



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*
Discipline ou spécialité : *Génie Civil*

Présentée et soutenue par *Pauline SEGUI*
Le *10/06/2011*

Titre : *Elaboration de liants hydrauliques routiers à base de pouzzolane naturelle ou de cendre volante de papeterie*

JURY

<i>M. Denis Damidot</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>M. Pierre Gaudon</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>M. Gilles Escadeillas</i>	<i>Président du Jury</i>
<i>M. Pierre Clastres</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. William Prince-Agbodjan</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. Michel Measson</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. Jean-Emmanuel Aubert</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. Bernard Husson</i>	<i>Examineur</i>

Ecole doctorale : *Mécanique Energétique Génie civil Procédés*
Unité de recherche : *Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions*
Directeur(s) de Thèse : *Bernard Husson, Jean-Emmanuel Aubert*

Résumés

Résumé

Nos préoccupations modernes nous poussent à entretenir et développer nos voies de communication tout en préservant les ressources naturelles. Dans cette optique, l'emploi de Liants Hydrauliques Routiers (LHR) lors des travaux de terrassement permet l'usage des matériaux en place aux comportements géotechniques initialement médiocres.

Dans ces travaux de thèse, nous avons cherché à valoriser une cendre volante de papeterie (CVP), sous-produit industriel issu du recyclage de papier, et une pouzzolane naturelle comme principaux constituants de nouveaux LHR.

Une caractérisation physique, chimique et minéralogique approfondie de ces matériaux a été effectuée, puis leur réactivité à la chaux et au gypse a été évaluée à l'aide d'une nouvelle méthode de quantification par voie chimique élaborée en vue d'aider à la formulation de LHR. Cette méthode qui reste à optimiser a néanmoins permis de dégager des formulations de LHR à partir de la pouzzolane ou de la CVP sans clinker.

Pour finir, les performances des LHR, formulés grâce à la méthode développée ou avec une part de CEM I, ont été caractérisées sur mortier et en traitement de deux sols argileux. Une évaluation environnementale d'un liant contenant une majorité de CVP termine ce travail.

Mots clés : liant hydraulique routier (LHR), cendre volante de papeterie (CVP), pouzzolane, réactivité, traitement de sol, étude environnementale.

Abstract

Modern concerns lead us to maintain and expand our communication routes while preserving natural resources. In this context, the use of hydraulic road binders (HRB) during excavation works allows the use of in place materials having initially poor geotechnical properties.

This thesis work deals with the valorization of a wastepaper sludge ash (WSA), industrial by-product from recycled paper, and a natural pozzolan as key components of new HRB.

Physical, chemical and mineralogical characterization of these materials was carried out. Their reactivity with lime and gypsum was evaluated using a new chemical test method developed to assist the HRB design. If this method remains to be optimized, it allows the design of HRB using pozzolan or WSA without clinker.

Finally, the performance of HRB, formulated by the developed chemical test method or with a part of CEM I, were characterized on mortars and treatment of two clay soils. An environmental assessment of a binder containing a majority of WSA finishes the study.

Keywords: hydraulic road binder (HRB), wastepaper sludge ash (WSA), pozzolan, reactivity, soil treatment, environmental study.

Cette thèse est le fruit d'une collaboration entre la société Eiffage Travaux Publics dont la Recherche et le Développement est dirigé par Serge Kraft et le service technique par Bernard Héritier et du Laboratoire Matériaux Durabilité des Constructions (LMDC) de Toulouse sous la direction de Gilles Escadeillas.

Ce manuscrit a été au final rapporté par Denis Damidot (Mines de Douai) et Pierre Gaudon (Mines d'Alès), et examiné par Pierre Clastres (INSA Toulouse), William Price-Agbojan (INSA Rennes) et Gilles Escadeillas (Université Paul Sabatier, Toulouse 3) qui a accepté la présidence de mon jury. Les remarques de ce jury m'ont permis d'avoir un regard critique sur le travail accompli.

Au quotidien, ce travail a bénéficié des conseils avisés techniques, scientifiques et humains de mes trois encadrants : Michel Measson (Eiffage Travaux Publics), Bernard Husson et Jean-Emmanuel Aubert (LMDC). Lors de nos réunions, vous m'avez montré l'importance du travail et de la réflexion en équipe.

De ces trois années au LMDC, je garderais de très bons et fort nombreux souvenirs partagés avec l'ensemble des occupants de ce laboratoire grâce à leurs aides, astuces, expériences, cafetières... Ces échanges ont permis de rendre le quotidien joyeux malgré les difficultés d'une thèse et de la vie.

Ce travail aurait certainement eut du mal à être mené à son terme sans l'aide indirecte mais précieuse de ma famille, de mes amis et de mes adversaires aux cartes.

A vous tous, je vous adresse ma gratitude et mes sincères remerciements pour m'avoir accompagné et encouragé durant ces trois années et pour certains d'entre vous pour bien plus longtemps encore.

MERCI !

Sommaire

Introduction générale	13
Chapitre 1: Etat de l'art	17
<i>I Introduction</i>	18
<i>II Bibliographie</i>	19
II.1 Les Liants Hydrauliques Routiers	19
II.2 Les pouzzolanes	27
II.3 Les Cendres Volantes de Papeterie	34
<i>III Problématique</i>	42
III.1 Etat des lieux	42
III.2 Approche « développement durable » : réduction des gaz à effets de serre et valorisation de sous-produits industriels	42
III.3 Présentation des matériaux retenus pour l'étude	43
III.4 Plan de recherche et méthodologie	45
Chapitre 2: Caractérisation des "produits"	47
<i>I Introduction</i>	48
<i>II Procédures d'essai</i>	49
II.1 Caractérisation physique	49
II.2 Caractérisation chimique	50
II.3 Caractérisation minéralogique	52
II.4 Comportement à la lixiviation.....	53
<i>III La pouzzolane de St Thibéry</i>	55
III.1 Caractérisation physique	55
III.2 Caractérisation chimique	61
III.3 Caractérisation minéralogique	62
<i>IV La cendre volante de papeterie</i>	66
IV.1 Caractérisation physique.....	66
IV.2 Caractérisation chimique.....	69
IV.3 Caractérisation minéralogique.....	72
IV.4 Caractérisation environnementale.....	82
IV.5 Etude de variabilité	84
IV.6 Réactivité à l'eau et au gypse	89
<i>V Conclusion</i>	92
Chapitre 3: Méthode de quantification de la réactivité des produits à la chaux et au gypse	95
<i>I Introduction</i>	96
<i>II Compléments bibliographiques</i>	97
II.1 Généralités sur les additions minérales.....	97

II.2 Essais existants pour évaluer la réactivité des additions minérales.....	98
<i>III Définition du mode opératoire</i>	101
III.1 Préparation des matériaux : analyse sur pâte humide ou séchée ?	101
III.2 Dosage du gypse non consommé par dissolution.....	101
III.3 Présentation de la procédure développée.....	103
<i>IV Résultats sur 3 types de matériaux</i>	109
IV.1 Le filler siliceux.....	109
IV.2 La pouzzolane de Saint Thibéry.....	111
IV.3 La cendre volante de papeterie (CVP).....	122
<i>V Fiabilité de la méthode</i>	127
V.1 Précision de la méthode et reproductibilité	127
V.2 Essais sur mélanges optimisés.....	130
<i>VI Conclusion</i>	134
Chapitre 4: Caractérisation des liants hydrauliques routiers et applications au traitement de sols	135
<i>I Introduction</i>	136
<i>II Performances sur mortiers</i>	138
II.1 Procédures et mélanges étudiés	138
II.2 Maniabilité et résistance en compression des mortiers.....	139
II.3 Conclusions	150
<i>III Applications au traitement de sols</i>	152
III.1 Procédures et mélanges étudiés	153
III.2 Résistance en compression sur sols traités aux liants à base de pouzzolane et de CVP ..	156
III.3 Essais complémentaires sur sol A2 traité aux liants à base de CVP	162
III.4 Conclusions	167
<i>IV Etude environnementale du liant à base de CVP</i>	169
IV.1 Procédures	170
IV.2 Analyses chimiques des solutions de lixiviation et de percolation	176
IV.3 Conclusions.....	183
<i>V Conclusion</i>	185
Conclusion générale et perspectives	187
Bibliographie	193
Listes des figures et des tableaux	203

Introduction générale

L'entretien et le développement des voies de communication terrestres constituent une des préoccupations majeures de ces dernières décennies ; afin de préserver les ressources naturelles que nécessitent ces travaux de terrassement et de réalisation d'assises de chaussées, il est la plupart du temps nécessaire d'envisager un traitement de stabilisation des sols ou des matériaux en place. L'utilisation de Liants Hydrauliques Routiers (LHR) est une solution qui tend à se généraliser.

Depuis les années 60, l'emploi de LHR ou de ciment s'est développé en France et en Europe ; cette solution permet d'augmenter considérablement les possibilités de valorisation des matériaux naturels en place ou le retraitement des anciennes chaussées. Ce type de traitement permet aussi de réduire les nuisances liées aux approvisionnements et les délais de chantier, et d'augmenter la durée de vie des structures (limitation de la fissuration, meilleure tenue au gel, gain de résistances mécaniques dans le temps...)

Cette pratique a pour conséquence directe une limitation du recours à l'emploi de matériaux importés dans les travaux de terrassement et en assises de chaussées. Cette démarche va dans le sens de la convention signée en 2009 dans le cadre du Grenelle de l'Environnement [URSIF, 2009] entre le Ministère de l'Ecologie, de l'Energie et du Développement Durable et de la Mer (MEEDDM) et les principaux acteurs du terrassement français :

- la Fédération Nationale des Travaux Publics (FNTP),
- l'Union des Syndicats de l'Industrie Routière de France (USIRF),
- le Syndicat Professionnel des Terrassiers de France.

Les signataires de cette convention se sont engagés de manière volontaire :

- à réduire l'ensemble de leurs impacts sur l'environnement (émissions à effet de serre, consommation d'eau sur chantier, préservation de la biodiversité) propres à leur activité,
- d'exploiter, à l'horizon de 2020, la totalité des matériaux géologiques excavés sur les chantiers et ainsi réduire les apports extérieurs (préservation des ressources non-renouvelables),
- accroître la réutilisation des matériaux de déconstruction routière.

Or les traitements aux ciments, à la chaux ou aux LHR permettent de valoriser les matériaux en place aux caractéristiques géotechniques initialement jugés non-satisfaisantes (limons, argiles, sables, marnes, ...) pour des ouvrages de terrassement et d'assises de chaussées. Ce type de traitement permet aussi d'utiliser les matériaux d'anciennes chaussées et les granulats de déconstruction.

Ce type de traitement présente de nombreux intérêts : écologique (limitation générale de l'impact des chantiers), économique comparé aux techniques traditionnelles (durée des chantiers et limitation de l'importation de matériaux), mais aussi des avantages techniques d'un point de vue des performances à court terme (modification des teneurs en eau, diminution des délais de reprise du trafic des engins de chantier, nivellement plus régulier) et à long terme en garantissant une meilleure homogénéisation des sous-couches routières (amélioration des caractéristiques géotechniques face aux contraintes mécaniques et climatiques) qu'un simple traitement mécanique (compactage) n'atteindrait pas.

A l'origine, les premiers traitements de sol ont été effectués à l'aide de ciment. Mais le prix de ce dernier étant élevé et son usage peu adapté au traitement des sols argileux, la nécessité de développer des liants hydrauliques spécifiques aux contraintes du traitement des sols s'est alors renforcée. Les LHR font l'objet d'une normalisation spécifique : la norme française sur les critères de conformité des LHR [NF P 15-108] et les normes européennes à paraître en 2012 [PR NF EN 13282-1, 13282-2, 13282-3] répertorient une large gamme de matériaux (naturels et sous-produits industriels) pouvant entrer dans la composition de LHR.

Eiffage Travaux Publics s'est lancé au début des années 2000 dans une large campagne de prospection pour identifier des matériaux (sous-produits industriels ou naturels) disponibles présentant une réactivité suffisante et une innocuité environnementale pouvant être intégrés dans la formulation de LHR. Cette démarche présente un double intérêt au niveau du bilan écologique : éviter la mise en décharge de matériaux aux potentiels réactifs et développer de nouveaux LHR pouvant répondre localement au besoin des chantiers.

De plus, le réemploi de sous-produits en tant que matières premières secondaires peut amener à limiter l'emploi de liants hydrauliques traditionnels et par là-même à confectionner des liants pouvant être considérés comme à faible émission de CO₂.

Ce travail de thèse effectué dans le cadre d'une convention CIFRE s'inscrit dans cette démarche : élaborer de nouveaux LHR en valorisant des matériaux aux potentiels réactifs.

A l'issue d'une campagne de prospection préliminaire, deux matériaux ont été retenus pour être étudiés en vue de la formulation de nouveaux LHR. Il s'agit d'une pouzzolane naturelle dont la société Eiffage Travaux Publics détient les droits de forage et d'une cendre volante de papeterie, sous-produit du recyclage de papier et carton dont la valorisation actuelle est limitée (épandage agricole ...)

Introduction générale

La démarche entreprise pour répondre aux objectifs de ce travail nous a amené à organiser ce mémoire de thèse en quatre chapitres.

La première partie de ce manuscrit nommée « état de l'art » est un bref résumé de l'état du marché actuel des LHR en France (caractéristiques et utilisations) et sur l'utilisation des deux types de matériaux sélectionnés. Cette partie se termine par la présentation détaillée de notre problématique de travail, sur le choix des matériaux retenus et sur l'organisation de notre recherche.

