulats, [en ligne], consulté en 2010. Disponible sur : <<http://www.unpg.fr>>

**- V -**

[VER, 05] : Verhaeghe H., Enjeux et objectifs de la gestion des sédiments pollués dans le bassin Artois-Picardie, Agence de l'Eau Artois-Picardie, Conférence Professionnelle Les sédiments pollués, décembre 2005.

[VOI et al., 01] : Voirin J., Desmoulin D., Lecomte A., Prévion de la résistance à long terme de mélanges routiers traités aux liants hydrauliques, bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées n° 231, p. 3-16, 2001.

**- W -**

[WEB et al., 97] : Weber S., Reinhardt H. W., A new generation of high performance concrete : concrete with autogenous curing, Advanced Cement Based Materials6, 59-68, 1997.

**- X -**

[XP P 18-540] : Granulats – Définitions, conformité, spécifications, octobre 1997.

[XP X 31-211] : Déchets – Essai de lixiviation d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification, avril 2000.

**- Z -**

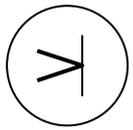
[ZIV, 01] : Zivica V., Bajza A., Acidic attack of cement based materials – a review. Part 1. Principle of acidic attack, Construction and Building Materials 15 331-340, 2001.



## Glossaire

ATD	Analyse Thermo-Différentielle
ATG	Analyse Thermo-Gravimétrique
BET	Brunauer, Emmet et Teller – modèle utilisé pour l'adsorption gazeuse
CE	Mélange Ciment-Eau (cf chapitre C-III – 2.3.1.2)
CE <sub>PC</sub>	Mélange Ciment-Eau du sédiment (cf chapitre C-III – 2.3.1.2)
CNAB	Capacité de Neutralisation Acido-Basique
DRX	Diffraction à Rayons X
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
DTG	Dérivée du signal ATG
E	Module d'Young
GS15	Grave avec Sédiments (15%)
GT0	Grave Témoin sans sédiment (0%)
GTLH	Grave Traitée aux Liants Hydrauliques
ICP-AES	Spectrométrie d'Emission Atomique Plasma à Couplage Inductif
L/S	Ratio Liquide sur Solide
MEB	Microscope Electronique à Balayage
METOX	Abbréviation de « METAux TOXiques » (cf chapitre B-IV – 3.3)
MIOM	Mâchefer d'Incinération d'Ordures Ménagères
MTLH	Matériaux Traités aux Liants Hydrauliques
OPM	Optimum Proctor Modifié
R <sub>it</sub>	Résistance à la traction indirecte
R <sub>t</sub>	Résistance à la traction directe
Sédiment P	Sédiment Phosphaté (sédiment ayant subi uniquement la partie A du procédé Novosol®)
Sédiment PC	Sédiment Phosphaté Calciné (traitement Novosol® complet)
Sédiment PC 0/2	Sédiment Phosphaté Calciné broyé semi-industriellement de classe granulaire 0/2 (il s'agit du même sédiment que le sédiment PC)
SS3	Sable avec Sédiments (30%)
ST0	Sable Témoin sans sédiment (0%)
STLH	Sable Traité aux Liants Hydrauliques
TCLP	Test de lixiviation « Toxicity Characteristic Leaching Procedure »
VBS	Valeur de Bleu au méthylène du Sol
ω <sub>OPM</sub>	Teneur en eau à l'Optimum Proctor Modifié





# ANNEXES



---

Annexe 1 VALEURS LIMITEES PROPOSEES DANS LE GUIDE METHODOLOGIQUE D'ACCEPTABILITE DE MATERIAUX ALTERNATIFS EN TECHNIQUES ROUTIERES .....	<b>264</b>
Annexe 2 TECHNIQUES UTILISEES POUR LA CARACTERISATION DE LA POROSITE : ADSORPTION GAZEUSE ET POROSIMETRIE MERCURE .....	<b>268</b>
Annexe 3 CALCUL STRUCTURAL .....	<b>274</b>
Annexe 4 CHOIX DES PARAMETRES POUR LES ANALYSES THERMIQUES .....	<b>275</b>
Annexe 5 COMPOSITION DES GRANULATS UTILISES POUR LES MTLH OBTENU PAR ICP-AES .....	<b>279</b>
Annexe 6 METHODE GENERALE DE DIMENSIONNEMENT [LCP, 94].....	<b>280</b>
Annexe 7 SUIVI PAR ATG-DSC DES MELANGES DE CHAUX-SEDIMENT PC.....	<b>282</b>
Annexe 8 SUIVI PAR ATG-DSC DES MELANGES CE-CE <sub>PC</sub> .....	<b>285</b>

## Annexe 1

### VALEURS LIMITES PROPOSEES DANS LE GUIDE METHODOLOGIQUE D'ACCEPTABILITE DE MATERIAUX ALTERNATIFS EN TECHNIQUES ROUTIERES

« Première » version provisoire – mai 2009

	Scénario « sous-couche routière » (couche de base, de liaison, de forme, remblai sous ouvrage routier ou sous parking)	
Paramètre	Concentration dans chaque percolat (essai de percolation NF CEN/TS 14405)	Valeurs de relargage cumulé à L/S = 10 l/kg (essai de percolation NF CEN/TS 14405)
	mg/l	matière sèche en mg/kg
As	0,08	0,5
Ba	5,6	28
Cd	0,032	0,16
Cr total	0,4	2
Cr hexavalent	0,16	0,8
Cu	16	50
Hg	0,008	0,04
Mo	0,56	2,8
Ni	0,16	0,8
Pb	0,15	0,5
Sb	0,1	0,2
Se	0,08	0,4
Sn	0,04	0,2
Zn	24	50
Chlorures	2000	10000
Fluorures	12	60
Sulfates	2000	10000
pH	[5,5 – 12,5]	

Tableau 1 : Valeurs limites environnementales pour les matériaux alternatifs et routiers en percolation

## « Deuxième » version provisoire – mars 2010

Paramètre	Quantité relarguée cumulée à L/S = 10 L/kg		
	Valeur à respecter par au moins 80 % des échantillons (mg/kg de matière sèche)	Valeur à respecter par au moins 95 % des échantillons (mg/kg de matière sèche)	Valeur à respecter par 100 % des échantillons (mg/kg de matière sèche)
As	0,5	1	1,5
Ba	20	40	60
Cd	0,04	0,08	0,12
Cr total	0,5	1	1,5
Cu	2	4	6
Hg	0,01	0,02	0,03
Mo	0,5	1	1,5
Ni	0,4	0,8	1,2
Pb	0,5	1	1,5
Sb	0,06	0,12	0,18
Se	0,1	0,2	0,3
Zn	4	8	12
Chlorure	800	1600	2400
Fluorure	10	20	30
Sulfate	1000	2000	3000
Fraction soluble (*)	4000	8000	12000

(\*) : la valeur correspondant à la fraction soluble peut être utilisée à la place des valeurs fixées pour le sulfate et le chlorure.

Tableau 2 : Valeurs limites en lixiviation permettant de justifier toute les utilisation visées par le présent guide

Paramètre	Valeur (mg/kg matière sèche)
COT (*)	30000
BTEX (Benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes)	6
PCB (Polychloro Biphényles, 7 congénères)	1
Hydrocarbures totaux (C10 à C40) (*)	500
HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques)	50
Dioxines et furannes (**)	10 ng I-TEQ <sub>OMS, 2005</sub> /kg matière sèche

(\*) pour les usages en assise de chaussée uniquement (couche de base ou de fondation), il est possible de corriger les valeurs limites associées aux teneurs en carbone organique total (COT) et hydrocarbures totaux afin de tenir compte de la contribution des liants bitumineux contenus dans les matériaux alternatif et routier. Toute modification de valeur limite devra être validée par le ministère en charge du développement durable, notamment dans le cadre de l'élaboration d'un guide d'application.

(\*\*) Uniquement pour les matériaux alternatif et routiers élaborés, en tout ou partie, à partir de déchets issus d'un traitement thermique

Tableau 3 : Valeur limites à ne pas dépasser en contenu total pour être candidat à une utilisation en techniques routières

Paramètre	Quantité relarguée cumulée à L/S = 10 L/kg
	Valeur (mg/kg de matière sèche)
As	2
Ba	100
Cd	1
Cr total	10
Cu	50
Hg	0,2
Mo	10
Ni	10
Pb	10
Sb	0,7
Se	0,5
Zn	50
Chlorure	15000
Fluorure	150
Sulfate	20000
Fraction soluble (*)	60000

(\*) : la valeur correspondant à la fraction soluble peut être utilisée à la place des valeurs fixées pour le sulfate et le chlorure.

Tableau 4 : Valeurs limites à ne pas dépasser en lixiviation pour être candidat à une utilisation en techniques routières

Paramètre	Scénario « sous-couche routière »
	Quantité relarguée cumulée à L/S = 10 L/kg (essai de percolation NF CEN/TS 14405 ou de lixiviation surfacique prNF EN 15864)
	Valeur (mg/kg de matière sèche)
As	0,5
Ba	28
Cd	0,16
Cr total	2
Cr VI	0,8
Cu	50
Hg	0,04
Mo	2,8
Ni	0,8
Pb	0,5
Sb	0,2
Se	0,4
Sn	0,2
Zn	50

---

<b>Chlorure</b>	10000
<b>Fluorure</b>	60
<b>Sulfate</b>	10000
<b>pH</b>	[5,5 – 12,5]

*Tableau 5 : Valeurs limites en percolation permettant de justifier certaines utilisations visées par le présent guide*

## Annexe 2

### TECHNIQUES UTILISEES POUR LA CARACTERISATION DE LA POROSITE : ADSORPTION GAZEUSE ET POROSIMETRIE MERCURE

#### Adsorption gazeuse

##### ➤ Courbe-type

Le remplissage des pores se fait selon un ordre bien précis qui permet ensuite d'obtenir les isothermes, comme représenté sur la figure 1.