Le deuxième chapitre présente les procédures de caractérisation utilisées puis les résultats pour chacun des deux matériaux. La pouzzolane a été caractérisée de manière « classique », la caractérisation de la cendre volante de papeterie (CVP) peut paraître plus détaillée. Ceci est dû à leurs origines et leurs caractéristiques fort différentes. Alors que la pouzzolane, matériau de construction antique est déjà bien connue, les CVP disposent d'une bibliographie plus limitée, de plus le manque de recul et sa complexité nous a demandé une approche plus approfondie pour sa compréhension.

Le troisième chapitre décrit le développement d'une méthode d'aide à la formulation de LHR qui cherche à évaluer la réactivité maximale d'un matériau à la chaux et au gypse. Cette méthode a été développée pour éviter d'effectuer d'importants plans d'expérience nécessaires si nous avons procédé à une validation performantielle de liants formulés par tâtonnement avec trois composés. De cette méthode d'évaluation de la réactivité à la chaux et au gypse des matériaux, nous allons pouvoir déduire des mélanges aux proportions optimisés chimiquement qu'il restera à valider lors d'essais technologiques et à éventuellement ajuster en fonction des interactions avec les matériaux traités.

Le dernier chapitre est consacré à la validation technologique des LHR formulés. Nous avons en premier lieu testé nos liants sur mortier comme l'exige la norme consacrée aux LHR. Puis des essais de traitement de sols argileux ont été effectués afin d'évaluer l'efficacité des liants formulés dans des conditions proches de l'application visée. Ce chapitre se termine par une évaluation de l'impact environnemental à l'aide de tests de lixiviation normés et d'un essai de percolation original d'un liant composé majoritairement de CVP. Ce liant a fait l'objet de cette étude spécifique car la cendre qui rentre dans sa composition avait lors de sa caractérisation à la lixiviation mis en évidence des mises en solution de polluants en concentration non négligeable.

Chapitre 1: Etat de l'art

<i>I Introduction</i>	18
<i>II Bibliographie</i>	19
II.1 Les Liants Hydrauliques Routiers.....	19
II.1.1 Généralités : utilisations et modes d'action des LHR.....	19
II.1.2 Constituants et caractéristiques des LHR.....	22
II.1.3 Dimensionnement des sous-couches de chaussées.....	23
II.1.4 Liants commerciaux et état du marché.....	25
II.2 Les pouzzolanes.....	27
II.2.1 Origine et disponibilité.....	28
II.2.2 Caractéristiques.....	29
II.2.3 Réactivité.....	31
II.2.4 Utilisations.....	32
II.3 Les Cendres Volantes de Papeterie.....	34
II.3.1 Origine et disponibilité.....	34
II.3.2 Caractéristiques.....	37
II.3.3 Réactivité.....	40
II.3.4 Utilisations.....	41
<i>III Problématique</i>	42
III.1 Etat des lieux.....	42
III.2 Approche « développement durable » : réduction des gaz à effets de serre et valorisation de sous-produits industriels.....	42
III.3 Présentation des matériaux retenus pour l'étude.....	43
III.4 Plan de recherche et méthodologie.....	45

I INTRODUCTION

Ce premier chapitre a pour but de poser les bases de notre travail et de présenter le programme des recherches qui ont été réalisées au cours de cette thèse de doctorat.

Comme il est souvent d'usage, l'état de l'art est essentiellement constitué d'une étude bibliographique axée sur les différents points abordés durant ces trois années. Dans notre cas, le chapitre bibliographique sera scindé en 3 parties :

- une première partie portera sur les Liants Hydrauliques Routiers, principal thème de cette thèse. Nous nous intéresserons essentiellement dans cette partie aux caractéristiques et aux utilisations des LHR actuellement produits en France,
- les deux autres parties seront consacrées aux bibliographies réalisées sur les deux matériaux utilisés durant cette thèse : les pouzzolanes naturelles d'une part et les cendres volantes de papeterie d'autre part.

A l'issue du chapitre bibliographique, nous présenterons la problématique de ce travail en insistant sur les objectifs de cette thèse ainsi que sur le choix des matériaux retenus pour l'étude.

Enfin, nous clôturerons ce premier chapitre par la présentation du programme expérimental. Ce dernier point sera l'occasion de présenter les trois chapitres de la thèse ainsi que leurs objectifs et la manière dont ils s'articulent les uns par rapport aux autres.

II BIBLIOGRAPHIE

II.1 Les Liants Hydrauliques Routiers

Le développement et l'entretien des voies de communication terrestre est un élément important de notre société pour le maintien et le développement des échanges humains et commerciaux.

Sur les 420 millions de granulats naturels que puise chaque année la France [UNICEM, 2008], 200 millions de tonnes [Cimbéton, 2009] sont destinés au développement d'infrastructures. Cette exploitation pose de nombreux problèmes :

- la diminution des réserves en granulats ;
- les nuisances générées par les transports de granulats ;
- la gestion des matériaux impropres à l'utilisation en techniques routières mis en décharge.

Or, il est possible d'économiser les ressources naturelles en granulats, en utilisant les matériaux in situ à l'aide de traitement sur place ou en centrale, en entretenant les chaussées existantes ou encore en développant le recyclage des matériaux de déconstruction.

Depuis maintenant une trentaine d'années, les traitements aux ciments, à la chaux ou aux liants hydrauliques routiers ont permis la valorisation des matériaux en place aux caractéristiques géotechniques initialement médiocres (limons, argiles, sables, marnes, ...) pour des ouvrages de terrassement ou encore d'assises de chaussées, mais aussi pour le retraitement des matériaux d'anciennes chaussées et l'utilisation de granulats de déconstruction.

Ce type de traitement présente un triple intérêt : écologique, économique comparé aux techniques traditionnelles mais aussi des avantages techniques (performance et durabilité). A quelques exceptions près, l'ensemble des sols français peut faire l'objet d'un traitement à la chaux et/ou aux LHR. Historiquement, les premiers traitements de sol ont été effectués à l'aide de ciment. Mais son prix étant élevé et son usage peu adapté aux sols argileux, cela a rendu nécessaire le développement de liants hydrauliques répondant aux contraintes spécifiques du traitement des sols.

II.1.1 Généralités : utilisations et modes d'action des LHR

La stabilisation des sols avec un liant (chaux, ciment, liant hydraulique routier) a pour but d'améliorer ses propriétés afin de lui conférer des caractéristiques à court terme

(modification des teneurs en eau) et à long terme (amélioration des caractéristiques géotechniques) qu'un simple traitement mécanique (compactage) n'atteindrait pas.

L'utilisation des LHR présente de multiples avantages :

- la réutilisation des sols en place (classée suivant la norme NF P 11-300) ou encore des anciennes chaussées,
- la possible valorisation des matériaux de déconstruction,
- la réutilisation des matériaux de la chaussée à rénover,
- une reprise rapide du chantier,
- l'allongement de la durée de vie de l'ouvrage : gain de résistance faces aux contraintes mécaniques et climatiques.

Ce type de démarche permet de répondre à la pression de la réglementation environnementale qui cherche à limiter la mise en décharge des matériaux issus de la déconstruction des ouvrages et l'exploitation des ressources naturelles. Cela permet aussi de limiter les coûts économiques des chantiers (transport des matériaux entrant et sortant, durée des chantiers, durabilité de la structure,...).

Les différents avis techniques régionaux ont été uniformisés en 2000 dans une première norme française, la NF P 15-108.

Le développement des liants hydrauliques routiers est à mettre en parallèle avec le développement des matériels utilisés pour ce type de travaux tels que les épandeurs et les niveleuses qui ont désormais une série de normes qui leur est dédiée [NF P 98-732, NF P 98-736, NF P 98-744, NF P 98-760, NF P 98-761 et NF P 98-772].

Les traitements aux liants hydrauliques sont devenus fréquents lors des travaux de terrassements tout particulièrement pour les sols fins et argileux. Le traitement peut avoir différents objectifs [GTS, 2000][Cimbéton, 2009]:

- pour les travaux de terrassement : à court terme, il s'agit souvent de rendre possible la reprise du trafic des engins du chantier sur les sols plastiques détremés (absence de portance) et de diminuer les risques de gonflement lors des épisodes de gel.
- pour les travaux de couche de forme : comme pour les terrassements, on cherche à permettre une reprise rapide du trafic des engins du chantier pour la confection de

la couche d'assise, à assurer un nivellement convenable de la plate-forme avant d'accueillir la chaussée mais aussi à protéger le sol support des intempéries (notamment du gel précoce). A long terme, le rôle de la couche de forme est garanti par ses qualités : homogénéisation et amélioration de la portance ainsi que diminution de la sensibilité à l'eau et/ou au gel [NF P 98-234.2].

De nombreux types de LHR ont été mis au point suivant le type d'opération (traitement de grave ou de sol, terrassement, couche de forme ou assise de chaussée), en fonction des types de matériaux à traiter (sables ou graves traités, ou du type de sol) et des performances recherchées.

La Figure I- 1 qui suit présente une coupe d'une chaussée où l'on peut visualiser la structure traditionnelle d'une route et ses différentes couches pouvant nécessiter un traitement.

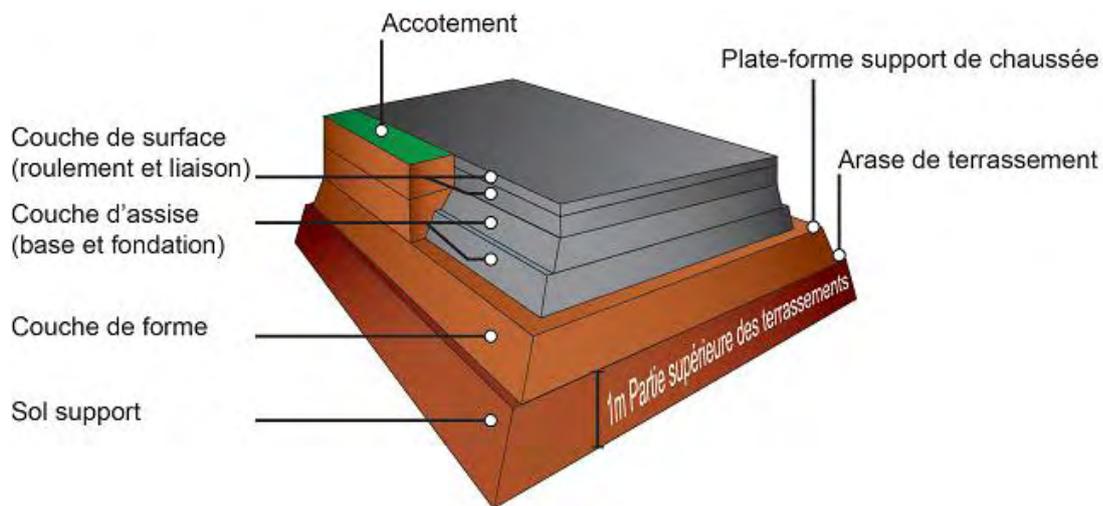


Figure I- 1 : Coupe d'une chaussée (d'après UNICEM-bretagne.fr)

L'emploi de LHR permet d'abaisser la teneur en eau des sols grâce à l'apport de matière sèche mais surtout grâce à l'évaporation provoquée par les réactions exothermiques (comme l'hydratation de la chaux).

Le démarrage de la prise d'un LHR est plus lent que celui d'un ciment : cela permet d'avoir des délais de maniabilité supérieurs tout en permettant une reprise du trafic des engins de chantier rapide. Le durcissement progressif du liant peut s'étaler sur plusieurs mois et l'ouvrage peut ainsi gagner en durabilité. Les performances géotechniques des sols traités sont donc améliorées à court et à long termes.

Lors d'un traitement aux LHR des sols en place d'un chantier, le bilan économique est en général amélioré et le bilan environnemental est toujours positif dans la mesure où les distances de transport et l'utilisation de matériaux extérieurs au chantier sont limitées.

II.1.2 Constituants et caractéristiques des LHR

Les critères de conformité des LHR sont définis dans la norme NF P 15-108. Essentiellement pour des questions de réduction de coût, la formulation des LHR fait appel à de nombreux sous-produits industriels. Les constituants normalisés des LHR sont : le clinker (K), les laitiers granulés de haut-fourneau (S), les pouzzolanes naturelles (Z), les schistes calcinés (T), les cendres volantes siliceuses (V) et calciques (W), les cendres siliceuses de lit fluidisé (Va) et les cendres volantes calciques non éteintes (Wa), le calcaire (L) et la chaux [NF EN 459-1, NF EN 14227-11].

Pour le moment, la norme traitant des spécifications des LHR définit 3 classes de LHR basées sur des critères mécaniques définis par la résistance en compression mesurée sur des mortiers normalisés fabriqués selon la norme NF P 196-1 après 56 jours de cure. D'autres paramètres physiques, chimiques et de stabilité sont spécifiés dans cette norme. L'ensemble de ces paramètres est récapitulé dans le Tableau I- 1.

Tableau I- 1 : Caractéristiques des LHR définis dans la norme (NF P 15-108)

Caractéristique	Critère	Spécification			Norme de référence
Mécanique	Rc à 56 jours (MPa)	Classe			NF EN 196-1
		10	20	30	
		≥ 10,0	≥ 20,0	≥ 30,0	
		≤ 30,0	≤ 40,0	≤ 50,0	
Finesse	Refus à 90µm	≤ 15 % en masse			NF EN 196-6
Temps de début de prise	Classe courante	≥ 180 min			NF EN 196-3 ou NF P 15-431
	Prise rapide	≤ 45 min			
Stabilité	Expansion	≤ 30 mm			NF EN 196-3 ou NF EN 459-2
chimique	teneur en SO ₃	< 4 % (ou < 9 % si composant principal : T, W, S)			NF EN 196-2

Le temps de début de prise [NF P 15-431 ou NF P 196-3] a permis de distinguer deux sous-classes de liant en plus de celles définies par les résistances mécaniques : celle dite « à prise normale » et celle dite « à prise rapide ». Un projet de norme européenne qui devrait paraître en 2012 [PR NF EN 13282-1, 13282-2, 13282-3] classera les LHR en fonction du temps de prise puis en fonction des résistances mécaniques définies à 7 et 28 jours pour les LHR à prises rapides (< 45 min) et à 56 jours pour ceux à prises normales (> 180 min) (Tableau I- 2).

Tableau I- 2 : Classement des LHR "à durcissement rapide" (E) et des LHR "à durcissement normal" (N) en fonction des résistances mécaniques en compression (MPa)

Classe	Rc à 7 jours	Rc à 28 jours		Classe	Rc à 56 jours (MPa)	
		≥ 12,5	< 32,5		≥ 5,0	≤ 22,5
E2	≥ 5,0	≥ 12,5	< 32,5	N1	≥ 5,0	≤ 22,5
E3	≥ 10,0	≥ 22,5	< 42,5	N2	≥ 12,5	≤ 32,5
E4	≥ 16,0	≥ 32,5	< 52,5	N3	≥ 22,5	≤ 42,5
E4 RS	≥ 16,0	≥ 32,5	–	N4	≥ 32,5	≤ 52,5

II.1.3 Dimensionnement des sous-couches de chaussées

Les normes françaises NF P 98-114-2 et NF P 98-114-3 décrivent une méthode complète qui permet de dimensionner un chantier de sables [NF P 98-114-2] ou de sols [NF P 98-114-3] traités et qui aide à choisir les matériaux de traitement (à la chaux et/ou aux liants hydrauliques). Ces normes proposent une alternative de méthode de dimensionnement réduite dans le cas où l'association du matériau et du traitement bénéficierait d'études antérieures.

Etude préliminaire : Après avoir défini l'importance du trafic attendu sur la voie en projet, les coûts du chantier ainsi que l'impact environnemental sont évalués en fonction des différentes possibilités techniques.

L'étude géotechnique consiste à reconnaître les caractéristiques des roches ou des sols en place et d'en déterminer les principales caractéristiques (ainsi que leur homogénéité) :

- la granularité (Dmax, passant à 80µm et 2mm), l'indice de plasticité Ip, l'argilosité souvent évaluée par la valeur au bleu de méthylène (VBs) [NF P 11-300],
- les caractéristiques de compactage Proctor [NF EN 13286-2 ; NF P 94-093],
- l'état hydrique,
- l'indice de portance immédiat (IPI) [NF EN 13286-47], ...

Choix du liant : il se fait en fonction des connaissances de la teneur en eau maximale que pourra connaître le sol pendant le chantier (évaluation des conditions météorologiques ainsi que des nappes phréatiques), des essais d'aptitude au traitement du sol [NF P 94-100] et du prix qui dépend beaucoup de la distance entre le chantier et la fabrication du liant.

Le test accéléré d'aptitude au traitement permet en 7 jours d'évaluer la compatibilité d'un sol et d'un liant en mesurant l'évolution des variations volumiques (Gv) et de la résistance en

traction indirecte (Rtb) [NF EN 13286-49 et 13286-42]. Les critères pour ces deux paramètres sont récapitulés dans le Tableau I- 3 suivant le type de traitement.

Tableau I- 3 : Paramètres d'aptitude au traitement d'un sol pour une couche de forme par la norme [NF P 94-100]

Type de traitement	Aptitude du sol	Paramètres considérés	
		Gv 7j (%) [NF EN 13286-49]	Rtb (MPa) [NF EN 13286-42]
Liant hydraulique associé à la chaux	Adapté	≤ 5	≥ 0,2
	Douteux	5 ≤ Gv 7j (%) ≤ 10	0,1 ≤ Rtb ≤ 0,2
	Inadapté	≥ 10	≤ 0,1
Chaux seule	Adapté	≤ 5	Paramètre non pertinent (lenteur de la prise pouzzolanique)
	Douteux	5 à 10	
	Inadapté	≥ 10	

Dosage en liant : L'étude du traitement définit une classe de qualité du matériau à partir du couple E - Rt [NF EN 14227-13] mesurés à 90 jours.

D'autres paramètres peuvent être pris en compte comme l'IPi (Indice de Portance Immédiat) et/ou l'indice CBR (California Bearing Ratio test) [NF EN 13286-47] pour différentes teneurs en eau et différents dosages en liant. Les abaques obtenus permettent d'adapter les dosages en fonction de la réalité hydrique du chantier.

D'autres paramètres sont à considérer comme la possibilité d'épisode de gel [NF P 98-234.2]. Si le climat régional présente un risque de gel, il est courant de fixer comme critère une résistance en compression simple minimale de 0,25 MPa [CFTR, 2007].

Pour la remise en circulation du chantier, il est admis qu'une couche de forme stabilisée peut être circulée dès que sa résistance en compression simple (Rc) atteint 1 MPa [CFTR, 2007].

Au jeune âge, un autre critère est pris en compte : la tenue à l'immersion décrite dans la norme [NF EN 14227-13]. Il s'agit d'établir le rapport entre la résistance en compression simple Rci (les éprouvettes sont conservées 28 jours en cure normale puis 32 jours en immersion dans l'eau à 60°C) et Rc la résistance en compression simple à 60 jours.

En général, la tenue à l'immersion est jugée satisfaisante si :

- $R_{ci} / R_c > 0,80$ avec un sol de VBs ≤ 0,5
- $R_{ci} / R_c > 0,60$ avec un sol de VBs ≥ 0,5

II.1.4 Liants commerciaux et état du marché

La norme NF P 15-108 établit dans son dernier chapitre la désignation normalisée ainsi que les critères de conformité. Elle définit alors le marquage NF 393 des Liants Hydrauliques Routiers qui est constitué:

- des lettres HRB (Hydraulic Road Binder),
- d'un nombre indiquant sa classe de résistance,
- de la notation PR, s'il s'agit d'un liant à prise rapide,
- des symboles correspondant aux principaux constituants et leurs proportions (cf paragraphe I.1.2).

Les principaux fournisseurs de LHR en France sont les cimentiers. En effet, historiquement, les premiers traitements de sol étaient réalisés avec du ciment, et même aujourd'hui la majorité des LHR contiennent du clinker comme constituant principal. Tous les cimentiers français produisent une gamme de LHR, seulement quelques-uns sont conformes à la norme NF P 15-108 et, en 2010, six étaient certifiés NF 393 mais d'autres restent en attente. Le Tableau I- 4 récapitule les principaux LHR commercialisés en France.

Depuis les années 80 la consommation de LHR a augmenté progressivement pour atteindre 1,7 millions de tonnes en France en 2007 [TI-C921, 2009]. Dans l'ensemble, le marché français est approvisionné régionalement et la variété des liants proposés répond à l'ensemble des problématiques de terrain. Néanmoins, ponctuellement, les grands chantiers routiers sont mal approvisionnés en LHR car souvent le clinker est utilisé prioritairement pour la fabrication des ciments.

Le développement de LHR sans clinker permettrait de diversifier les sources d'approvisionnement et par la même de limiter la dépendance à la production de LHR traditionnels.

Tableau I- 4 : Principaux LHR commercialisés en France

	Liant	Certification		Utilisation
		NF P 15-108	NF 393	
Lafarge	Rolac 425 HRB 30	oui	non	Traitement de sols, de sables, de graves, retraitement de chaussée et de béton compacté routier.
	Rolac 645 HRB 30	oui	non	Idem que pour Rolac 425 HRB 30 (sauf pour le béton compacté routier)
	Rolac 645	non	non	Idem au Rolac 645 HRB 30
	Rolac PI HRB 30 PR	oui	non	Remblais, terrassements, plateformes et pistes. Utilisables pour d'importantes teneurs en eau.
	Rolac PI	non	non	Idem au Rolac PI HRB 30 PR.
Vicat	LV-T	oui	non	Traitement de sol en place pour couches de base, de fondation et de forme.
	LV-SF	oui	non	Pour les sols fins en place associés à un prétraitement à la chaux.
Holcim	Roc As HRB 30	oui	oui	Graves et sables en centrale, sols en place; terrassements, assises de chaussée, chaussées en place (si sols argileux à associer avec un prétraitement à la chaux).
	Roc ASH	oui	non	Associé à un traitement à la chaux, convient aux limons siliceux et argileux.
	Roc FA	oui	oui	Sols en place, terrassement et assises de chaussée, traitement de graves et de sables en centrale.
	Roc LG HRB 20	oui	non	Spécifique aux techniques de traitement en centrale des sables et des graves.
	Roc SC HRB 30	oui	non	Pour le traitement des craies, des calcaires et des matériaux à caractère basique.
	Roc SI	oui	non	Conçu pour traiter les matériaux siliceux.
	Roc Sol HRB 30	oui	non	Utilisation en terrassement (brevet n°9507824); spécialement pour les sols, les sables et les graves argileuses, ne nécessitant pas de prétraitement à la chaux.
	Roc TR	non	non	Terrassements et remblais, à associer à de la chaux. utilisable pour des sols et des graves humides, argileux ou crayeux.
Calcina	"Ligex 2R": HRB 30 S82, CL6, V6, K6	oui	non	Convient au traitement en centrale (long délai de maniabilité) des graves et des sables. Utilisable aussi en traitement de sol, de remblais et le retraitement en place de chaussées.
	"Ligex FLP 1": HRB 30 S67, K21, VL12	oui	oui	Adapté au traitement de graves, de sables, de sols et de remblais.
	Ligex 16 EPR HRB 30	oui	non	Adapté au traitement de sols, de remblais et de retraitement de chaussée (émission de poussières réduite).
	"Ligex 111 ou 103" : HRB 30 K75 L22	oui	oui	Teneur importante en clinker, adapté au traitement de sables et graves en centrale pour traitements des remblais, couches de forme et retraitements de chaussées.
	"Ligex SP6": HRB 30, K55, V45	oui	non	Traitement de graves et de sables pour couches d'assise, de sols pour remblais, couches de forme et retraitement de chaussée.

II.2 Les pouzzolanes

Le nom commun de pouzzolane vient de la ville portuaire de Pouzzoles près du Vésuve où historiquement on attribue la première exploitation « industrielle » des cendres volcaniques en tant que matériaux hydrauliques en présence de chaux. La découverte de ce type de matériau aux propriétés remarquables dans d'autres reliefs européens comme en Allemagne dans la région d'Eifel ou encore en France dans le Massif Central a permis d'étendre l'utilisation de ce nom propre à l'ensemble des pyroclastes ayant la capacité de faire prise en présence de chaux.

Les constructions utilisant des mortiers à base de pouzzolane et chaux datant de l'époque antique et encore en état de nos jours démontrent les propriétés pérennes de ce type de matériau en génie civil :

- réservoir d'eau de la ville de Caminos (-700 à 600 avant JC),
- Panthéon à Rome (mortier de pouzzolane/chaux pour les murs épais de 7 m, et grand dôme coulé avec du béton pouzzolanique) (2^{ème} siècle après JC),
- le pont du Gard (1^{er} siècle après JC).

Les pouzzolanes ont été pendant des siècles un matériau privilégié pour la construction notamment pour les édifices servant à l'alimentation en eau des villes.

Cette période de « gloire » a cessé lors de l'invention du ciment portland au XIX^{ème} siècle, produit aux qualités incomparables en termes de temps de prise et de durcissement. Toutefois, les mélanges pouzzolane/ciment présentent de telles qualités techniques mais aussi économiques [Lea's, 2004] que les ciments pouzzolaniques sont de nos jours produits industriellement et que l'introduction de pouzzolane dans les ciments fait l'objet des normes NF EN 197-1 et ASTM-C-618.

La capacité d'un matériau à faire prise en présence de chaux est depuis définie comme étant une propriété pouzzolanique.

De nos jours, le terme pouzzolane est étendu à tous les matériaux inorganiques, naturels ou artificiels qui ont des propriétés pouzzolaniques. L'ensemble de ces matériaux a fait l'objet d'une classification présentée sur la Figure I- 2 lors du 6^{ème} Congrès International de la Chimie des Ciments en 1974 [Lea's, 2004]. Il est important de préciser que dans notre étude et dans les paragraphes qui suivent nous ne traiterons plus que des pouzzolanes naturelles.