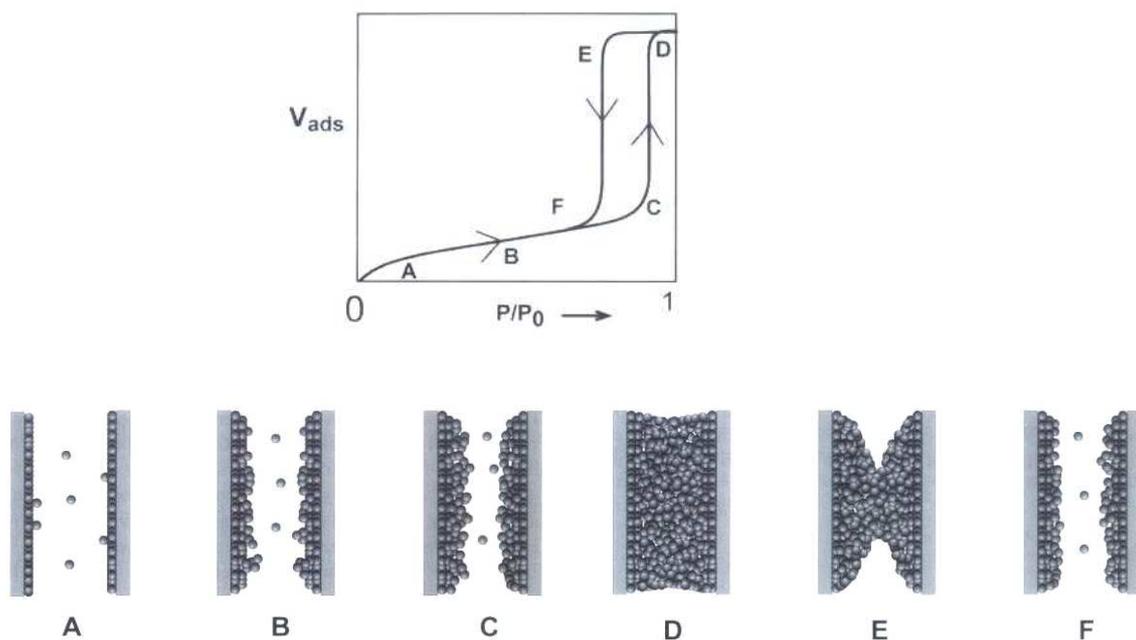


Figure 1 : Représentation schématique de l'adsorption multicouche, de la condensation capillaire et de l'hystérésis dans un unique pore cylindrique [LOW, 04]

Les premiers sites à être remplis, à basse pression, sont ceux de plus forte énergie d'interaction : les pores étroits car les potentiels des surfaces qui se font face se «recouvrent» ou encore les angles. Le remplissage se fait par monocouche (A) jusqu'aux sites de moindre énergie avant de former des multicouches (B). Ensuite, la condensation capillaire se produit essentiellement dans le cœur du pore (C à D). Le plateau atteint par l'isotherme correspond à une situation dans laquelle le pore est complètement rempli de liquide et séparé de la phase gazeuse par un ménisque hémisphérique. Inversement, quand on décroît la pression, l'évaporation se produit d'abord dans les plus grands pores, la désorption s'effectuant avec un certain retard par rapport à l'adsorption (E à F). Dans la gamme de pression de F à A, l'adsorption et la désorption sont réversibles.

En fonction de l'allure des isothermes obtenues, on peut les classer selon 6 types (figure 2).

On peut distinguer :

- type I : échantillons microporeux ;
- type II et III : échantillons non poreux ou macroporeux
- type IV et V : échantillons mésoporeux avec condensation capillaire dans les pores
- type VI : échantillon avec des surfaces très homogènes (rare)

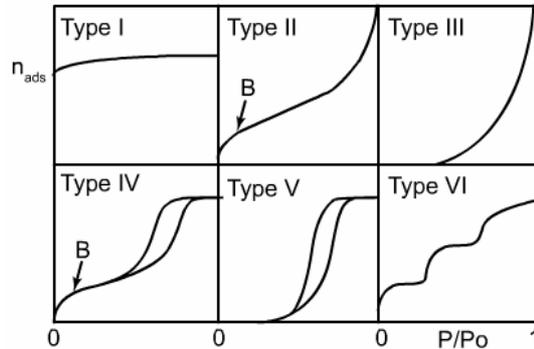


Figure 2 : Différents types d'isotherme selon l'IUPAC (source image [NTP, 10])

Ces types de courbe d'adsorption sont des courbes théoriques et les résultats obtenus expérimentalement sont souvent plus complexes.

Il existe de nombreux modèles permettant de décrire une isotherme de sorption. Un des modèles les plus utilisés est le modèle de Langmuir qui est à la base du modèle BET (Brunauer, Emmett et Teller) utilisé ici.

Lorsqu'on enregistre aussi la désorption, il se forme alors une hystérèse due à la condensation capillaire qui est caractéristique de la mésoporosité du solide étudié. L'état d'équilibre serait un état entre l'adsorption et la désorption.

➤ Informations obtenues

✖ Type de porosité

✖ Surface spécifique

✖ Analyse des pores par adsorption de gaz

Pour passer des pressions relatives aux rayons, on utilise la relation de Kelvin :

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{2\gamma V}{r_K RT} \cos\theta$$

Avec P : pression de vapeur en équilibre avec une surface liquide contenue dans un pore cylindrique ;

$r_K$  : rayon du pore cylindrique ;

$\gamma$  : tension de surface du liquide (ici le gaz adsorbé et condensé) sur la surface ;

V : volume molaire de l'adsorbat sous forme liquide ;

$\theta$  : angle de contact liquide/surface ;  
 T : température de l'azote liquide (77,35 K) ;  
 R : constante des gaz parfait.

Il est important de noter qu'une des principales hypothèses de la relation de Kelvin est de considérer les pores comme cylindriques.

Dans le cas de l'azote, la relation de Kelvin se réduit à la relation suivante :

$$r_{K, nm} = - \frac{0,415}{\log_{10}(P/P_0)}$$

Cette relation confirme l'ordre de remplissage des pores :

- pour de faibles pressions ( $P \rightarrow 0$ ), on remplit les pores étroits ( $r_K \rightarrow 0$ )
- pour de fortes pressions ( $P \rightarrow P_0$ ), on remplit les pores ayant un rayon de courbure très grand ( $r_K \rightarrow \infty$ )

On considère que la branche de désorption, qui affiche souvent un retard par rapport à l'adsorption, est représentative de l'équilibre de condensation capillaire car le mouillage y est meilleur qu'à l'adsorption et le rayon du ménisque obéit alors à la loi de Kelvin.

Il faut également prendre garde au domaine de validité de la loi de Kelvin qui aurait été mise en défaut pour des pores de rayon inférieur à 5 nm.

A partir des isothermes, on peut également calculer la répartition poreuse. Pour cela, on utilise la méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda) qui permet de faire le lien entre les données thermodynamiques fournies par l'isotherme et les données géométriques menant à la distribution de tailles de pores.

On travaille généralement sur la branche de désorption. Cette méthode consiste à faire une analyse discrète de cette branche en définissant des intervalles de pression relative dans lesquels on admet la relation suivante :

$$\Delta V_{\text{désorbé}} = V_{\text{condensat capillaire pores de tailles } r_p} + \Delta t \cdot A_{\text{pore interne de taille } r_{p+1} > r_p} \quad \text{pour chaque } P/P_0$$

avec  $\Delta t$  : diminution d'épaisseur de la couche adsorbée

Il existe plusieurs relations permettant de donner  $t$  en fonction de  $P/P_0$ . La loi de Harkins-Jura a été préférée et propose la relation suivante :

$$t_{(A)} = \sqrt{\frac{13,99}{-\log P/P_0 + 0,034}}$$

En faisant une hypothèse sur la forme des pores, on peut alors calculer par récurrence l'aire de paroi et le volume de chaque catégorie de pores.

Les hypothèses relatives à l'utilisation de la méthode BJH sont les suivantes :

- L'équation de Kelvin est applicable sur tout le domaine mésoporeux.
- $\theta=0$  et le rayon de courbure du ménisque est contrôlé par la taille du pore et par sa forme uniquement.

- Les pores sont rigides et de forme bien définie (cylindriques, plans parallèles, empilement de sphères).
- On n'a que des mésopores comme type de pores.
- Le remplissage d'un pore ne dépend pas de sa localisation dans le réseau poreux.
- L'adsorption dans le pore se produit selon les mêmes principes qu'elle se produirait sur une surface ouverte.

Le domaine d'application de cette méthode est dans la gamme de pression relative où se déroule l'hystérésis, c'est-à-dire pour des pressions relatives supérieures à 0,42 dans le cas de l'azote.

### Porosimétrie mercure

Pour « traduire » les pressions de mercure en terme de diamètre de pore, on utilise les équations proposées ci-dessous.

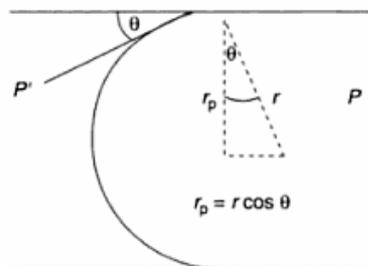


Figure 3 : Schématisation d'un pore pénétré par le mercure (source image [LYN, 01])

$$P = \frac{-2\gamma \cos \theta}{r_p}$$

Equation de Washburn (1)

avec P : pression exercée  
 $r_p$  : rayon du pore  
 $\gamma$  : tension superficielle à l'interface liquide-gaz  
 $\theta$  : angle de mouillage du liquide avec le matériau

$$\Delta P = -2\gamma/r$$

Equation de Young-Laplace (2)

r : rayon du ménisque  
 $\Delta P = P - P'$

L'équation (1) se déduit de l'équation (2) en prenant :

- $P' = 0$  car l'échantillon est mis sous vide avant la mesure
- Les pores sont supposés cylindriques :  $r_p = r \cos \theta$

#### ➤ Courbe-type

D'après les équations précédentes, on voit que la pression est inversement proportionnelle au rayon. Ainsi lorsqu'on augmente la pression, le mercure va d'abord s'introduire dans les pores les plus grossiers puis dans des pores de plus en plus fins (à l'inverse de la technique d'adsorption gazeuse).

La figure 4 présente une courbe-type de porogramme [LOW, 04].