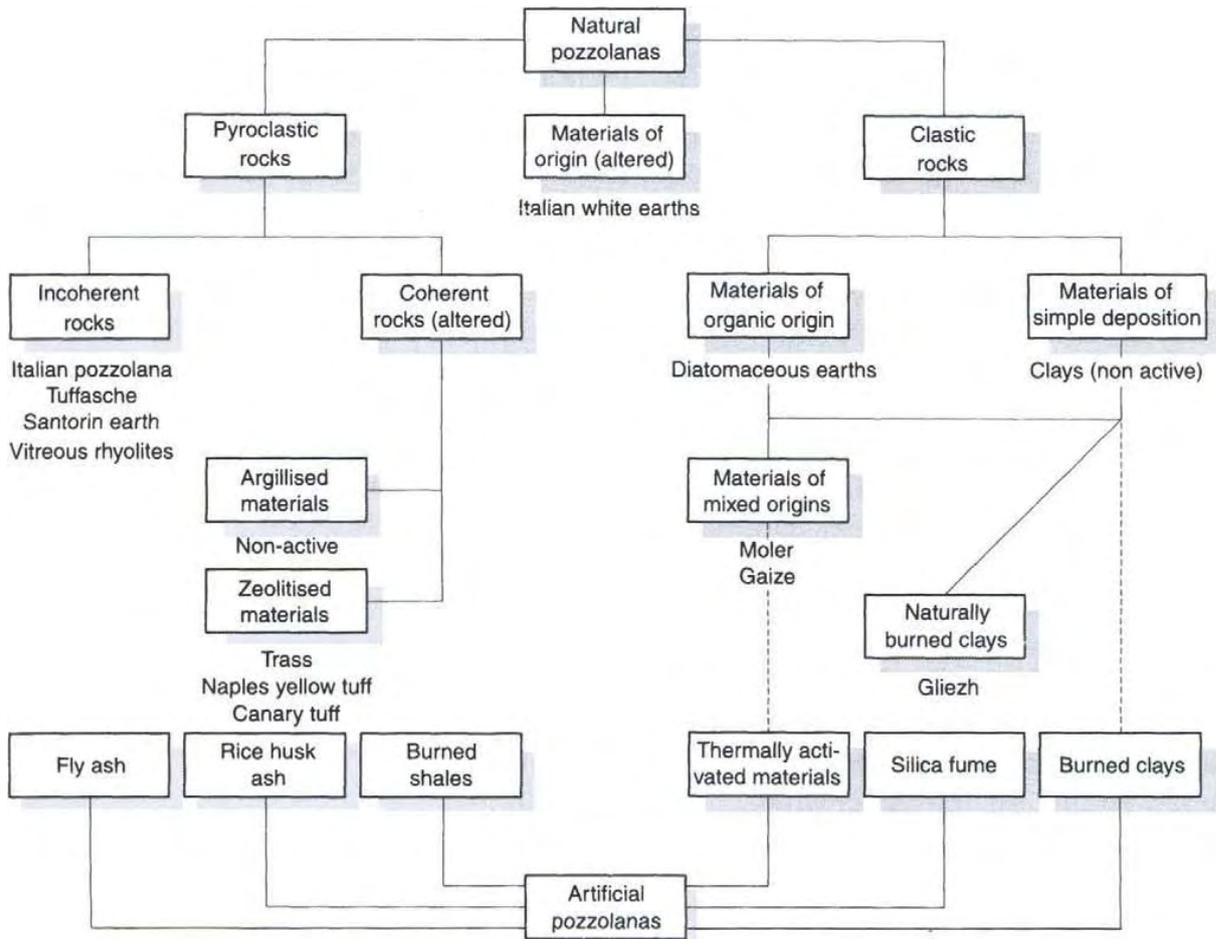


Figure I- 2 : Classification des pouzzolanes présentée lors du 6^{ème} congrès international sur la chimie du ciment de Moscou en 1974 [Lea's, 2003]

II.2.1 Origine et disponibilité

Les pouzzolanes naturelles sont des roches constituées par des projections volcaniques (pyroclastites) possédant une texture scoriacée et alvéolaire. Leur formation peut résulter de l'expansion rapide d'un magma en surface accompagnée d'un dégazage ou d'une interaction entre le magma et de l'eau (lac, glace ou eau de mer). On les distingue des basaltes qui ont un aspect massif alors que les matériaux pouzzolaniques sont poreux, leur refroidissement rapide (assimilé à une trempe) provoque la présence d'une phase amorphe.

En France, nous en trouvons associées aux volcans constituant la chaîne du Massif Central. Les sites d'exploitation sont classés ICPE (Installations Classées pour la Protection de l'Environnement) et sont régis par des arrêtés préfectoraux spécifiques à chaque département qui limitent leur exploitation en fonction de leur incidence sur l'environnement (impact visuel et sonore, poussières, circulation et réhabilitation).

Les schémas départementaux des carrières ont leurs procédures définies par le décret n° 94-603 du 11 juillet 1994 de la loi du 04 janvier 1993. Dans le Puy de Dôme (63) [Schéma départemental 63, 2008-2017] qui compte un tiers de la quinzaine d'exploitations de pouzzolanes françaises, toute nouvelle demande d'exploitation de carrière sera rejetée sauf si cela permet de réhabiliter un site dégradé ou si l'utilisation à des fins industrielles est à forte valeur ajoutée. En 2008, la production totale française de pouzzolanes est de 542 600 tonnes [UNICEM, 2008].

La politique de préservation des espaces et des ressources naturelles en France rend donc ce matériau peu disponible. Néanmoins, dans le monde, on trouve de nombreuses chaînes volcaniques auxquelles sont majoritairement associées des gisements de pouzzolanes. Leurs utilisations en génie civil économiquement, écologiquement et géotechniquement avantageuses en font un matériau d'avenir. Ainsi, de plus en plus de pays cherchent à exploiter leurs ressources : Bolivie, Algérie, Guatemala... [Kaid, 2010] [Verastegui, 1986] [Quinones, 1993].

II.2.2 Caractéristiques

Alors que le basalte se présente sous forme d'une roche compacte, les pouzzolanes se présentent sous forme de granulats à structure alvéolaire et scoriacée dont la couleur varie du rouge brique au noir (exceptionnellement jaunâtre ou gris).

Ces matériaux sont en général très proches minéralogiquement du basalte auquel ils sont associés. La principale différence minéralogique est la présence d'une phase vitreuse dans la pouzzolane alors que les basaltes sont mieux cristallisés. Cette phase vitreuse peut être expliquée par des modes de refroidissements différents (lent pour les basaltes et brutal pour les pouzzolanes).

De multiples modes de classement ont été définis en fonction de leurs faciès, de leurs compositions minéralogiques, ou chimiques, ou encore de leur genèse.

Le Tableau I- 5 qui suit présente les compositions chimiques mesurées sur une vingtaine de pouzzolanes (la catégorie des pouzzolanes cohésives ou tufs désignent les gisements de roches consolidées en oppositions aux gisements dits incohérents) extraient de la 4^{ème} édition du Lea's.

Tableau I- 5 : Compositions Chimiques (%) de quelques pouzzolanes [Lea's, 2004]

Pouzzolane	Pays	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	LOI	
incohérentes	Bacoli	Italie	53,1	17,9	4,3	9,1	1,2	3,1	7,6	0,65	3,1
	Barile	Italie	44,1	19,2	9,8	12,3	6,7	1,6	1,1	tr	4,4
	Salone	Italie	46,8	18,4	10,3	8,5	4,8	1,0	6,4	tr,	3,8
	Vizzini	Italie	50,5	16,8	11,6	4,9	5,2	0,9	0,2	0,15	9,7
	Volvic	France	54,3	16,8				4,5	2,6		
	Terre de Santorin	Grèce	65,1	14,5	5,5	3,0	1,1				3,5
	Rhine	Allemagne	58,9	19,5	2,9	2,5	1,3	6,1	4,5		2,2
	Rhyolite	USA	65,7	15,9	2,5	3,4	1,3	5,0	1,9		3,4
	Furue shirasu	Japon	69,3	14,6	1,0	2,6		3,0	2,4		1,9
	Higashi Matsuyama	Japon	71,8	11,5	1,1	1,1	0,5	1,5	2,6		6,5
compactes (tufs)	Rhine trass	Allemagne	52,1	18,3	5,81	4,94	1,2	1,48	5,06		11
	Bavaria trass	Allemagne	62,5	16,5	4,41	3,39	0,94	1,91	2,06		7
	Selyp trass	Hongrie	55,7	15,2	6,43	2,83	1,01			0,26	16
	Ratka trass	Hongrie	73	12,3	2,71	2,76	0,41			0,1	6
	Yellow tuff	Italie	54,7	17,7	3,82	3,66	0,95	3,43	6,38		9
	Dacite tuff	Roumanie	67,7	11,3	2,66	3,73	1,64			0,18	7
	Gujarat tuff	Inde	40,9	12	14	14,6	1,45				12
	Trass K	Bulgarie	71,6	10	4,01	1,93	1,22			3,05	
	Zeolite	Japon	71,7	11,8	0,81	0,88	0,52	1,8	3,44	0,34	9
	Zeolite	Japon	71,1	11,8	2,57	2,07	0,15	1,66	1,33	0,27	10

Le Tableau I- 5 montre que la composition chimique des pouzzolanes volcaniques incohérentes varie dans de larges proportions ; la silice et l'alumine sont toutefois les constituants majoritaires. La teneur en alcalins peut être élevée avec des teneurs supérieures à 10 % dans les pouzzolanes de Bacoli, de Naples et du Rhin. Les pertes au feu sont plus importantes pour les tufs volcaniques avec une moyenne proche de 10 % comme celles des pouzzolanes dites incohérentes.

II.2.3 Réactivité

L'activité pouzzolanique englobe les réactions qui se produisent entre les pouzzolanes broyées, la chaux et l'eau.

Avant d'être remplacés par les mélanges pouzzolanes-clinker au XIX^{ème} siècle, les ciments pouzzolane-chaux étaient l'un des matériaux de construction les plus utilisés. Ils ont pour particularité d'avoir des temps de prise et de développement de résistance longs mais aussi de résister aux attaques d'eau agressives comme l'eau de mer. Suivant le type d'application, la lenteur des réactions peut être considérée comme un inconvénient ou un avantage. La manière la plus simple de qualifier la pouzzolanicité d'un matériau est d'évaluer la diminution en chaux libre du système mais aussi la cinétique de la réaction. De manière générale, les paramètres influençant les réactions pouzzolaniques [Lea's, 2004] sont la nature des phases actives et leurs proportions

- la teneur en SiO_2 ,
- le rapport chaux/pouzzolane dans le mélange,
- la durée de cure,
- la finesse de la pouzzolane,
- le rapport E/C du mélange,
- la température.

En 1960, lors du 4^{ème} Congrès International sur la Chimie des Ciments à Washington, Malquori Giovanni [Malquori, 1960] a présenté un récapitulatif des produits d'hydratation au sein de mélanges pouzzolane/chaux :

- le gel de silicate de calcium hydraté (CSH),
- l'aluminate tétracalcique hydraté hexagonal C_4AH_{13} ,
- la gehlenite hydratée C_2ASH ,
- l'ettringite $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$. et le monosulfoaluminate $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$.

De nombreuses études ont été effectuées pour chercher à optimiser l'activation des pouzzolanes naturelles dans la majorité des pays disposant de ce matériau avec de multiples méthodes [Shi, 2001] :

- la calcination,
- le traitement à l'acide,
- l'addition d'alcalins dans le ciment contenant de la pouzzolane,
- l'augmentation de la température de cure (préfabrication),
- le broyage prolongé.

Les trois premières méthodes sont trop coûteuses pour un moindre gain de performances. Les solutions les plus rentables sont l'augmentation de la finesse de broyage et l'élévation de la température lors de la cure des pâtes chaux-pouzzolane limitée à la préfabrication d'éléments de construction.

D'autres études ont permis de mettre en évidence que l'utilisation de quelques pourcents d'activateur chimique (Na_2SO_4 , CaCl_2 , NaCl) au sein d'un mélange de pouzzolane et de chaux permet d'augmenter la cinétique d'hydratation lors des réactions pouzzolaniques [Day, 1994][Shi, 1999].

II.2.4 Utilisations

La Figure I- 2 montre la répartition de l'utilisation des 282 238 tonnes de pouzzolanes extraites en 2005 dans le département du Puy de Dôme [Schéma Départemental des Carrières du Puy de Dôme 2008-2017, 2007]. On voit que l'essentiel (87 %) des pouzzolanes extraites est utilisé dans les travaux publics qui regroupent les domaines des bétons et de viabilité (routes et entretien des réseaux électriques, télécommunication, canalisation d'eau, assainissement). En 2008, la production totale française de pouzzolane était de 542 600 tonnes [UNICEM, 2008].

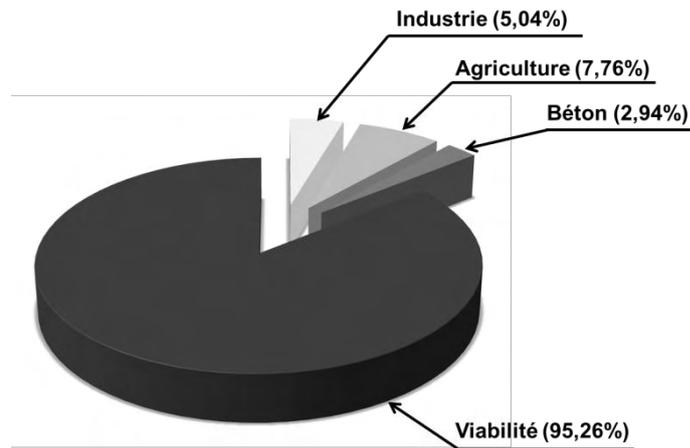


Figure I- 3 : Répartition de la production de pouzzolane dans le puy de Dôme en 2005 [schéma départemental des carrières du Puy de Dôme 2008-2017, 2007].

Les pouzzolanes trouvent des applications dans des domaines variés :

- dans l'agriculture et le jardinage pour ses propriétés drainantes,
- pour des terrains de sport (hippodrome, piste d'athlétisme...),
- en matériaux de construction car elles présentent d'excellentes qualités d'isolation thermique et phonique,
- en sablage hivernal pour l'entretien des routes, ce type de traitement est efficace et ne crée pas de dommage pour l'environnement,
- en génie civil : les applications sont nombreuses. En plus d'être un composant normalisé des ciments et des bétons, elles présentent toutes les caractéristiques pour être utilisées en tant que granulats pour bétons légers.

Par rapport à l'utilisation d'un ciment portland classique, les ciments pouzzolaniques dans les bétons augmentent le temps de prise, diminuent les performances mécaniques à court terme mais permettent des gains notables en terme de durabilité. En effet, l'addition de pouzzolanes à du clinker diminue la chaleur d'hydratation qui, quand elle est trop importante, provoque une fissuration précoce des ouvrages. De plus, les mortiers et les bétons qui contiennent des pouzzolanes présentent aussi de meilleures résistances aux attaques sulfatiques et à l'expansion alcali-silice [Bastide & Pliskin, 1992].

II.3 Les Cendres Volantes de Papeterie

II.3.1 Origine et disponibilité

Le développement de ce type de sous-produit est une conséquence de la prise de conscience des industriels du papier et du carton de la nécessité de préserver les ressources forestières et de limiter la mise en décharge des divers produits issus de la fabrication et du recyclage du papier. En 1992, la France a signé un engagement en faveur de la gestion durable des forêts à la Conférence des Nations-Unies sur l'environnement et le développement à Rio avec 170 autres pays. En accord avec ce principe, le recyclage du papier s'est développé ayant pour conséquence la production de nouveaux déchets (boues de traitement de la pâte à papier et boues de désencrage). Les industriels du papier ont alors eu l'idée d'utiliser ces différents résidus aux forts pouvoirs calorifiques comme combustible pour leur chaudière, fournissant ainsi en eau chaude et en électricité (chaudière de cogénération) souvent bien plus que la papeterie elle-même.

De nos jours, en France, l'industrie papetière utilise, comme matière première, 40 % de bois et 60 % de papier et de carton recyclés (en moyenne). Dans le bois, 70 % provient directement de la forêt et les 30 % restant peuvent venir des chutes de l'activité de scierie ou encore du recyclage de palettes de transport. En termes de pourcentage de retraitement, la France se situe en 6^{ème} position au niveau Européen avec 60 % de papier et de carton recyclés. Si on prend en compte le tonnage de produits recyclés, la France se situe alors en 2^{ème} position derrière l'Allemagne. Les papetiers français doivent importer une partie du papier pour couvrir leur consommation.

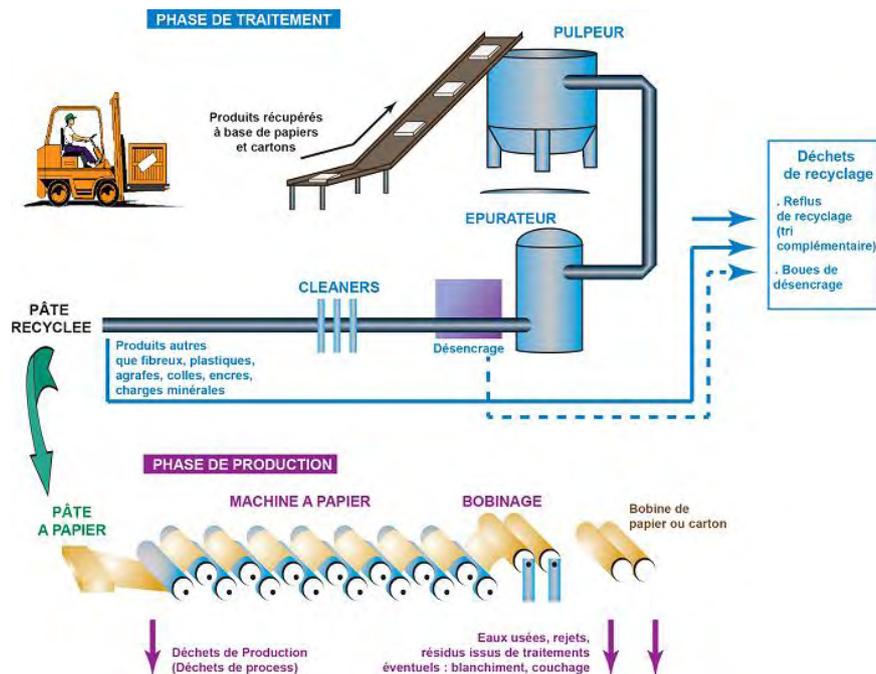
La fabrication et le recyclage des papiers et de cartons entraînent différents types de sous-produits suivant le type de technologie utilisée [ADEME, 2002] :

- Les boues de papeterie primaires issues du premier traitement des eaux des fabriques de pâte de papier concentrent près de 95 % de la matière solide en suspension (par gravité dans des décanteurs, par flottation en cellule ou encore par filtration).
- Les boues de papeterie secondaires sont issues de la dégradation des effluents par traitement biologique, l'utilisation de micro-organismes permet de traiter les éléments dissous. Ces boues sont souvent mélangées avec des boues de station d'épuration et des boues primaires.
- Les boues de désencrage : l'étape ultime du processus de recyclage du papier qui est la séparation de l'encre des fibres s'effectue par flottation. Le traitement des mousses

de surface aboutit aux boues de désencrage qui contiennent des encres, des charges minérales (kaolin, talc, carbonate de calcium..) ainsi que des résidus de fibres de cellulose.

Ces boues de papeterie ne sont pas des déchets dangereux. Les papetiers essayent de les réintégrer dans la filière de fabrication mais elles sont souvent mises en décharge alors qu'elles présentent un intérêt agronomique en raison de la teneur en matière organique et/ou minérale et énergétique (elles ont cependant une siccité comprise entre 20 et 50 %).

La Figure I- 4 illustre les principales étapes du recyclage du papier.



3 étapes dans le recyclage :

- pulpage et défilage : le brassage dans de l'eau des papiers et cartons usagés permet de casser les liaisons entre les fibres de cellulose.
- épuraton : cette étape permet de séparer les fibres des produits associés (colles, vernis, agrafes).
- désencrage : étape importante pour la réutilisation des journaux et magazines.

Figure I- 4: Les étapes du recyclage du papier [Revipap, 2005]

En 2006, Mahmood et Elliott [Mahmood, 2006] ont fait un inventaire des solutions permettant de diminuer le volume des boues de papeterie produites et ainsi d'en limiter la mise en décharge. De nombreuses alternatives sont proposées : amélioration du rendement du processus de recyclage, oxydation chimique, digestion microbienne,... Elles nécessitent souvent de lourds investissements en termes de matériels et d'énergie sans forcément apporter d'importants gains de rendement. La solution la plus utilisée est la combustion des boues.

Un examen récent a été publié sur la gestion des déchets de la production de papier dans l'Union Européenne [Monte, 2009]. Cette étude a inventorié 11 millions de tonnes de déchets produits chaque année par l'industrie papetière en Europe dont 70 % proviennent de la production de papier recyclé désencré. L'industrie papetière française produit chaque année : 930 000 tonnes de déchets de recyclage (boues de désencrage et refus de recyclage), 720 000 tonnes de boues de station d'épuration auxquelles s'ajoutent des déchets et sous-produits sortant ou non des sites estimés à plus de 275 000 tonnes (écorces, sciures et déchets de parcs à bois).

Les filières de valorisation des boues sont diverses [ADEME, 2001] :

- recyclage dans le processus en fonction de leurs caractéristiques,
- valorisation en agriculture : épandages agricoles du fait de la teneur importante en carbonate de calcium,
- utilisation en briqueterie,
- hydrolyse pour obtenir de l'éthanol,
- valorisation énergétique.

Concernant la valorisation énergétique, le pouvoir calorifique des boues est exploité pour alimenter des chaudières afin de produire de la vapeur d'eau et/ou de l'électricité après avoir été préalablement déshydratées (centrifugeuses, presse à vis, presses à bande,...).

Ce type de procédé doit répondre en Europe à la directive 2000/76/CE sur l'incinération des déchets, qui exige que l'incinération s'effectue à une température d'au moins 850°C au minimum pendant 2 secondes. Si des déchets dangereux ayant une teneur de plus de 1 % de substances organiques halogénées (exprimée en chlore) sont incinérés, la température doit être amenée à 1100°C pendant 3 secondes. Cette directive limite les émissions atmosphériques de métaux lourds, de dioxines et de furanes, de monoxyde de carbone (CO), de poussières, du carbone organique total (COT), de l'hydrogène chlorure (HCl), du fluorure d'hydrogène (HF), du dioxyde de soufre (SO₂), de dioxyde d'azote (NO₂) et de monoxyde d'azote (NO). A titre d'exemple, la valeur limite journalière d'émission pour le total des concentrations de dioxines et de furanes est de 0,1 ng/m³, et celle du CO est de 50 mg/m³.

Des études ont cherché à classer les boues et les cendres obtenues par leur incinération afin de connaître leur potentiel de réutilisation dans l'industrie du papier. Par exemple, en 2004, Koshikawa et Isogai [Koshikawa, 2004] ont collecté une quarantaine d'échantillons de

boues représentatives sur sept sites de production japonais. Ils ont calciné les deux boues aux caractéristiques extrêmes en termes de blancheur et de teneur en éléments solubles entre 300°C et 1000°C afin de comprendre les transformations minéralogiques intervenant lors d'une combustion sur un lit fluidisé (les températures y varient entre 600 et 900°C). Ils ont conclu que les boues pouvaient être réutilisées dans la fabrication du papier, mais que leur calcination à 800°C était favorable en termes de blancheur (même si la morphologie des particules obtenues pouvait nécessiter une préparation comme un broyage). En Europe, Ochoa de Alda [Ochoa de Alda, 2008] a étudié une vingtaine d'échantillons de boues de papeterie de recyclage de papier et de carton. Il a estimé que plus de la moitié avait des caractéristiques (résistance à l'allongement, rigidité, opacité, blancheur et porosité) suffisantes pour être réintégrées au processus de fabrication du papier. Il les a alors classées en 3 catégories en fonction du traitement (nettoyage, blanchissage) qu'elles nécessitent pour être utilisées comme filler de l'industrie du papier et de la catégorie de papier qui peut être obtenue.

II.3.2 Caractéristiques

Les caractéristiques des cendres de papeterie dépendent du type de boues et des autres matériaux (comme les résidus de scierie et de retraitement des palettes de bois) qui approvisionnent les chaudières ainsi que du mode de fonctionnement de ces dernières. Il faut noter qu'en général les chaudières produisant les "cendres de papeterie" sont alimentées en proportions variables avec d'autres "déchets" comme des boues de station d'épuration ou des déchets primaires de papeterie (sciure et copeaux de bois, boues de station d'épuration de l'usine,...). L'ensemble des différences dans le processus de recyclage, d'alimentation des chaudières (variétés des entrants) et de calcination entraînent des différences dans les caractéristiques des cendres obtenues. A part dans le cas des cendres produites en laboratoire, peu de données sont disponibles concernant les entrants dans les chaudières et leurs proportions.

Dans les paragraphes qui suivent deux cendres de papeterie européennes seront décrites :

- des cendres provenant de la combustion en laboratoire de boue de désencrage espagnole (et non pas de production courante) [Frias, 2008 ; Vegas , 2009],
- des cendres de papier journal d'Aylesford qui est au Royaume-Uni la principale usine de recyclage de papier pour la production de papier journal [Bai, 2003 ; Mozaffari, 2006 ; Mozaffari, 2009].

II.3.2.1 Caractéristiques physiques

Les cendres étudiées sont très hétérogènes : elles peuvent présenter des formes arrondies aux surfaces irrégulières ou former des plaquettes et elles ont généralement de large distribution granulométrique (de 1 à 300 μm) [Bai, 2003][Koshikawa, 2004][Garcia, 2008] [Mozaffari, 2009].

Mozaffari et al. [Mozaffari, 2009] ont observé que les particules de CVP étaient poreuses et semblaient être agglomérées. Cette agglomération de grains pourrait être la conséquence du processus d'incinération. Lors de l'utilisation de ces cendres au sein d'une matrice cimentaire, la porosité importante des CVP pourrait poser des problèmes de maniabilité. En effet, l'eau sera absorbée par la grande porosité ouverte de la cendre et ne sera plus disponible dans la matrice. Cette grande consommation d'eau pourra être compensée par l'utilisation d'un plastifiant ou par addition d'eau.

Il existe peu de données dans la bibliographie sur la masse volumique, la surface spécifique ou la granularité des cendres de papeterie. Seulement deux données de surface spécifique ont été trouvées dans la littérature : Bai et al. indiquent une surface spécifique Blaine de 4100 cm^2/g [Bai, 2003] et Banfill et Frias donnent une mesure faite par la technique BET de 8700 cm^2/g [Banfill, 2007]. Seuls Bai et al. précisent la densité de leur CVP qui est de 2 520 kg/m^3 [Bai, 2003].

II.3.2.2 Caractéristiques chimiques

Les compositions chimiques des cendres résultent des compositions des charges minérales (kaolin, carbonate de calcium naturel ou précipité, dioxyde de titane, talc, silice colloïdale) utilisées comme pigment dans le papier et les encres mais aussi des agents coagulants utilisés lors de l'étape de désencrage des boues de recyclage.

Le Tableau I- 6 qui suit récapitule les compositions chimiques concernant des cendres produites au Royaume-Uni [Bai, 2003 ; Mozaffari, 2006 ; Mozaffari, 2009] et en Espagne [Frias, 2008 ; Vegas, 2009]. Les cendres espagnoles étudiées par Frias et Vegas sont issues d'essais de laboratoire et non pas de production courante car ils cherchent à comprendre leurs modes de formation et ainsi envisager de modifier le processus de combustion en vue de leur réutilisation.