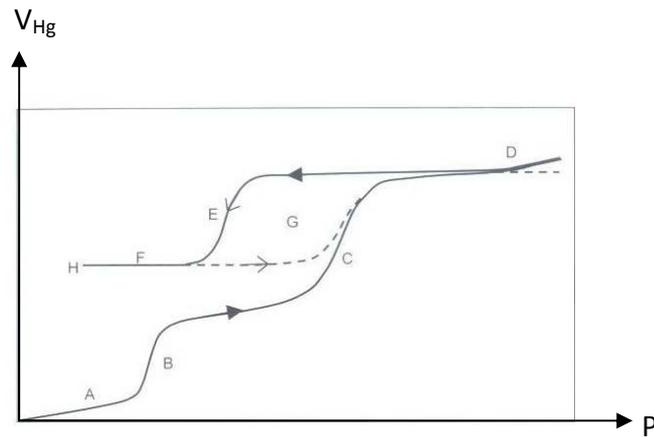


Figure 4 : Porogramme-type d'une poudre (source image [LOW, 04])

A basse pression, lors de la première intrusion (A), on assiste à un réarrangement des particules ou des grains, ce qui génère une intrusion de mercure. Ensuite, le mercure pénètre dans les pores entre les particules (« intergranulaire ») puis dans la porosité « intraparticulaire » (C). A haute pression (D), on assiste essentiellement à la compression des échantillons. Quand l'échantillon est saturé en mercure, une décompression par paliers permet d'enregistrer l'extrusion (E, F, H). On observe souvent un « retard » au niveau de l'extrusion car les angles de contact du mercure qui se retire sont plus petits que ceux du mercure qui entre. Ceci résulte en des volumes équivalents de mercure qui sort à des pressions plus faibles que celles auxquelles les pores étaient pénétrés. De plus, les courbes d'extrusion diffèrent généralement des courbes d'intrusion car une partie du mercure est bloqué (F-H), il n'existe pas de force conductrice permettant d'amener le mercure hors des pores. Si on lance un deuxième cycle (G), le mercure ayant été piégé lors de la première intrusion, on obtient alors une hystérèse fermée.

➤ Informations obtenues et précautions à prendre pour l'analyse des résultats

✘ « Taille de pores »

Il ne faut pas oublier que dans le cas de porosité mesurée par porosimétrie mercure, la notion de *taille de pores* est en fait à rapporter à la *taille d'accès aux pores*. En effet, une limitation de la porosimétrie mercure est l'effet "bouteille d'encre", illustré sur la figure 5.

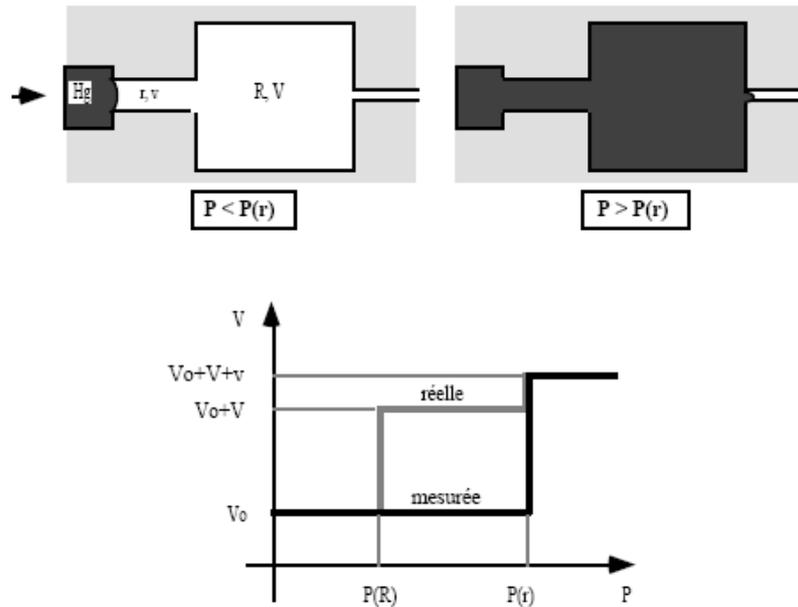


Figure 5 : Illustration de l'effet « bouteille d'encre » (source image [DAI, 99])

Dans le cas où le mercure doit traverser au préalable un pore de diamètre  $r$  plus petit que le diamètre du pore  $R$ , l'intrusion n'aura lieu que lorsque la pression aura atteint la valeur  $P(r)$  pour le pore le plus petit. Les deux pores seront alors envahis simultanément et le volume de mercure nécessaire pour les remplir sera alors affecté à la seule classe de pore  $r$ .

Cet effet « bouteille d'encre » engendre une surestimation des petits pores au détriment des plus grands. Ceci n'a aucun effet si la structure poreuse du matériau étudié est homogène mais peut engendrer des erreurs lorsqu'il possède une répartition bimodale des pores.

- ✗ Effets parasites dus à la compression possible du matériau sous l'effet de la pression
- ✗ Cas d'une poudre : attention à la distinction entre porosité inter- et intragranulaire

## Annexe 3

### CALCUL STRUCTURAL

L'objectif est de passer de la composition en pourcentage en poids d'oxyde donnée par la microsonde en fraction molaire, en tenant compte de la formule de l'architecture du minéral.

Ainsi, à partir des fractions molaires calculées, on peut déterminer le rapport molaire Ca/P et on peut ensuite identifier le type de phosphate de calcium formé.

*Exemple de calcul pour l'olivine : [KRI, 05]*

Soit une olivine dans la composition est donnée par la colonne [1] :

OLIVINE	[1]	Masse Mol. [2]	Prop. mol. [3]	Cations/mol [4]	Nb cations [5]	Ox/mol [6]	Nb oxygènes [7]	Nb/cations 4 [8]
SiO <sub>2</sub>	34,96	60,09	0,58	1	0,58	2	1,164	0,99
FeO	36,77	71,85	0,51	1	0,51	1	0,512	0,87
MgO	27,04	40,3	0,67	1	0,67	1	0,671	1,14
MnO	0,52	70,94	0,01	1	0,01	1	0,007	0,01
Total	99,29						2,354	

Colonne [2] : masse molaire moléculaire

Colonne [3] : proportions moléculaires. Résultat de la division de la composition par la masse molaire de l'oxyde

Colonne [4] : nombre de cations dans une mole d'oxyde

Colonne [5] : nombre de cations à partir de la composition. Multiplier [3] par [4]

Colonne [6] : nombre d'oxygène dans chaque oxyde. Comptabiliser le nombre d'oxygènes dans chaque oxyde

Colonne [7] : multiplier la proportion moléculaire par [3] le nombre d'oxygène [6]. Faire le total

Colonne [8] : diviser le résultat de l'étape [5] par le total de l'étape [7] et multiplier par le nombre d'oxygène du modèle d'architecture (attention : les oxygènes liés à l'eau ne sont pas comptabilisés). Dans le cas de l'olivine, c'est 4.

La formule structurale est :



On a appliqué ce principe pour déterminer la formule structurale des phosphates de calcium en prenant en compte 25 oxygènes, l'hydroxyapatite ayant pour formule :  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .

## Annexe 4

### CHOIX DES PARAMETRES POUR LES ANALYSES THERMIQUES

#### Ambiance et débit de gaz de balayage

Les analyses se font sous *air* qui est une atmosphère oxydante. Le débit de gaz de balayage couramment utilisé est de  $33,3 \text{ mL/min}$  ; nous avons choisi cependant de comparer les résultats obtenus pour  $33,3 \text{ mL/min}$  et  $50 \text{ mL/min}$ .

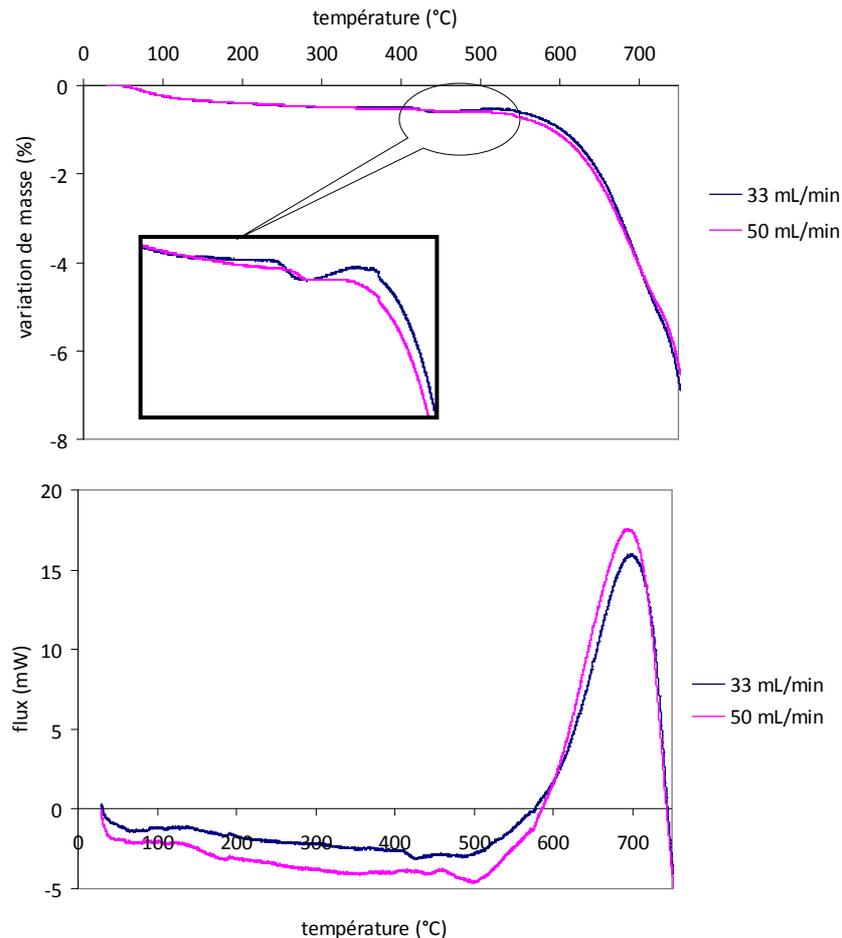


Figure 6 : Courbes ATG et DSC du sédiment PC sous différents flux de gaz de balayage

La figure 6 montre que la valeur du débit du gaz de balayage n'engendre pas de changement significatif sur l'allure des courbes. Cependant, en dilatant les graphiques, on peut voir que le débit choisi peut modifier certains aspects. En effet, on peut observer que, pour un débit plus important, la prise de masse qui succédait à la perte de masse vers  $400\text{-}500^\circ\text{C}$  n'existe plus. Ainsi, dans le cas du débit à  $33 \text{ mL/min}$ , la prise de masse peut s'expliquer par le fait que le débit du gaz de balayage n'est pas assez important pour entraîner tout ce qui s'est transformé avec la température, ce qui engendre une réadsorption sur l'échantillon, d'où la prise de masse.

Toutes les mesures seront effectuées avec un débit de  $33,3 \text{ mL/min}$  ; nous garderons à l'esprit que ce phénomène de prise de masse n'est autre qu'une conséquence de ce choix.

### Gamme et vitesse de montée en température

Pour le programme de température, la gamme balayée est de l'ambiante à 750°C, température maximale de l'appareil.

Pour ce qui est de la vitesse de montée en température, pour faire notre choix, nous en avons testées trois : 2, 5 et 10°C/min. La vitesse de montée en température est un paramètre important dans ces analyses. Une vitesse trop rapide rend les résultats difficilement exploitables car les pics risquent de se chevaucher à cause d'une trop forte montée en température. A l'inverse, une vitesse trop lente peut induire une trop grande sensibilité aux phénomènes extérieurs présents dans le laboratoire et impose de surcroît un temps de manipulation plus important.

C'est pourquoi nous avons choisi, dans un premier temps, d'utiliser ces trois vitesses pour voir les différences entre les analyses et choisir la plus adaptée à nos types d'échantillons.

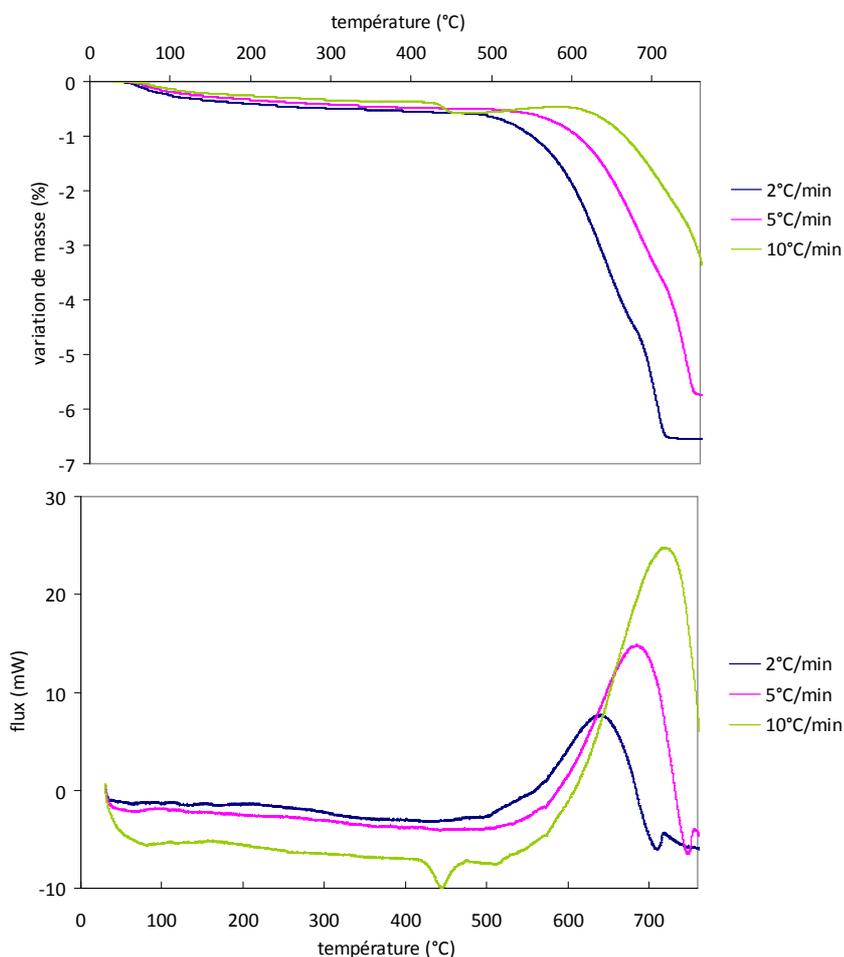


Figure 7 : Courbes ATG et DSC du sédiment PC sous différentes vitesses de balayage

On peut noter que les courbes des analyses réalisées à différentes vitesses sont cohérentes entre elles, même si certains phénomènes sont plus ou moins marqués, notamment le phénomène endothermique entre 400 et 500°C qui est peu visible pour des faibles vitesses de chauffe. Cependant, on remarque aussi que plus la vitesse est lente, plus les réactions ont le temps de se produire et de se terminer. A 10°C/min, on peut constater que le phénomène qui a lieu au-delà de 500°C n'a pas le temps de se terminer car à 750°C, la courbe de variation de masse ne présente pas

de palier, contrairement aux autres vitesses et la courbe du flux n'a pas rejoint sa ligne de base. Ainsi, la vitesse de 10°C/min est trop rapide et les réactions n'ont pas le temps de se terminer. Ensuite, d'autres analyses de répétabilité ont été faites et celles réalisées à 2°C/min ont montré une trop forte sensibilité à l'environnement extérieur, rendant alors les courbes inexploitable. Notre choix s'est donc porté sur une vitesse de 5°C/min.

#### Mode de préparation de l'échantillon

Dans le cadre de notre étude par ATG, aucun pré-traitement n'a été réalisé sur les échantillons ; les essais sont réalisés dès leur prélèvement. Certaines études ont montré que la forme de l'échantillon, laissé intact après le prélèvement (fragment ou broyé), n'influe pas de façon significative sur les résultats d'ATG ([ARL, 94] cité dans [MOU, 04]). Nous avons également voulu nous assurer qu'un broyage n'influerait pas sur le signal obtenu. Pour cela, nous avons soumis un échantillon broyé à 80 µm dans les mêmes conditions d'analyse qu'un échantillon prélevé sans aucun conditionnement particulier. Les résultats sont présentés sur la figure 8.

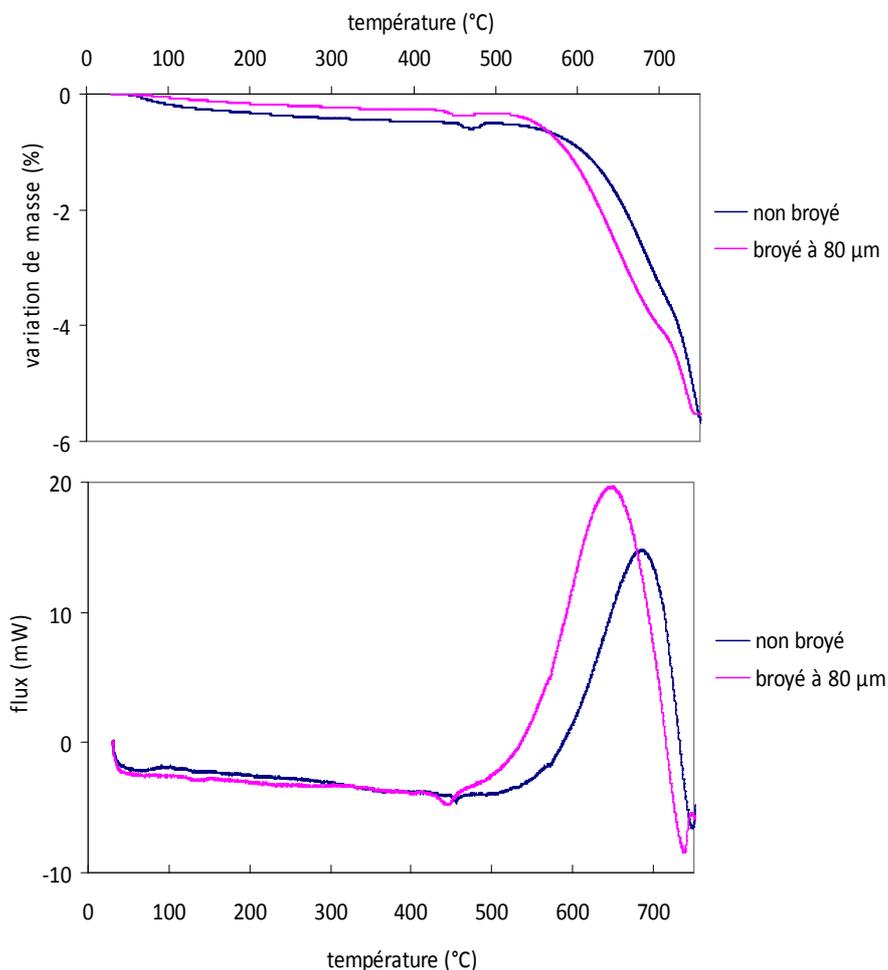


Figure 8 : Courbes ATG et DSC du sédiment PC dans différents états

Globalement, on retrouve les mêmes phénomènes, l'allure est identique. La seule différence notable vient de la température de début des phénomènes. En effet, sur les courbes obtenues sur le sédiment broyé, les phénomènes débute légèrement plus tôt en température par rapport au sédiment non broyé. Le sédiment qui a été broyé a des grains de plus petites dimensions et les réactions issues de la décomposition des différents composés sont donc plus rapides. Cela peut

expliquer pourquoi les phénomènes sont légèrement décalés vers des températures inférieures pour l'échantillon broyé. Les valeurs de perte de masse et de flux restent cependant voisines.  
On a donc choisi de ne pas broyer les échantillons puisque les courbes sont sensiblement les mêmes.

## Annexe 5

### COMPOSITION DES GRANULATS UTILISES POUR LES MTLH OBTENU PAR ICP-AES

	Sable 0/2	<i>Ecart-type</i>	Sable 0/4	<i>Ecart-type</i>	Gravillon 4/10	<i>Ecart-type</i>	Gravillon 10/20	<i>Ecart-type</i>
En % d'oxyde								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	0,0	31,7	7,0	21,1	2,2	31,5	3,8
CaO	0,2	0,0	2,0	0,1	2,1	0,1	2,8	0,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	0,0	6,4	0,4	9,2	0,1	10,6	0,4
K <sub>2</sub> O	0,6	0,0	3,0	0,3	2,8	0,0	3,0	0,1
MgO	0,1	0,0	0,8	0,0	1,2	0,0	1,1	0,0
Na <sub>2</sub> O	0,2	0,0	1,2	0,0	1,2	0,0	1,3	0,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
SO <sub>3</sub>	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,2	0,0
En mg/kg								
As	33,5	4,4	370,1	98,9	357,6	92,8	400,0	102,4
Cd	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Co	91,8	0,2	113,1	0,5	103,3	1,9	82,3	1,5
Cr	5,0	0,2	110,7	8,5	112,6	1,7	99,9	5,4
Cu	8,9	1,3	31,3	0,4	26,1	0,5	60,6	0,3
Pb	94,4	6,9	156,8	20,2	155,7	15,8	153,8	12,9
Zn	26,0	0,7	115,1	1,8	147,0	6,7	142,3	18,9

## Annexe 6

### METHODE GENERALE DE DIMENSIONNEMENT [LCP, 94]

« L'idée directrice de cette voie d'approche est calquée sur celle des ouvrages d'art : on calculera les contraintes et les déformations sous charges, on comparera ces grandeurs à celles que les matériaux peuvent supporter sans rupture ; on calculera dans chaque cas la structure de manière qu'elle puisse supporter les charges prévues. » ([BON, 68], [BON et al., 68]) cités par [BAU et al., 79].