Tableau I- 6 : Composition chimique de cendres de papeterie

Oxydes (%)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	MnO	SO ₃	LOI
Bai, 2003												
Mozaffari, 2006	43,5	25,7	18,9	5,2	0,9	1,3	0,7	0,5	1,6	0,04	1,1	1,2
Mozaffari, 2009												
Frias, 2008 (700°C, 2h)	40,2	22,3	14,6	2,4	0,6	0,4	0,3	0,2	0,1		0,3	18,5
Vegas, 2009 (650°C, 2h)	36,5	21,6	14,4	2,4	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1		0,3	23,2
Vegas, 2009	31,4	30,2	18,0	2,7	0,7	0,3	0,4		0,2		0,3	15

Les cendres de papeterie sont essentiellement composées de calcium, de silicium et d'aluminium : à eux trois, ils représentent entre 70 et 90 % des matériaux. Les concentrations en autres éléments majeurs sont faibles (moins de 2 %) sauf pour le MgO qui peut atteindre une teneur de 5 %. Les teneurs en sulfates (SO₃) sont inférieures à 1 % sauf pour les cendres étudiées par Bai et Mozaffari et al. (1,1 %). Les valeurs élevées (entre 14,5 et 23,5 %) de la perte au feu traduisent la décarbonatation de la calcite présente mais aussi la combustion de composés organiques imbrulés contenus initialement dans les boues de papeterie (notamment la cellulose). La faible valeur (1,2 %) proposée par Bai et al. et Mozaffari et al. (qui ont travaillé sur les mêmes cendres) est certainement due à la température utilisée pour l'essai. En effet, les auteurs n'ont pas précisé cette température et il est possible que la perte au feu ait été mesurée à une température de 550°C (comme c'est parfois le cas). Dans ce cas, la température n'est pas assez importante pour provoquer la décarbonatation de la calcite, la perte de masse ne résulte alors que de la combustion des matières organiques imbrulées.

II.3.2.3 Caractéristiques minéralogiques

Suivant la provenance des cendres énumérées dans le Tableau I- 6, deux familles minéralogiques apparaissent.

- Les cendres qui présentent du métakaolin, des phyllosilicates, du quartz, du talc et de la calcite (études espagnoles [Vigil de la villa, 2007 ; Frías, 2008] plus celle de Pera et Amrouz [Pera, 1998]) : Pera et Amrouz ont les premiers montré que la calcination des boues de désencrage entre 700°C et 750°C pendant deux heures en laboratoire produit un métakaolin

très réactif [Pera, 1998]. Ces résultats ont été confirmés par les nombreux ouvrages de Vigil de la villa et de Frias [Vigil de la villa, 2007 - Frías, 2008]. La présence de métakaolin dans ces cendres présente un intérêt dans l'industrie cimentaire car elle confère aux cendres un fort potentiel pouzzolanique.

- Les cendres contenant environ 5 % de chaux libre, du carbonate de calcium, une phase amorphe et des minéraux hydrauliques (α' -C2S et bredigite) ainsi que des éléments inertes (gehlenite, anorthite et quartz) comme dans l'échantillon anglais étudié par Bai et Mozaffari. Ces cendres peuvent être utilisées au sein de matrice cimentaire car la chaux vive et les silicates de calcium qu'elles contiennent sont des minéraux hydrauliques. Lors d'étude en laboratoire Koshikawa et Isogai ont essayé de comprendre les modifications que subissent les boues de désencrage lors de leur incinération [Koshikawa, 2004]. Ils ont obtenu le même type de minéralogie que les cendres anglaises lors de la combustion d'une heure à 1000°C. A 800°C, le minéral majoritaire dans la cendre était le talc.

II.3.3 Réactivité

Les cendres de papeterie sont intéressantes pour entrer dans la composition des ciments car elles peuvent présenter deux types de réactivité en fonction de leur minéralogie : pouzzolanique ou hydraulique.

Les cendres obtenues lors de la combustion en laboratoire pendant 2h à 700°C de boue de désencrage contiennent du métakaolin [Pera et Amrouz, 1998]. Ces cendres sont très réactives en présence de chaux (propriétés pouzzolaniques). Vigil de la villa [Vigil de la villa, 2007] ont étudié ces boues de papeterie calcinées et ont déterminé un indice d'activité à 7 jours sur des mortiers contenant 10 % de cette addition pouzzolanique favorable à l'utilisation de ces cendres comme addition cimentaire. D'autres paramètres ont été étudiés tels que l'influence d'un ajout de CVP sur la rhéologie et la réactivité par calorimétrie des pâtes cimentaires. Banfill a montré que du fait de sa finesse, l'ajout de CVP (700°C 2h) jusqu'à 10 % augmente le seuil de cisaillement ainsi que la chaleur d'hydratation [Banfill, 2007].

De plus, Vegas et al. ont observé que même si les résistances en compression sont plus faibles de 25 % pour les mortiers contenant 20 % de CVP (650°C 2h), ils résistent plus longtemps aux cycles gel-dégel (jusqu'à 100 cycles contre 44 pour le mortier de référence) [Vegas, 2009].

Les cendres proches de celles provenant d'Aylesford Newsprint Ltd en Angleterre composées de minéraux inertes, de chaux vive et des silicates de calcium ont des propriétés hydrauliques. Mozzafari et al. ont présenté une étude sur l'activation du laitier de haut fourneau granulé (GGBFS) par la cendre de papeterie [Bai, 2003]. Les gains de résistance mécanique obtenus sur pâte et béton étaient encourageants avec des prises et des durcissements importants ainsi qu'une augmentation des résistances mécaniques en compression jusqu'à 90 jours. Ils ont toutefois tenu à tempérer leurs résultats ; en effet, bien que la cendre ait une certaine réactivité (prise et durcissement), deux problèmes se posent: une demande en eau relativement élevée en raison de sa nature poreuse et la présence de près de 5 % de chaux libre qui peut entraîner des gonflements aux jeunes âges. Ils ont aussi montré que l'apport de la cendre sur la résistance mécanique des mélanges peut être amélioré par un broyage humide de la cendre.

II.3.4 Utilisations

L'industrie papetière cherche en premier lieu à réutiliser les CVP dans le processus de fabrication du papier comme charge minérale.

Une autre utilisation courante des CVP est l'amendement calcique dans l'agriculture. En effet, les teneurs importantes des CVP en carbonate de calcium et en potasse sont utiles pour améliorer les qualités des sols agricoles. Par exemple, depuis 2001, l'usine de pâte à papier Rey à Saillat en Haute-Vienne (certifiée ISO 14001, ISO 9001/2000) a réduit de 60 % sa quantité de déchets produits en donnant 9 000 tonnes de cendres aux agriculteurs locaux qui les épandent sur plus de 700 hectares [IBM, 2010].

De nombreuses recherches ont été menées pour essayer de valoriser comme additions dans l'industrie cimentaire les cendres volantes de papeterie mais également les boues de papeterie (quand elles ne font pas l'objet de calcination) [Ahmadi, 2001] [Mahmood, 2006] [Mozaffari, 2006] [Monte, 2009].

III PROBLEMATIQUE

III.1 Etat des lieux

La France a connu durant l'été 2007 des problèmes sans précédent d'approvisionnement en Liant Hydraulique Routier (LHR). Compte tenu de l'évolution des marchés, il ne semble pas que cette pénurie chronique estivale puisse disparaître rapidement. Ceci est un problème crucial pour les entreprises de terrassement et de travaux routiers qui utilisent ces liants pour les traitements de sols et de graves.

La bibliographie réalisée sur les LHR a montré que ce sont des liants spéciaux différents des liants classiques type ciments. Tout d'abord, ils sont moins performants que des ciments courants à base de clinker Portland : la gamme la plus élevée est celle des LHR 30 (ce qui correspond à la gamme de résistance la plus faible des ciments courants). La conséquence directe de cette différence de performance est le coût de ce matériau : il est nettement moins important que celui d'un ciment courant. Enfin, certaines autres propriétés des ciments courants sont mal adaptées à l'usage routier ; il s'agit en particulier de leur vitesse de prise trop rapide, de leur rigidité trop élevée et, enfin, d'une fissuration souvent excessive. C'est pour l'ensemble de ces raisons qu'il est nécessaire de concevoir et de fabriquer des liants spéciaux à usage routier.

III.2 Approche « développement durable » : réduction des gaz à effets de serre et valorisation de sous-produits industriels

La synthèse bibliographique des différents LHR présents sur le marché français a montré que ces liants sont généralement obtenus avec des clinkers « dilués » par des sous-produits déjà utilisés pour fabriquer des ciments courants : cendres volantes de centrale thermique, calcaire broyé ou laitiers de hauts fourneaux (LHF). Ces LHR sont donc fabriqués de la même manière que des ciments courants, la teneur en clinker étant diminuée afin d'atteindre les exigences de résistance des LHR. La plupart de ces LHR sont donc des LHR 30 dont les caractéristiques, assez proches de celles d'un ciment classique, sont souvent inadaptées aux besoins de la route. De plus, le matériau de base reste le clinker dont la production engendre un dégagement de CO₂ très important dû à la fois à la décarbonatation du calcaire (CaCO₃) qui sert de matière première et à l'énergie nécessaire à la fabrication du clinker (1450°C) obtenue par combustion de matériaux fossiles ou de substitution. On considère que la production d'une tonne de clinker produit une tonne de CO₂ : ceci représente une quantité très élevée et ne va pas dans le sens de la décision récemment prise par les

principaux pays industrialisés de réduire leurs émissions de gaz à effet de serre (dont le principal est le CO₂).

Des études prospectives ont montré qu'il existait en France de nombreux sous-produits industriels non valorisés présentant des propriétés liantes (hydrauliques ou pouzzolaniques). Il semblerait donc opportun d'utiliser ces matériaux dans la fabrication de LHR afin d'éviter au maximum d'avoir recours à du clinker Portland. Cette démarche s'inscrit complètement dans la logique de développement durable. En effet, elle permet la valorisation et le réemploi de sous-produits industriels en évitant ainsi leur mise en décharge et en leur apportant une valeur ajoutée importante. De plus, ce réemploi permet de réduire la consommation des ressources naturelles (calcaire et argile utilisés dans le cas du clinker) et surtout de réduire de manière considérable la production de CO₂ induite par la fabrication du LHR.

III.3 Présentation des matériaux retenus pour l'étude

Une prospection a été réalisée avant le démarrage de cette thèse afin d'identifier et de sélectionner des sous-produits industriels pouvant être utilisés comme constituant principal pour la fabrication de LHR. Des recherches menées à travers la France avaient montré que de nombreux gisements de sous-produits industriels potentiellement réactifs, de caractéristiques et de tonnages variables étaient disponibles. Il s'agissait en particulier de sous-produits de papeterie, de cendres de chaudières urbaines et de sous-produits d'aciérie (LD, aciérie électrique, métallurgie secondaire) ainsi que des matériaux naturels provenant de la carrière de Saint Thibéry dont la société Eiffage Travaux Publics détient les droits de forage (basaltes et pouzzolanes).

Les quelques mois précédents le démarrage de cette thèse ont permis de choisir parmi les différents matériaux disponibles ceux qui semblaient être les plus intéressants. Les choix ont été aussi bien motivés par des raisons techniques que par des raisons économiques et de disponibilité. Finalement, deux matériaux ont été retenus pour cette étude : la pouzzolane de la carrière de Saint Thibéry (Pz) et une cendre volante de Papeterie (CVP).

La pouzzolane de Saint-Thibéry :

Le gisement des pouzzolanes de Saint Thibéry se situe sur le site des Carrières des Roches Bleues (34) aux bords de l'autoroute A9 dont la principale activité est l'exploitation de basalte (carte géologique de Pézenas et d'Agde). Ce site se répartit de part et d'autre de la D13 où

d'un côté se trouve la pouzzolane et de l'autre côté se situe le gisement de basalte (plusieurs million de tonnes) ainsi que l'unité de broyage.

Les sites d'exploitation de la Carrière des Roches Bleues (CRB) sont classés ICPE (Installations Classées pour la Protection de l'Environnement). L'exploitation du gisement de pouzzolane est régie par l'arrêté préfectorale n° 95.1-2186 datant du 25 Août 1995 et valide 25 ans [AP, 95-1-2186]. Il autorise les entreprises CRB et Europouzzolane à exploiter une carrière à ciel ouvert de pouzzolane. La superficie est fixée à 89710 m² et les volumes à extraire à 570000 m³. La production annuelle maximale est fixée à 100000 T. Cet arrêté ne concerne pas les installations telles que les bâtiments, les appareils de concassage et de criblage qui sont régies par les arrêtés préfectoraux concernant le basalte [AP, 92-1-430].

L'arrêté de l'exploitation du basalte [AP, 92-1-430] traite de la protection de l'environnement, de la prévention de la pollution des eaux et de la pollution atmosphérique. Ainsi toutes les émissions de poussières (provenant des opérations de concassage, criblage, mélange, transfert, stockage, reprise aux stocks, chargement,...) doivent subir un traitement adapté type arrosage, capote sur les convoyeurs pour éviter l'envol. La hauteur de déversement des produits est limitée à 2 m sauf impossibilité technique.

Actuellement, la pouzzolane est extraite à la pelle mécanique puis amenée par camions citernes de l'autre côté de la départementale. Elle est ensuite concassée et criblée à l'aide d'un ensemble concasseur-cribleur mobile, puis stockée en tas à l'air libre. L'exploitation ne se fait qu'en période sèche, car alors la pouzzolane est peu humide et peut être criblée. Les granulométries produites sont en millimètres 0/2, 2/6, 6/10, 10/20, 20/80. La pouzzolane est commercialisée pour l'horticulture par une société partenaire Europouzzolane. Ses quantités annuelles varient en fonction de la demande mais on estime sa consommation annuelle entre 8000 T et 15 000 T.

Ces données ont été mises à notre disposition par l'intermédiaire d'un rapport interne à la société Eiffage [Mison, 2010].

La Cendre Volante de Papeterie :

Cette cendre provient d'une papeterie équipée d'une turbine de cogénération alimentée au démarrage par du gaz naturel puis par les matériaux entrants suivants :

- des boues déshydratées provenant de la fabrication de la pâte de papier et de la station d'épuration de l'usine,
- des résidus de bois, des écorces,
- des déchets de papeterie (emballages, chutes de papiers),
- des boues de stations d'épuration municipales.

L'incinérateur transforme la vapeur produite par l'incinération de biomasse dans la chaudière en électricité verte dont une partie est utilisée pour la consommation de la papeterie et l'autre partie est mise sur le marché. Après son passage dans la turbine, la vapeur est réinjectée dans le processus de fabrication où elle sert principalement à sécher le papier.

La technologie employée par cette chaudière est celle d'un lit fluidisé bouillonnant de sable homo-métrique fonctionnant à une température minimale de 850°C. La combustion est rapide et les fumées de combustion sont dirigées vers deux traitements successifs : un laveur à sec récupère des cendres plus grossières (10 000 t/an) puis un filtre à manches collecte la part la plus importante des cendres objet de notre étude (60 000 t/an). Ces deux types de cendres sont bien séparés dans des silos.

L'échantillon de l'étude de 50 kg a été prélevé par quartage à partir d'un échantillon massif ponctuel d'environ 150 kg durant l'année 2008.

III.4 Plan de recherche et méthodologie

Lors de ce travail de recherche, il sera nécessaire de réaliser, dans un premier temps, une étude approfondie des caractéristiques des matériaux sélectionnés pour l'étude (minéralogique, physique et chimique) afin de prédire et de quantifier la réactivité de ces matériaux. Cette partie de l'étude concernera le deuxième chapitre de cette thèse : « Caractérisation des produits ». Dans ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps les procédures utilisées pour la caractérisation des matériaux. Ensuite, nous développerons les essais réalisés sur la pouzzolane naturelle et sur la cendre volante de papeterie. Enfin, nous présenterons succinctement les caractéristiques des autres matériaux utilisés durant cette étude (additions minérales et sols).

Le principe de base de cette étude est de mettre à profit la réactivité des matériaux pour fabriquer des LHR. La seconde partie du travail concernera donc l'étude et la quantification de la réactivité des matériaux testés. Ceci sera l'objet du troisième chapitre : « Etude de la réactivité des produits à la chaux et au gypse ». Ce chapitre sera constitué, dans un premier temps, de la présentation de la méthode que nous avons développée au cours de cette thèse pour quantifier la réactivité des matériaux testés à la chaux et au gypse. La suite de ce chapitre sera consacrée à la présentation des résultats obtenus sur les différents matériaux testés (pouzzolane de différentes finesses, cendre volante de papeterie, filler siliceux (utilisé comme matériau témoin)). Ce chapitre permettra d'obtenir des formulations optimisées chimiquement qui seront, en plus d'autres formulations, testées sur mortiers et éprouvettes de sols durant le quatrième chapitre : « caractérisation des LHR et application au traitement de sol ».

Dans ce quatrième et dernier chapitre, plusieurs compositions de LHR seront testées, ces compositions étant déterminées en fonction des résultats obtenus lors de la caractérisation des matériaux (chapitre II) et en fonction des tests de réactivité (chapitre III). L'efficacité des liants formulés sera quantifiée par mesure de résistances mécaniques sur deux types de matériaux. Tout d'abord, pour être en conformité avec la norme en vigueur sur les LHR, des mortiers seront testés en compression à 56 jours. De plus, afin d'être plus proches de l'utilisation réelle des LHR, des éprouvettes de sol traité par ces liants seront confectionnées. Les caractéristiques mécaniques en compression de ces éprouvettes seront suivies ainsi que leurs éventuelles expansions. Enfin, dans le cas de la cendre volante de papeterie, l'impact environnemental de l'utilisation de ce sous-produit dans les LHR formulés sera aussi évalué.

Chapitre 2: Caractérisation des "produits"

<i>I Introduction</i>	48
<i>II Procédures d'essai</i>	49
II.1 Caractérisation physique	49
II.2 Caractérisation chimique	50
II.3 Caractérisation minéralogique	52
II.4 Comportement à la lixiviation.....	53
<i>III La pouzzolane de St Thibéry</i>	55
III.1 Caractérisation physique	55
III.2 Caractérisation chimique	61
III.3 Caractérisation minéralogique	62
III.3.1 Etude qualitative par Diffraction de Rayons X.....	62
III.3.2 Observations au MEB-EDS.....	63
III.3.3 Quantification de la phase amorphe.....	65
<i>IV La cendre volante de papeterie</i>	66
IV.1 Caractérisation physique	66
IV.2 Caractérisation chimique	69
IV.3 Caractérisation minéralogique.....	72
IV.3.1 Etude qualitative par diffraction de rayons X	72
IV.3.2 Dosages spécifiques : calcite, chaux libre et aluminium métal.....	75
IV.3.3 Etude à la microsonde	77
IV.3.4 Observations au MEB-EDS	81
IV.4 Caractérisation environnementale.....	82
IV.5 Etude de variabilité	84
IV.6 Réactivité à l'eau et au gypse	89
<i>V Conclusion</i>	92

I INTRODUCTION

Lors de ce travail de thèse, nous avons cherché à valoriser deux matériaux d'origine et de nature différente comme principaux composants de liant hydraulique routier : une pouzzolane naturelle et une cendre volante de papeterie (CVP).

Ce chapitre a pour objet la caractérisation approfondie de ces deux matériaux. Avant de présenter les résultats obtenus sur la pouzzolane et la CVP, nous décrivons dans une première partie les différentes procédures utilisées pour la caractérisation chimique, physique, minéralogique et environnementale des matériaux.

Nous nous intéresserons ensuite aux caractéristiques mesurées sur chacun des deux matériaux étudiés. Alors que la pouzzolane sera caractérisée de manière « classique » avec la détermination de données physiques, chimiques et minéralogiques, la CVP fera l'objet d'une caractérisation plus large propre à son statut de sous-produit industriel. Pour cette cendre, nous aurons recours à de multiples outils de caractérisation minéralogique du fait de la complexité de ce résidu de procédé thermique et nous étudierons son impact environnemental au moyen d'un test de lixiviation. A l'issue de cette caractérisation sur un échantillon de cendre unique, nous étudierons la variabilité de production de cette cendre en comparant certaines caractéristiques sur plusieurs (treize) prélèvements effectués sur le site de production.

Enfin, pour servir de transition avec le troisième chapitre de cette thèse, nous terminerons la caractérisation de la CVP par une étude qualitative de sa réactivité à l'eau et au gypse.

II PROCEDURES D'ESSAI

II.1 Caractérisation physique

Masse volumique réelle :

La mesure de la masse volumique réelle des matériaux est obtenue en utilisant la technique de la pesée hydrostatique d'un échantillon de poudre dans un liquide non réactif de masse volumique connue. Nous avons utilisé un hydrocarbure commercialisé sous le nom de Garosol ($0,785 \text{ g/cm}^3$). Chaque mesure est la moyenne de trois essais [NF P 94-064]. Pour s'assurer que l'échantillon soit complètement saturé par le liquide, l'erlenmeyer servant à la mesure est placé dans une enceinte sous vide durant deux heures.

Surface spécifique Blaine :

La finesse des matériaux est évaluée par la mesure de la surface spécifique Blaine qui est une méthode normalisée [NF P 196-6] utilisée pour la définition de la finesse d'un ciment. Cette méthode est basée sur la détermination de la perméabilité d'un lit de poudre à l'aide de la loi de Poiseuille et de l'expression du débit de Darcy. La surface massique du matériau est déterminée en mesurant le temps mis par une quantité fixée d'air pour traverser un lit de poudre compactée (dimensions et porosité connues). Le liquide utilisé dans le perméamètre Blaine est le dibutyle phtalate et l'étalon est un ciment portland certifié par le National Institute of Standards and Technology. Cette méthode est essentiellement comparative et convient aux poudres de granularité comprise entre 1 et $100\mu\text{m}$.

Granulométrie laser :

La distribution granulométrique de nos poudres a été caractérisée à l'aide du granulomètre laser Cilas 1090 en voie sèche à différentes pressions. La technique de la granulométrie laser est adaptée aux poudres pour des dimensions comprises entre $2 \mu\text{m}$ et $500 \mu\text{m}$. Elle est basée sur le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser sur des particules assimilées à des sphères de diamètre équivalent. Le mode opératoire choisi ici est basé sur la théorie de Fraunhofer où les paramètres optiques du matériau ne sont pas pris en compte [Jillavenkatesa, 2001], [Cyr, 1999].

L'échantillonnage du matériau doit être de qualité car la mesure ne s'effectue que sur quelques grammes de matériau. Nous avons choisi de travailler à une pression de 1000 mbar afin de séparer les poudres agglomérées sous l'effet des charges électrostatiques tout en évitant la création de fines par rupture des particules à cause d'un apport trop important d'énergie.

II.2 Caractérisation chimique

Composition chimique élémentaire : majeurs et mineurs :

La composition chimique élémentaire des matériaux a été effectuée au CRPG de Nancy (Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques). Les majeurs exprimés en oxydes sont dosés par ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry) et les mineurs par ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry).

Dosages des sulfates totaux :

Les sulfates (exprimés en SO_3) sont mis en solution dans de l'acide chlorhydrique à chaud (80°C). Le dosage des anions SO_4^{2-} se fait par chromatographie ionique sur un appareil Dionex ICS 3000 avec de l'eau ultra pure comme éluant.

Perte au feu :

La perte au feu des matériaux est mesurée sur des échantillons préalablement séchés (pendant 24 à 48 h à 105°C) par calcination pendant une heure à 1000°C . Aucune précaution particulière n'est prise au niveau du four servant à la calcination (balayage d'azote par exemple). Les éléments sont donc, lors de la calcination, libres de s'oxyder.

Estimation de la teneur en matière organique (MO) :

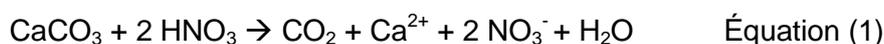
Après séchage de l'échantillon pendant 24 ou 48h à 105°C (jusqu'à stabilisation du poids), la MO est brûlée à 550°C et sa teneur est calculée grâce à l'équation suivante:

$$\text{LOI}_{550} = ((\text{DW}_{105} - \text{DW}_{550}) / \text{DW}_{105}) * 100 \quad [\text{Heiri, 1999}]$$

où LOI_{550} représente la perte de masse à 550°C (en %), DW_{105} est le poids sec de l'échantillon avant la combustion et DW_{550} est le poids de l'échantillon après chauffage à 550°C .

Dosage de la calcite :

La méthode employée est issue de la norme NF P 94-048 qui permet de déterminer le pourcentage en carbonate d'un sol, d'une roche ou d'un matériau. Au sein d'un calcimètre Bernard, l'échantillon subit une attaque à l'acide nitrique dilué à 10 %. La mesure du volume de CO_2 dégagé permet de déduire la masse de CaCO_3 dans l'échantillon et donc de calculer le pourcentage de calcaire présent dans l'échantillon, d'après l'équation suivante:



La Figure II- 1 présente la courbe étalon du dosage en calcite tracée à l'aide d'une poudre de calcite de qualité analytique et de 50 ml d'HNO₃ dilué à 10 %. Le volume de CO₂ exprimé en ordonnée a été ramené aux conditions normales de pression et de température grâce à l'équation (2):

$$V_0 = (P/1013) \times (273/ (T+273)) \times V_{CO_2} \quad \text{Équation (2)}$$

où P (hPa) et T (°C) sont respectivement la pression et la température du laboratoire et V_{CO₂} le volume de CO₂ mesuré.

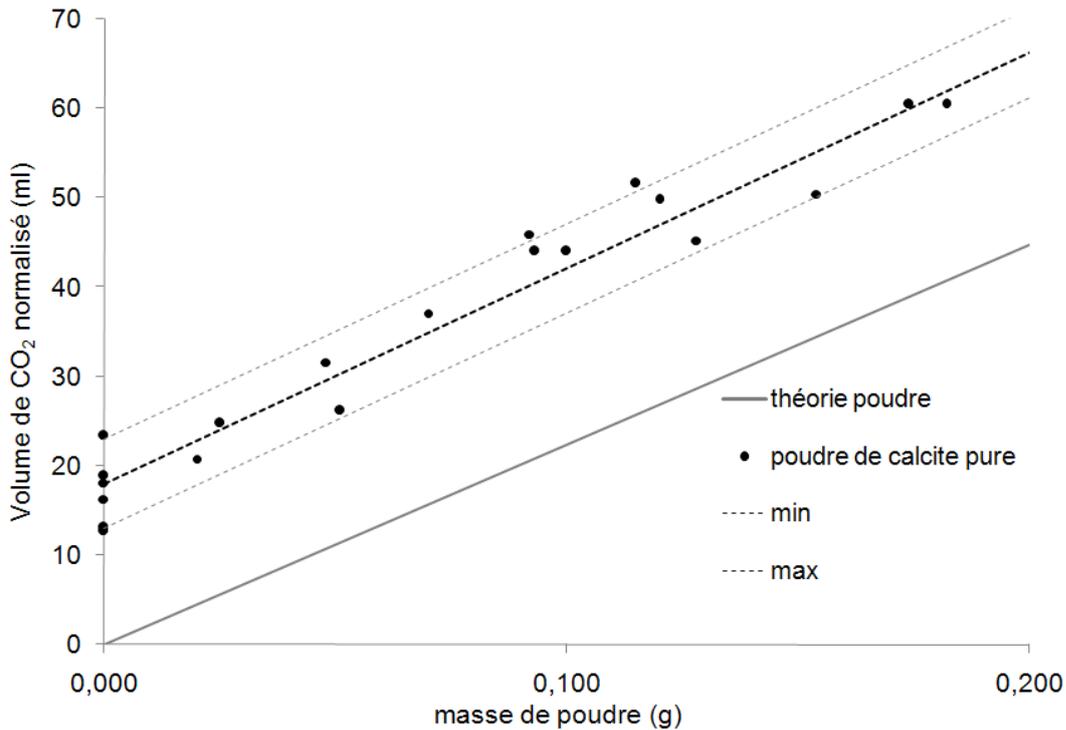


Figure II- 1 : Courbe étalon du dosage en calcite d'une poudre

La droite théorique a été tracée à l'aide de l'équation (3) où le volume de dioxyde de carbone dégagé est une fonction de la masse de calcite: $V_{CO_2} = m_{CaCO_3} / M_{CaCO_3} \times V_0$ Équation (3) où V₀ est le volume molaire, égal à 22,4 l/mol et M_{CaCO₃} est la masse molaire du dioxyde de de la calcite (100 g/mol).