#### Première étape – Prédimensionnement

Une fois réunies les données nécessaires au calcul, on procède :

- à un premier choix de la couche de roulement, selon les principes exposés dans la partie III,
- à un prédimensionnement de la structure par référence à des situations comparables.

#### Deuxième étape – Calcul de la structure

On calcule les contraintes et déformations pour le modèle mathématique de la structure de chaussée prédimensionnée à l'étape 1, sous l'essieu de référence de 130 kN. Chaque demi-essieu comporte :

**un jumelage à roues simples, représenté par deux charges exerçant une pression uniformément répartie de 0,662 MPa sur 2 disques de 0,125 m de rayon, avec un entre-axe de 0,375 m.**

#### Troisième étape – Vérification en fatigue de la structure et de la déformation du support

La vérification est faite en comparant les contraintes et déformations calculées à l'étape 2 à des valeurs admissibles. Ces valeurs limites sont déterminées en fonction :

- du trafic cumulé sur la période de calcul considérée,
- du risque de ruine admis sur cette période,
- des caractéristiques de résistance en fatigue des matériaux,
- des effets thermiques,
- des données d'observation du comportement de chaussées de même type.

Ce dernier point se traduit par l'introduction d'un coefficient, dit de calage, qui permet de tenir compte globalement d'une part d'effets que le modèle mathématique ne peut représenter de par les simplifications faites, et de l'autre, des biais attachés à la représentativité des essais de laboratoire pour la description des propriétés des matériaux.

#### Quatrième étape – Ajustement des épaisseurs calculées

Les épaisseurs de couches déterminées à l'issue de l'étape 3 sont ensuite ajustées pour :

- tenir compte des contraintes technologiques d'épaisseurs minimale et maximale pour atteindre les objectifs de compacité et d'uni,
- réduire les risques de défauts de liaison aux interfaces en limitant le nombre d'interfaces,
- assurer une protection suffisante des assises traitées vis-à-vis de phénomènes non appréhendés par le calcul précédent (remontée de fissures en particulier).

#### Cinquième étape – Vérification de la tenue au gel-dégel

La vérification de la tenue au gel-dégel est une opération distincte menée en fin d'étape 4.

#### Sixième étape – Définition de la coupe transversale de la chaussée

L'ensemble des vérifications précédentes étant positives, pour la structure dite nominale correspondant au bord droit de la voie la plus chargée, il reste à préciser le profil en travers de la chaussée. Pour cela les variations transversales d'épaisseur des couches sont fixées en fonction : du trafic par voie, des caractéristiques géométriques du tracé, du rattrapage des pentes transversales entre la plate-forme support de chaussée et la couche de surface.

## Annexe 7

### SUIVI PAR ATG-DSC DES MELANGES DE CHAUX-SEDIMENT PC

Légende : 7 jours 14 jours 28 jours 60 jours 90 jours

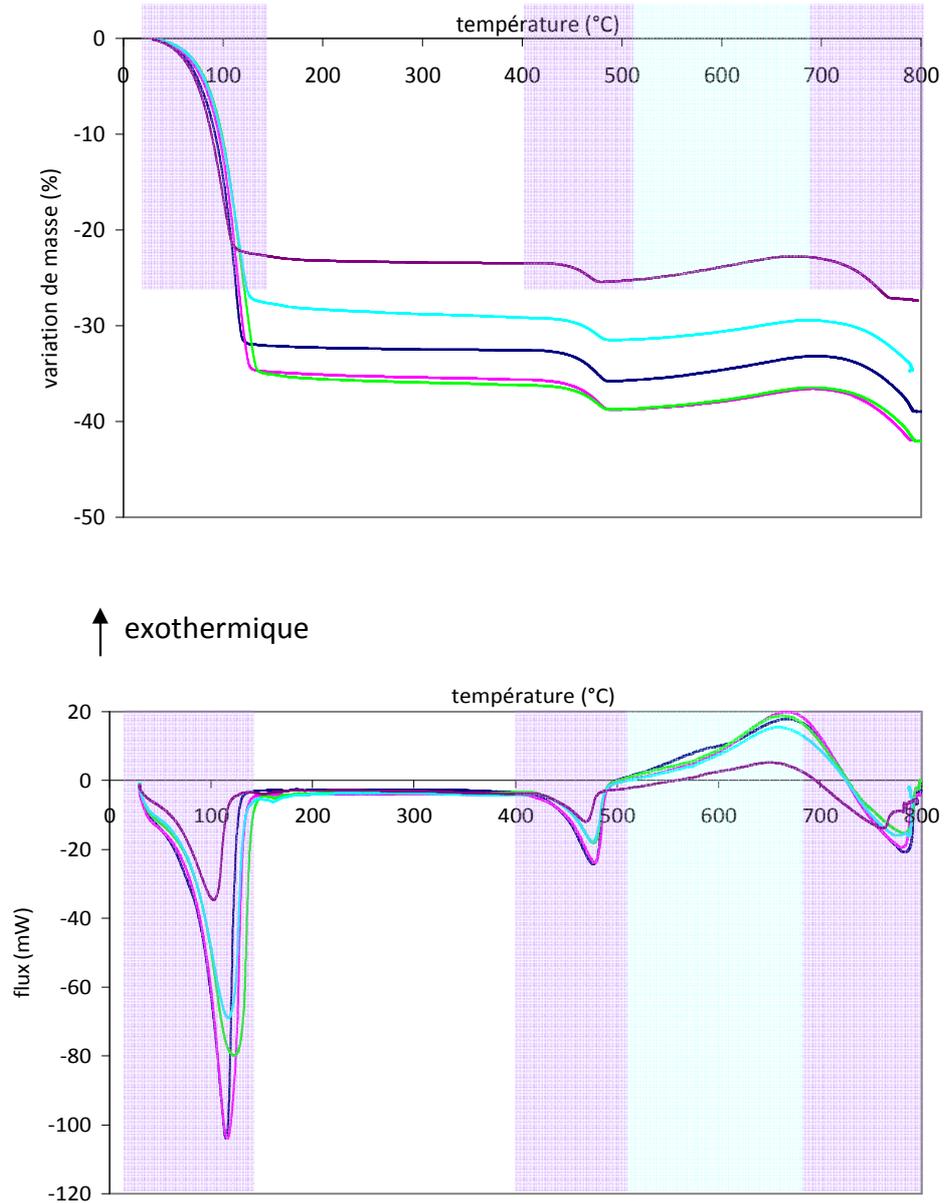


Figure 9 : Courbe ATG-DSC du mélange chaux-sédiment aux différentes échéances

Dans nos échantillons, on peut détecter 5 phénomènes :

\*(1) le premier effet thermique se manifeste par un pic *entre 40 et 150°C* : il s'agit d'un phénomène endothermique auquel correspond une perte de masse. Le maximum du pic se trouve à 110°C. Il

correspond à l'évaporation de l'eau libre et liée entraînée par la rupture des liaisons lors de la décomposition des CSH (50-60°C) et de l'ettringite

\* (2) un autre phénomène apparaît mais pour des âges plus avancés. La perte de masse est à peine détectable mais on peut observer la présence d'un petit phénomène endothermique *entre 147 et 185°C*. Cela correspond à l'apparition des carboaluminates de calcium dans les mélanges, dont l'apparition n'avait fait aucun doute sur les courbes obtenues par DRX.

\* (3) un phénomène matérialisé par un pic endothermique et une perte de masse *entre 400 et 510°C* correspond à la déshydratation de la portlandite. Le pic se trouve à 480°C.

\* (4) *entre 510 et 690°C*, on peut observer un pic exothermique accompagné d'un gain de masse (proche de 2%). A priori, ce phénomène doit venir de la manipulation. En effet, lors de la décomposition de la portlandite, de l'eau est dégagée et elle devrait normalement être entraînée par les gaz de balayage. Cependant, si le débit n'est pas assez important, l'eau pourrait se réadsorber sur la structure poreuse du sédiment qui aurait justement tendance à piéger cette eau.

On peut aussi supposer que ce phénomène vienne du sédiment lui-même puisqu'il a été introduit à un taux de 50% dans les mélanges. En effet, on avait détecté un très fort pic exothermique aux environs de ces températures accompagné d'une perte de masse. Il s'agit peut-être de la superposition de ces différents phénomènes.

\* (5) un dernier phénomène a lieu *entre 690 et 800°C* ; il s'agit d'un pic endothermique accompagné d'une perte de masse, le maximum se trouvant à 790°C. Il correspond à la décomposition des carbonates, ce phénomène pouvant avoir lieu entre 550 et 890°C. Dans le cas de la calcite qui a été détectée à la DRX, la température théorique de décomposition est de 725°C.

Rappelons que l'analyse thermique gravimétrique quantifie les diverses pertes ou reprises de masse observées au cours de l'essai et que l'analyse thermique différentielle permet une identification des phases responsables des différentes pertes ou reprises de masse observées au cours de l'essai.

Nous avons donc procédé à une quantification des pertes de masse remarquées sur la courbe ATG et dont nous avons identifié les causes.

Les masses ont été mesurées sur 2 échantillons différents.

masse (%)	7 jours	14 jours	28 jours	60 jours	90 jours
(1)	-32,5	-34,9	-35,9	-28,3	- 23
(2)	0	0	-0,4	-0,5	- 0,63
(3)	-3,3	-3,4	-3,1	-3,3	- 2,4
(5)	-4,6	-4,5	-5,6	-4,8	- 4,9

Tableau 1 : Quantification des variations de masse sur la courbe ATG des mélanges chaux-sédiment aux différentes échéances

Rq : la prise de masse (4) n'a pas été quantifiée car elle ne correspond pas à priori à un phénomène concernant l'échantillon puisqu'elle serait éventuellement relative à l'essai

Pour le premier phénomène, la perte d'eau dépend de l'échantillon prélevé. Chaque mesure ayant été réalisée sur 2 échantillons (ici, on ne présente que la moyenne), quand on compare cette première perte de masse, elle varie en fonction de l'échantillon pour une même échéance.

Pour l'apparition des carbo-aluminates, on voit nettement l'apparition à partir de 28 jours.

Pour le troisième phénomène qui correspond à la portlandite, on voit que la perte de masse diminue au-delà de 60 jours. Ce phénomène avait déjà été identifié à la DRX, cela permet de confirmer cette diminution de portlandite.

Pour le dernier phénomène qui correspond à la calcite, on ne peut pas vraiment dégager de tendance.

On peut donc conclure que globalement, il y a :

- apparition d'ettringite à partir de 7 jours
- apparition de carbo-aluminates hydratés à partir de 28 jours
- diminution de portlandite
- apparition de calcite (ces 2 derniers phénomènes étant couplés)

## Annexe 8

### SUIVI PAR ATG-DSC DES MELANGES CE-CE<sub>PC</sub>

#### Mélanges CE

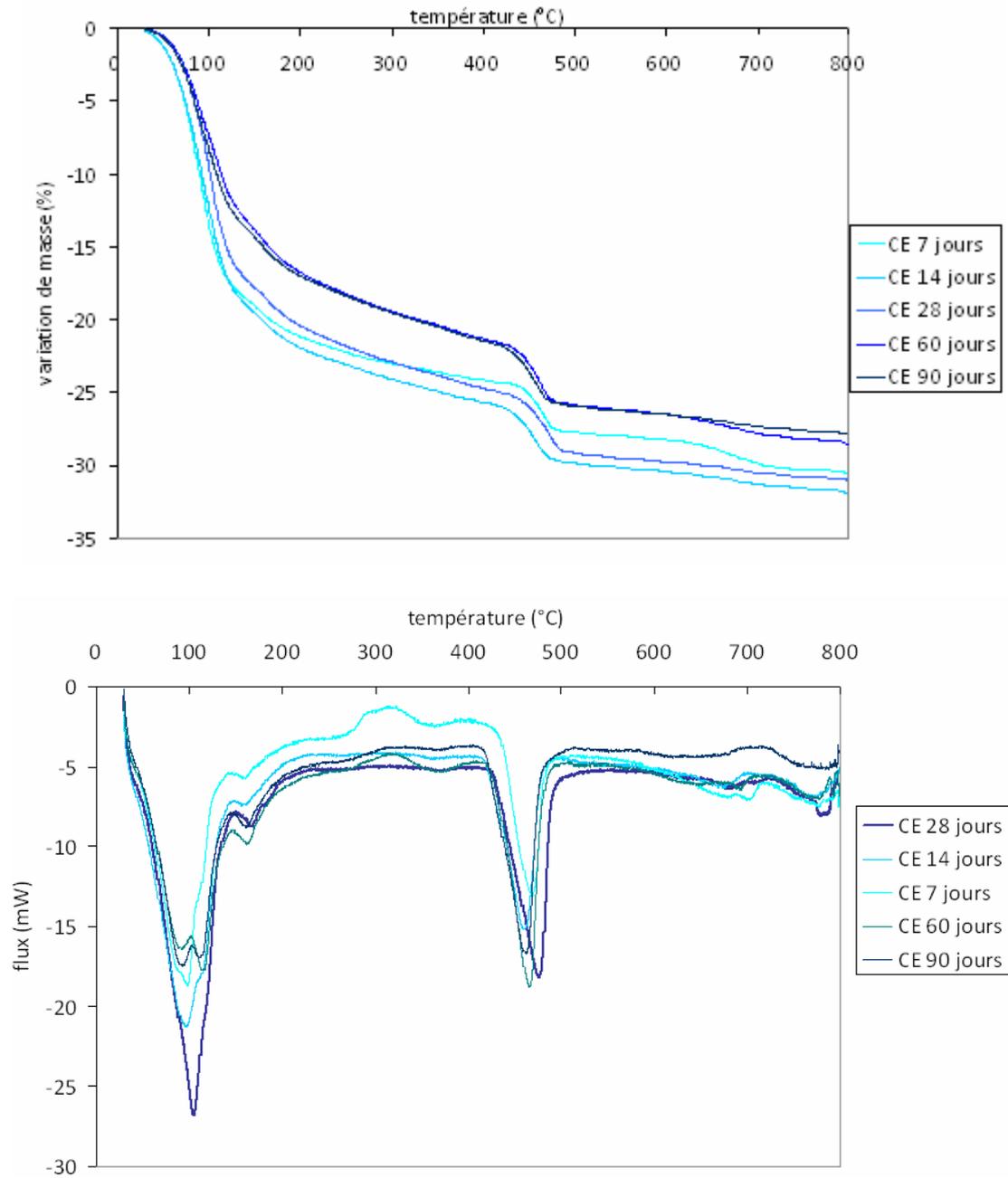


Figure 10 : Courbe ATG-DSC du mélange CE aux différentes échéances

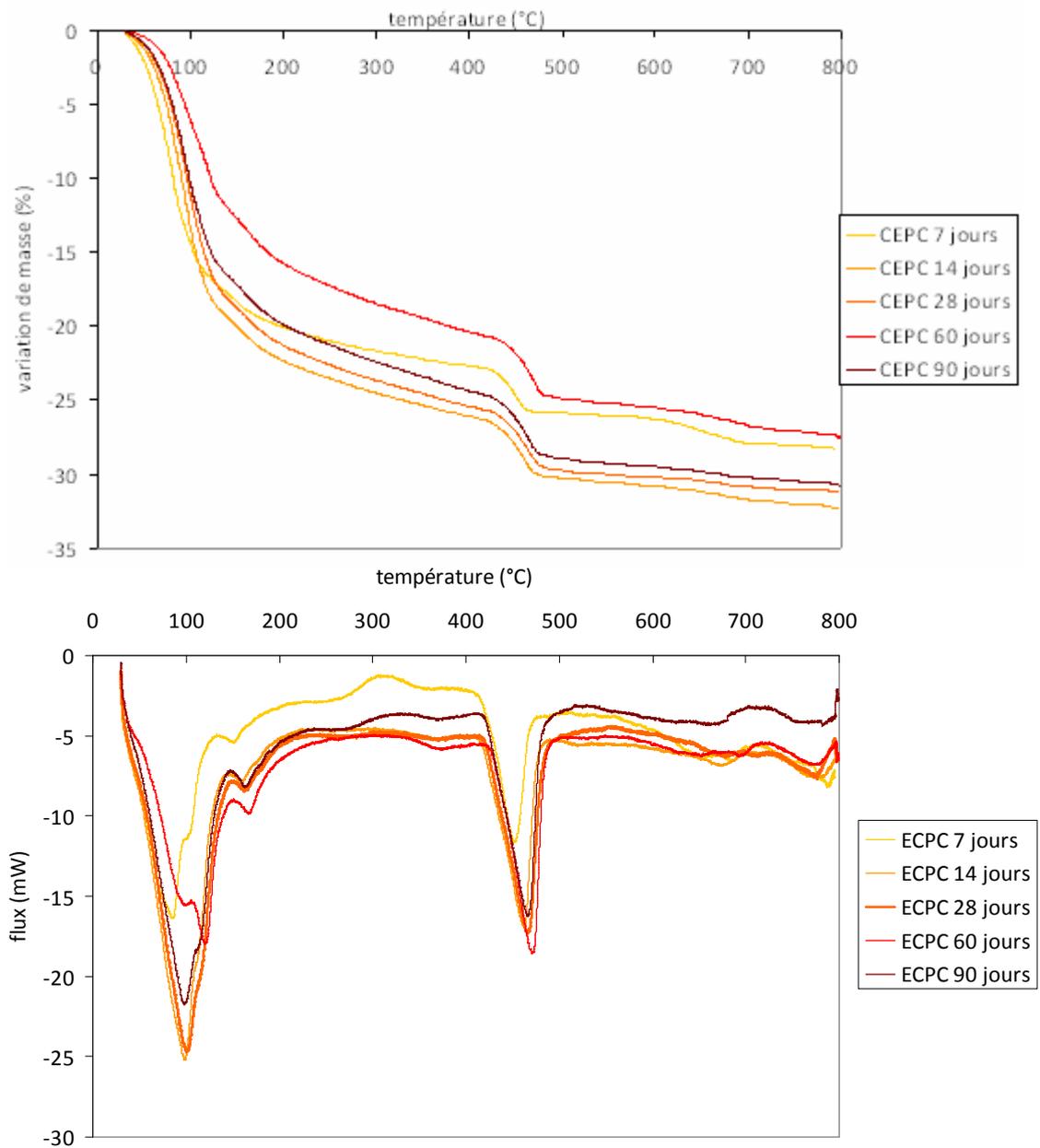
Mélanges CE<sub>PC</sub>

Figure 11 : Courbe ATG-DSC du mélange CE<sub>PC</sub> aux différentes échéances

Sur les figures 10 et 11, on peut détecter trois phénomènes qui correspondent à des pertes de masse accompagnées de pics endothermiques :

- **1<sup>er</sup> phénomène** : entre 30 et 325°C : perte d'eau libre et liée ; il y a aussi la décomposition des CSH et de l'ettringite vers 116°C ;
- **2<sup>ème</sup> phénomène** : entre 325 et 550/560°C : déshydratation de la portlandite Ca(OH)<sub>2</sub> (max vers 491,4°C, théorie) ;
- **3<sup>ème</sup> phénomène** : entre 550/560°C et 787/797°C : décomposition de la calcite (max à 773,2°C, théorie).

Une analyse quantitative a été réalisée :

$\Delta m$	Phénomène 1		Phénomène 2		Phénomène 3		TOTAL	
	CE	CEPC	CE	CEPC	CE	CEPC	CE	CEPC
<b>7 jrs</b>	-22,6%	-21,3%	-4,8%	-4,1%	-2,6%	-2,6%	-30%	-28%
<b>14 jrs</b>	-23%	-22,1%	-5,8%	-5,8%	-1,8%	-1,9%	-30,6%	-29,8%
<b>28 jrs</b>	-22,4%	-21,4%	-6,1%	-6,1%	-1,7%	-1,5%	-30,2%	-29%
<b>60 jrs</b>	-19,6%	-19%	-6,2%	-6,1%	-2,6%	-2,6%	-28,4 %	-27,7%
<b>90 jrs</b>	-20,2%	-21,3%	-6,2%	-6,1%	-1,6%	-2,3%	-28 %	-29,7%

*Tableau 1 : Quantification des variations de masse sur la courbe ATG des mélanges CE/CEPC aux différentes échéances*

On peut aussi remarquer qu'un autre phénomène apparaît mais pour des âges plus avancés. La perte de masse est à peine détectable mais on peut observer la présence d'un petit phénomène endothermique *entre 147 et 185°C*. Cela correspond à l'apparition des carboaluminates de calcium dans les mélanges

Ainsi, on peut voir une évolution dans le temps qui correspond aux phénomènes inhérents à l'hydratation des mélanges, mais aux différentes échéances et pour tous les phénomènes, il n'y a pas de distinction notable entre les CE et CE<sub>PC</sub>.



## Liste des figures

Figure A- 1 : Origine des sédiments dans l'environnement aquatique [MAE,07 ] .....	6
Figure A- 2 : Objectifs du curage des sédiments [VER, 05] .....	9
Figure A- 3 : Répartition des sédiments en suspension au niveau mondial [UNE, 08] .....	11
Figure A- 4 : Choix du devenir des sédiments en fonction de leur contamination [IFR, 08b] .....	14
Figure A- 5 : Première étape (phosphatation) du procédé Novosol® .....	15
Figure A- 6 : Deuxième étape (calcination) du procédé Novosol® .....	18
Figure A- 7 : Organigramme descriptif de la démarche expérimentale proposée.....	23
Figure A- 8 : Organigramme descriptif de l'étape 4 [MEE et al., 09].....	28
Figure B- 1 : Aspect visuel des sédiments PC (à gauche) et P (à droite) .....	36
Figure B-I- 1 : Courbe granulométrique du sédiment par tamisage .....	39
Figure B-I- 2 : Courbe granulométrique du sédiment PC par granulométrie laser .....	39
Figure B-I- 3 : Influence de la pression d'air du granulomètre laser sur le sédiment PC tamisé à 1 mm .....	40
Figure B-I- 4 : Courbe granulométrique du sédiment PC 0/2 par tamisage.....	41
Figure B-I- 5 : Courbe granulométrique du sédiment PC 0/2 par granulométrie laser.....	41
Figure B-I- 6 : Graphique présentant les différentes courbes granulométriques des sédiments ainsi que de sables classiques.....	42
Figure B-I- 7 : Notation utilisée pour les masses volumiques .....	43
Figure B-I- 8 : Schéma représentant une coupe d'un grain de sédiment .....	43
Figure B-I- 9 : Evolution de la masse volumique réelle en fonction de la température de calcination [RAM, 08].....	45
Figure B-I- 10 : Taille de pores selon la nomenclature IUPAC [IUP, 85] et domaines de mesure des méthodes expérimentales proposées.....	46
Figure B-I- 11 : Allure des isothermes d'adsorption en fonction de la porosité présente (image source [STP, 08]) .....	46
Figure B-I- 12 : Evolution de la surface spécifique en fonction de la température de calcination [RAM, 08].....	50
Figure B-I- 13 : Porogramme du sédiment PC 0/2.....	51
Figure B-I- 14 : Distribution porale du sédiment PC 0/2 par porosimétrie mercure .....	51
Figure B-I- 15 : Clichés du sédiment PC obtenus au MEB en analyse par électrons secondaires .....	52
Figure B-II- 1 : Composition chimique du sédiment PC et des fractions granulaires - majeurs.....	61
Figure B-II- 2 : Composition chimique du sédiment PC et des fractions granulaires - mineurs.....	61
Figure B-II- 3 : Diffractogramme du sédiment PC .....	62
Figure B-II- 4 : Diffractogramme dilaté du sédiment PC .....	63
Figure B-II- 5 : Diffractogrammes des classes granulaires du sédiment PC .....	65
Figure B-II- 6 : Diffractogramme du sédiment P – comparaison avec le sédiment PC.....	66
Figure B-II- 7 : Cliché du sédiment PC obtenu au MEB en électrons rétrodiffusés.....	68
Figure B-II- 8 : Quadrillage de la lame mince du sédiment PC pour repérer les phosphates de calcium .....	69
Figure B-II- 9 : Diagramme ternaire représentant la distribution des phosphates identifiés sur la lame mince du sédiment PC.....	70
Figure B-II- 10 : Diagramme ternaire représentant la distribution des phosphates identifiés dans un autre lot de sédiment PC traité en laboratoire ou sur le pilote Novosol® [PIA et al., 05] .....	71
Figure B-III- 1 : Courbes ATG et DSC du sédiment PC.....	76

Figure B-III- 2 : Courbes ATG-ATD du sédiment PC .....	78
Figure B-III- 3 : Courbes ATG-DSC du sédiment PC – chauffage/refroidissement.....	79
Figure B-III- 4 : Courbes obtenues par ATG-DSC du sédiment PC sous atmosphère inerte (N <sub>2</sub> ).....	80
Figure B-III- 5 : Courbes ATG-DSC d'évolution du sédiment PC .....	85
Figure B-III- 6 : Courbes ATG-DSC du sédiment P.....	86
Figure B-IV- 1 : Méthodologie proposée pour la caractérisation environnementale .....	93
Figure B-IV- 2 : Courbe type de CNAB [REN, 06] .....	95
Figure B-IV- 3 : Courbe représentant le pH des solutions en fonction de la quantité d'acide ajouté ..	96
Figure B-IV- 4 : Courbes de neutralisation de différents types de sédiments [prEN 14429] .....	97
Figure B-IV- 5 : Allure générale d'une courbe obtenue grâce au « pH dependence test » .....	98
Figure B-IV- 6 : Comportement général à la lixiviation des sels, cations et anions .....	99
Figure C-I- 1 : Coupe-type d'une chaussée [PLA, 10] .....	122
Figure C-I- 2 : Photo d'une coupe-type de chaussée.....	122
Figure C-I- 3 : Familles d'assises de chaussée [LCP et al., 94] .....	124
Figure C-I- 4 : Mécanisme de fonctionnement d'une chaussée et principaux modes de dégradation .....	126
Figure C-I- 5 : Courbes granulométriques des granulats utilisés.....	129
Figure C-I- 6 : Diffractogrammes des granulats utilisés pour la confection des MTLH .....	130
Figure C-I- 7 : Composition chimique des granulats.....	131
Figure C-I- 8 : Profil de la variation de masse (ATG) et du flux (DSC) des différents granulats en fonction de la température .....	133
Figure C-I- 9 : Courbe granulométrique du CEM I 52,5R.....	134
Figure C-I- 10 : Diffractogramme obtenu par DRX du CEM I 52,5R.....	134
Figure C-I- 11 : Profil de la variation de masse (ATG) et du flux (DSC) du ciment en fonction de la température .....	136
Figure C-II- 1 : Evolution de la résistance à la traction de STLH réalisés avec différents teneurs de sédiments traités Novosol® à différentes échéances [NGU, 08] .....	141
Figure C-II- 2 : Courbes granulométriques des mélanges de STLH – courbe de Talbot .....	143
Figure C-II- 3 : Appareillage utilisé pour déterminer l'optimum Proctor modifié.....	144
Figure C-II- 4 : Courbes Proctor modifié des STLH .....	145
Figure C-II- 5 : Aspect des STLH : à gauche, ST0 ; à droite, SS3 .....	147
Figure C-II- 6 : Fuseau de spécification et courbe granulaire des GTLH.....	148
Figure C-II- 7 : Courbes Proctor modifié des GTLH.....	149
Figure C-II- 8 : Schéma de principe et photo de l'appareil de vibrocompression .....	152
Figure C-II- 9 : Aspect des GTLH : à gauche, GT0 ; à droite, GS15 .....	152
Figure C-III- 1 : Schéma de principe pour la mise en place des 2 extensomètres pour la mesure de E par fendage [NF EN 13286-43] .....	157
Figure C-III- 2 : Mise en place de l'éprouvette dans l'extensomètre .....	158
Figure C-III- 3 : Mise en place de l'échantillon entre les plateaux de la presse .....	158
Figure C-III- 4 : Courbe force –déformation [NF EN 13286-43].....	159
Figure C-III- 5 : Mise en place de l'éprouvette de GTLH entre les plateaux de la presse.....	160
Figure C-III- 6 : Préparation des éprouvettes avant essai – mise en place des jauges de déformation .....	160
Figure C-III- 7 : Evolution de la résistance à la traction pour les éprouvettes de STLH.....	162
Figure C-III- 8 : Evolution du module d'Young pour les éprouvettes de STLH .....	163
Figure C-III- 9 : Classement des performances des STLH sur l'abaque du classement II de la NF EN 14227-1 (Rt et E à reporter sont les valeurs à 28 jours).....	164
Figure C-III- 10 : Evolution de la résistance à la traction pour les éprouvettes de GTLH .....	165

Figure C-III- 11 : Classement des performances des GTLH sur l'abaque du classement II de la NF EN 14227-1 (Rt et E à reporter sont les valeurs à 28 jours).....	166
Figure C-III- 12 : Courbes d'adsorption BET des ST0 et SS3.....	169
Figure C-III- 13 : Répartition poreuse des SS3.....	170
Figure C-III- 14 : Courbes obtenues par porosimétrie mercure des STLH.....	170
Figure C-III- 15 : Distribution poreuse des STLH obtenus par porosimétrie mercure.....	171
Figure C-III- 16 : Suivi par DRX du mélange chaux-sédiment.....	174
Figure C-III- 17 : Réalisation de deux mélanges pour vérifier l'influence des phosphates sur l'hydratation d'un mélange cimentaire.....	175
Figure C-III- 18 : Suivi du pH du mélange eau-sédiment PC dans un rapport L/S de 2 L/kg pendant 10 jours d'agitation.....	176
Figure C-III- 19 : Suivi par DRX des mélanges CE/CEPC.....	177
Figure C-III- 20 : Observation MEB des surfaces de rupture des éprouvettes de STLH après les essais mécaniques.....	179
Figure C-III- 21 : Evolution du module et de la masse volumique à l'OPM en fonction du taux d'introduction de sédiments dans des STLH [NGU, 08].....	180
Figure C-IV- 1 : Schématisation de la cellule de percolation en mode axial descendant.....	185
Figure C-IV- 2 : Schéma de la cellule de percolation en configuration radiale.....	186
Figure C-IV- 3 : Cellule de percolation.....	187
Figure C-IV- 4 : Schéma de la cellule de percolation en configuration axiale.....	187
Figure C-IV- 5 : Schéma de la « grande » cellule de percolation en configuration axiale.....	188
Figure C-IV- 6 : Différents stades de la préparation des STLH.....	189
Figure C-IV- 7 : Système de mise en pression (P < 40 bars).....	191
Figure C-IV- 8 : Schéma du système de mise en pression (P < 40 bars)[NGU, 08].....	191
Figure C-IV- 9 : Colonne d'eau pour la pression (P < 0,2 bar).....	192
Figure C-IV- 10 : Système de mise en pression (P < 1,5 bars).....	192
Figure C-IV- 11: Détendeur permettant d'abaisser la pression en sortie du générateur de pression.....	193
Figure C-IV- 12 : Différentes étapes du lancement de l'essai de percolation.....	194
Figure C-IV- 13 : Interprétation des résultats issus d'un test de percolation [SLO et al., 04].....	197
Figure C-IV- 14 : Mise en relation des résultats des tests de percolation avec la disponibilité des éléments [SLO, 96].....	199
Figure C-V- 1 : Courbe de débit en fonction du L/S pour les ST0.....	202
Figure C-V- 2 : Courbe de débit en fonction du L/S pour les SS3.....	203
Figure C-V- 3 : Courbe de débit en fonction du L/S pour les SS3.....	205
Figure C-V- 4 : Suivi du pH et de la conductivité des percolats pour les STLH.....	209
Figure C-V- 5 : pH d'équilibre et solubilité des principaux hydrates [AND, 05].....	210
Figure C-V- 6 : Diffractogramme du dépôt obtenu par percolation.....	211
Figure C-V- 7 : Courbe d'adsorption/désorption des ST0 percolés et non percolés.....	215
Figure C-V- 8 : Courbe d'adsorption/désorption des SS3 percolés et non percolés.....	215
Figure C-V- 9 : Répartition poreuse des ST0 percolés et non percolés.....	216
Figure C-V- 10 : Répartition poreuse des SS3 percolés et non percolés.....	217
Figure C-V- 11: Courbes d'ATG-DSC sur sable témoin percolé et non percolé.....	219
Figure C-V- 12 : Clichés obtenus au MEB sur les échantillons ST0/SS3 – percolés/non percolés.....	222
Figure C-V- 13 : Courbe de débit en fonction du L/S pour les GT0.....	224
Figure C-V- 14 : Courbe de débit en fonction du L/S pour les GS15.....	224
Figure C-V- 15 : Suivi du pH (gauche) et de la conductivité (droite) en fonction du L/S des GTLH.....	229



## Liste des tableaux

Tableau A- 1 : Classement granulométrique des sédiments [SCH, 01] .....	7
Tableau A- 2 : Bilan du curage d'entretien en fonction du type d'hydrosystème [MIN, 02] .....	11
Tableau A- 3 : Tableau synthétique des pratiques de curage par bassin hydrographique entre 1990 et 2000 [MIN, 02] .....	12
Tableau A- 4 : Les différents orthophosphates de calcium [BAN, 05].....	17
Tableau A- 5 : Principaux protocoles de lixiviation .....	25
Tableau B-II- 1 : Composition chimique du sédiment PC par ICP-AES .....	59
Tableau B-II- 2 : Composition chimique par ICP-AES des différentes fractions granulaires du sédiment PC.....	60
Tableau B-II- 3 : Composition moyenne des phosphates de calcium indexés sur la figure B-II-7.....	68
Tableau B-III- 1 : Paramètres choisis pour les analyses thermiques .....	75
Tableau B-III- 2 : Courbes ATD de l'aragonite, ankérite, magnésite et sidérite [BEC, 46].....	82
Tableau B-IV- 1 : Relargage des différents éléments en fonction du pH .....	101
Tableau B-IV- 2 : Relargage des anions en fonction du pH .....	104
Tableau B-IV- 3 : Résultats de relargage des espèces en fonction du pH lors du test de dépendance au pH [PIA et al., 05].....	105
Tableau B-IV- 4 : Résultats du TCLP pour les sédiments P et PC.....	106
Tableau B-IV- 5 : Liste des coefficients utilisés pour le calcul du paramètre METOX [AGE, 08].....	107
Tableau B-IV- 6 : Résultats du TCLP pour le sédiment P et PC, uniquement pour les 8 éléments requis pour le calcul du METOX .....	108
Tableau B-IV- 7 : Concordance entre le TCLP et le test de dépendance au pH.....	111
Tableau B-IV- 8 : Relargage estimé du sédiment PC pour le test de percolation NF CEN/TS 14405 – comparaison avec les valeurs seuils proposées dans le guide.....	112
Tableau B-IV- 9 : Relargage estimé du sédiment PC pour le test NF EN 12457-2 – comparaison avec les valeurs seuils proposées dans le guide.....	113
Tableau C-I- 1 : Classement des sables et sédiments selon la norme NF EN 14427-1 .....	129
Tableau C-I- 2 : Principales caractéristiques des gravillons utilisés ([NGU, 08], [DEL, 95]).....	130
Tableau C-I- 3 : Composition chimique du CEM I 52,5 R.....	135
Tableau C-II- 1 : Composition granulaire des STLH .....	142
Tableau C-II- 2 : Conditions d'essai de l'essai Proctor modifié .....	144
Tableau C-II- 3 : Compositions des STLH .....	146
Tableau C-II- 4 : Compositions des STLH – masses à introduire.....	147
Tableau C-II- 5 : Composition granulaire des GTLH.....	148
Tableau C-II- 6 : Compositions des GTLH.....	150
Tableau C-II- 7 : Compositions des GTLH – masses à introduire .....	151
Tableau C-III- 1 : Modules d'Young des GTLH .....	165
Tableau C-III- 2 : Porosité accessible à l'eau des MTLH.....	168
Tableau C-III- 3 : Compacité des MTLH (déduite de leur porosité accessible à l'eau) .....	168
Tableau C-III- 4 : Valeurs des compacités granulaires des MTLH.....	169
Tableau C-IV- 1 : Dimension des échantillons de MTLH pour l'essai de percolation .....	190

Tableau C-V- 1 : Bilan des essais de percolation sur les STLH .....	203
Tableau C-V- 2 : Relargage issus des tests de percolation sur STLH .....	206
Tableau C-V- 3 : Composition théorique en polluants des STLH.....	207
Tableau C-V- 4 : Relargage cumulé en fonction de la racine carrée du temps pour les STLH .....	208
Tableau C-V- 5 : Relargage issus des tests de percolation sur STLH après saturation sous vide .....	213
Tableau C-V- 6 : Calculs de la perméabilité à partir des données de porosimétrie mercure .....	218
Tableau C-V- 7 : Valeurs des variations de masse issues des courbes d'ATG-DSC.....	219
Tableau C-V- 8 : Bilan des essais de percolation sur les GTLH .....	225
Tableau C-V- 9 : Relargage issus des tests de percolation sur GTLH.....	226
Tableau C-V- 10 : Composition théorique en polluants des GTLH .....	228
Tableau C-V- 11 : Relargage cumulé en fonction de la racine carrée du temps .....	229
Tableau C-V- 12 : Relargage pour les différents MTLH lors du test de lixiviation normalisé NF EN 12457-2 .....	230
Tableau C-V- 13 : Comparaison entre les tests de percolation et de lixiviation utilisés .....	232
Tableau C-V- 14 : Valeurs des coefficients de perméabilité pour les matériaux routiers calculés à partir des valeurs de perméabilité .....	233
Tableau C-V- 15 : Comparaison de l'estimation du relargage du sable témoin comparé avec les valeurs seuils proposées dans le guide .....	234
Tableau C-V- 16 : Relargage des matériaux routiers pour le test NF EN 12457-2 comparé avec les valeurs seuils proposées dans le guide .....	234

**Topic**

*Valorisation of treated sediments as road base materials : contribution to the development of an acceptability procedure*

---

**Abstract**

*Dredging sediments is necessary to ensure navigation but extracted sediments are often polluted. The Solvay Company has been working on the development of a treatment: the Novosol® process. It allows fixing heavy metals and eliminating organic matter. This article reports on the characteristics of a treated sediment and on its use in road building techniques. From mechanical point of view, the mixtures incorporating sediments are standard. The environmental tests carried out on the mixtures show that the release of heavy metals and other species is the same whether the materials incorporate the treated sediment or not. These results suggest that the beneficial use of treated sediments in road building techniques is relevant.*

---

**Key-words**

*waste management; polluted sediments; road materials; hydraulic-binder-treated materials; heavy metals.*





**NOM - Prénom**

*TRIBOUT Christelle*

**Sujet**

*Valorisation de sédiments traités en techniques routières : contribution à la mise en place d'un protocole d'acceptabilité*

---

**Résumé**

*Le dragage des sédiments est nécessaire pour maintenir le transport fluvial mais les sédiments extraits sont souvent pollués. La société Solvay a mis au point un procédé pour les traiter et permettre ainsi d'envisager une valorisation : le procédé Novosol®. Celui-ci permet de fixer les métaux lourds mais aussi de détruire la matière organique. Les principales caractéristiques d'un sédiment traité et sa valorisation en techniques routières sont présentées dans cette thèse. D'un point de vue mécanique, les mélanges réalisés avec les sédiments sont conformes aux normes routières. Les tests environnementaux sur les matériaux incorporant les sédiments traités montrent que le taux de relargage des métaux lourds est similaire à celui sur matériaux témoins. L'ensemble de ces résultats permet d'envisager l'utilisation des sédiments traités Novosol® en techniques routières.*

---

**Mots-clefs**

*gestion des déchets ; sédiments pollués ; matériaux routiers ; matériaux traités aux liants hydrauliques ; métaux lourds*

**Directeurs de thèse**

*Bernard HUSSON, Ange NZIHOU*

**Lieu et date de soutenance**

*Toulouse – 10 novembre 2010*

**Discipline**

*Génie Civil*

**Intitulé et adresse du laboratoire**

*Laboratoire Matériaux Durabilité et Constructions, 135 avenue de Ranguel 31077 TOULOUSE cedex 4*

*Centre RAPSODEE, Campus Jarlard route de Teillet 81013 ALBI CT Cedex 09*