La courbe de tendance tracée à l'aide des points expérimentaux et la droite théorique sont parallèles ce qui montre une bonne corrélation entre la théorie et la pratique. Néanmoins, nous pouvons observer un décalage entre les deux droites. Lors de la mesure, une augmentation du volume apparaît instantanément dès que le tube d'acide est renversé dans le calcimètre. Cette augmentation de volume, de l'ordre de 20 ml, a pu être observée avec des solutions différentes (acide, base ou eau déminéralisée) et sans qu'il y ait de poudre à analyser. Nous pensons que cette augmentation de volume est due à une évaporation

partielle du liquide au moment de son changement de surface (de 9,6 cm² pour le pilulier à 113,1 cm² pour le calcimètre) pour rééquilibrer instantanément l'humidité de la cellule [Aubert, 2002].

Le volume de dioxyde de carbone mesuré après avoir été ramené dans les conditions standard, sera corrigé du volume moyen trouvé lors d'essais à blanc afin d'obtenir la quantité de calcite présente dans l'échantillon.

Dosage de la chaux libre :

Cette méthode, aussi appelée dosage au sucre, est basée sur la norme NF EN 459-2 traitant de la caractérisation des chaux de construction. L'échantillon est d'abord dissous dans une solution de saccharose puis cette solution est titrée avec de l'acide chlorhydrique et de la phénolphthaléine comme indicateur. Après avoir adapté les quantités de matériaux (afin que la quantité de chaux soit significative dans la prise d'essai), nous pouvons quantifier la proportion de chaux libre (CaO et Ca(OH)₂) exprimée en pourcentage de CaO.

Dosage de l'aluminium métallique :

L'aluminium métallique au sein d'une matrice cimentaire présente un potentiel de gonflement. En effet, en milieu basique l'aluminium peut se dissoudre avec un dégagement de dihydrogène selon la réaction :



La teneur en aluminium métallique de la cendre volante de papeterie étudiée durant cette thèse a été estimée par la méthode mise au point par Aubert et al. en 2004 [Aubert et al., 2004]. Cette méthode est basée sur le même principe que la calcimétrie sauf que, dans ce cas, c'est le volume de dihydrogène formé lors de la réaction de l'aluminium métal avec de la soude concentrée (1M) qui est mesuré.

II.3 Caractérisation minéralogique

Diffraction des rayons X (DRX):

La détermination des phases minéralogiques au sein des matériaux a été faite à l'aide d'un diffractomètre de type Siemens 5000 équipé d'un monochromateur arrière et d'une anticathode au cobalt (Co K α). Les analyses de caractérisation ont été réalisées de 4 à 70° (2 θ_{Co}) avec des matériaux broyés à 40 μm avec un temps de comptage de 10 secondes pour un pas de 0,04°2 θ .

Microsonde :

Cette technique permet de connaître la composition chimique ponctuelle d'un matériau. Elle repose sur la spectrométrie des rayons X émis par un échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons. La comparaison entre les intensités des rayons X caractéristiques des éléments et l'intensité des mêmes radiations émises par un échantillon de référence rend possible la quantification de la proportion des éléments présents dans l'échantillon. Les analyses ont été faites avec une microsonde Cameca SX50 sous une tension d'accélération de 15 kV et un courant dans l'échantillon de 10 mA. Pour cette analyse, le matériau étudié est dispersé dans une résine époxy. Après la prise de cette résine, la surface est polie à sec jusqu'à ce qu'affleurent les grains dispersés de matériau. La surface de l'échantillon est alors métallisée (dépôt de carbone) afin de la rendre conductrice avant les analyses à la microsonde.

MEB-EDS :

Des analyses au microscope électronique à balayage JEOL JSM-6380 LV utilisé en mode électrons rétrodiffusés ou secondaires ont été effectuées pour observer la morphologie des poudres étudiées. Cet appareil présente l'intérêt d'être couplé à un spectromètre de dispersion d'énergie (EDS), qui permet de quantifier les éléments présents dans les matériaux et ainsi d'aider à l'identification des phases observées. Pour ces analyses, la préparation des échantillons est identique à celle effectuée pour la microsonde électronique.

Analyse thermogravimétrique (ATG) :

L'analyse thermogravimétrique consiste à quantifier certaines phases minéralogiques en mesurant la perte de masse induite par leur décomposition (départ d'eau pour les hydrates et les hydroxydes, et de gaz carbonique pour les carbonates) lors d'une montée en température de 20°C à 1000°C.

L'échantillon analysé de l'ordre de 200 mg est placé dans un creuset cylindrique en quartz et subit une montée en température de 7,5°C/min. L'appareil combine un four avec un système d'acquisition de pesée.

II.4 Comportement à la lixiviation

Réalisation des tests de lixiviation :

La cendre volante de papeterie étudiée durant cette thèse fera l'objet de l'essai de caractérisation du comportement à la lixiviation des déchets fragmentés et des boues en bâchée unique avec un rapport L/S de 10 l/kg selon la norme NF EN 12457-2. Ce type d'essai permet d'apprécier les quantités d'éléments relargables par un matériau lors de sa mise en décharge.

Les lixiviats seront alors analysés par ICP-MS après filtration afin de connaître la composition totale des éléments relargables par cette cendre.

Spectrométrie de masse à torche plasma (ICP-MS) :

L'ICPMS quadripolaire permet l'analyse chimique multi-élémentaire d'échantillons liquides. Cette méthode d'analyse est basée sur le couplage d'une torche à plasma qui permet la nébulisation et l'ionisation de l'échantillon et d'un spectromètre de masse quadripolaire qui sépare en masse des ions et leur détection. Cette technologie permet en 5 min d'analyser une quarantaine d'éléments avec des concentrations allant du ppt (10^{-12} g/L) au ppb (10^{-9} g/L). La sensibilité de ces analyses exige le suivi de blanc en parallèle aux essais afin de prendre en compte les interférences. Les solutions analysées sont placées dans le même milieu matriciel à 2 % d' HNO_3 bidistillé, avec un pH inférieur à 2 et une fraction soluble inférieure à 1 g/L.

Cette technique d'analyse nous permettra d'analyser les solutions issues des essais de lixiviation.

III LA POUZZOLANE DE ST THIBERY

La pouzzolane a été reçue au laboratoire sous forme d'un sable 0-2 humide de couleur noir et rouge. Afin d'être incorporée comme constituant d'un LHR, elle a nécessité une phase de préparation (séchage et broyage) qui sera décrite lors de la caractérisation physique de la pouzzolane. Nous nous intéresserons ensuite succinctement aux caractéristiques chimiques et minéralogiques de la pouzzolane partant du principe que ce matériau ayant largement été étudié par le passé est relativement bien connu. Ce gisement associé à un plus important de basalte est localisé sur la feuille de Pézenas de la carte géologique au 1/50000 de la France édité par le BRGM [Pézenas, 1978].

III.1 Caractérisation physique

- **Broyabilité de la pouzzolane**

Plusieurs indices existent afin d'évaluer la dureté et la broyabilité d'un matériau notamment dans le but de dimensionner un broyeur à des fins industrielles. Ces indices ont été déterminés sur la pouzzolane lors du stage de Delphine Mison en 2010 pour la société Eiffage Travaux Publics dont l'objectif était la définition et le chiffrage d'une installation de fabrication de LHR à base de pouzzolane [Mison, 2010]. Ces indices sont :

- **le Coefficient Micro Deval (MD)** [NF EN 1097-1] : cet essai consiste à déterminer la résistance à l'usure d'un matériau par frottement réciproque dans des conditions déterminées (granularité de départ, masse de l'échantillon, type de broyeur, charge abrasive, temps de broyage) en présence d'eau (MDe) ou à sec (MDs). L'indice est déterminé en pesant le pourcentage de l'échantillon réduit à une dimension inférieure à 1,6 mm. Plus la valeur est petite, plus la résistance à l'usure est grande.

- **le Coefficient Los Angeles (LA)** [NF EN 1097-2] : ce paramètre détermine la résistance à la fragmentation d'un matériau en faisant rouler dans un tambour rotatif un échantillon avec des boulets d'acier. Comme pour l'essai MDe, on détermine le passant à 1,6 mm. Plus la valeur est petite, plus la résistance à la fragmentation est grande.

- **l'indice de broyabilité de Bond** : cet indice (aussi appelé Work Index) permet aux fournisseurs de broyeurs de connaître la consommation d'énergie d'un broyeur et aide au dimensionnement des installations de broyage.

→ **Méthode de Bond (Wi)** : dans un broyeur à boulets ou à barres utilisé dans ses conditions optimales, l'indice énergétique W_i ou *work index* (en kWh/t) est donné par les relations suivantes en milieu humide :

$$W_i = \frac{44,5}{d_{80}^{0,23}} M^{0,82} \left(\frac{10}{\sqrt{d_{80}}} - \frac{10}{\sqrt{D_{80}}} \right)$$

$$W_i = \frac{62}{d_{80}^{0,23}} M^{0,625} \left(\frac{10}{\sqrt{d_{80}}} - \frac{10}{\sqrt{D_{80}}} \right)$$

A : W_i déterminé avec un broyeur à boulets

B : W_i déterminé avec un broyeur à barres

- Avec M (en g/tr) la moyenne des masses des passants à 100 μm en fonction du nombre de tour,
- Avec d_{80} et D_{80} qui sont respectivement les dimensions des mailles (en μm) correspondant à 80 % de passant en masse de la matière avant et après fragmentation.

L'indice de Bond est donné pour $d_{80} = 100 \mu\text{m}$. Les indices énergétiques des relations A et B peuvent être adaptés pour un broyage à sec en les multipliant par un facteur de 1,3.

→ Méthode comparative (W_i') : l'indice de broyabilité peut être mesuré indirectement à l'aide d'un work index (W_i) connu d'un autre matériau. Nous pouvons alors appliquer la relation suivante après avoir broyé les deux matériaux dans des conditions identiques (broyeur toujours utilisé dans ses conditions optimales).

$$W_i' = W_i \frac{\frac{1}{\sqrt{d_{80}}} - \frac{1}{\sqrt{D_{80}}}}{\frac{1}{\sqrt{d'_{80}}} - \frac{1}{\sqrt{D'_{80}}}}$$

C : Work index W_i' déterminé par la méthode comparative

- L'indice d'abrasion (Abr) [NF P 94-430-2]: la détermination de ce paramètre permet d'appréhender la capacité d'un matériau à user les pièces métalliques lors de broyage ou de forage. Le test consiste à comparer le poids d'une plaque d'acier (d'une dureté HRB comprise entre 60 et 75) fixée à un rotor avant et après broyage. A la fin de l'essai, l'indice d'abrasion équivaut à la perte de masse en grammes de la plaque.

Le Tableau II- 1 résume l'ensemble des indices de broyabilité mesurés sur la pouzzolane de St Thibéry par différents laboratoires industriels (Eiffage Travaux Publics, Poittemill, Broyeurs Soudron-Sacré (BSS), Loesche et Pfeiffer). Le Tableau II-2 présente des données bibliographiques concernant quelques matériaux naturels et du clinker.

Tableau II- 1 : Indices de broyabilité déterminés sur la pouzzolane

Essais	Los Angeles	Microdeval	Hardgrove	Work Index	Indice de broyabilité	Indice d'abrasion
Unité	%	%	-	KWh/t	-	-
Valeur	32	23,4	48 – 71	10 - 14	8,3 - 12	0,209 - 0,355
Laboratoire	Eiffage Travaux Publics		Poittemill / BSS	Poittemill / BSS	Loesche / Pfeiffer	Loesche / Pfeiffer

Tableau II- 2 : Données bibliographiques concernant les indices Los Angeles et Microdeval humide [TI-C352, 2007] et les work index [Bond, 1961 ; Tavares, 2007]

Essais	LA	MDe	Wi
Unité	%	%	KWh/t
Basalte	11 - 17	5 - 10	20,4
Calcaire	18 - 100	14 -100	5 - 15
Clinker			13,5
Granite	15 - 25	6 - 13	14,5

Il faut noter que dans le Tableau II-2, les données concernant les calcaires varient d'un extrême à l'autre. Cette grande dispersion de données est due aux origines variées que peut avoir un calcaire (détritique, métamorphique, chimique,...) ; nous pouvons retenir que les calcaires les plus résistants sont ceux qui ont les densités les plus élevées : 2,6 à 2,7 mais il est à noter que la densité d'un calcaire peut descendre à 1,8.

Le GTR a retenu les seuils de 45 pour les valeurs de LA et MDe pour l'utilisation des sols en couches de forme. Ces paramètres permettent de mettre en évidence les matériaux capables de résister au compactage et au trafic. Pour être utilisés comme granulats en technique routière, les matériaux doivent au minimum avoir un indice LA de 20 et un indice MDe de 15.

La comparaison entre les Tableau II- 1 et Tableau II-2 montre que la pouzzolane est un matériau difficilement broyable au même titre que le ciment cru ou le granite. Elle a des caractéristiques suffisantes en termes d'indice de LA et MDe pour être utilisée comme granulats dans les travaux publics [XP P 18-545].

- Préparation de la pouzzolane et finesse utilisée durant l'étude

Pour étudier la pouzzolane de St Thibéry comme constituant d'un LHR, nous avons dû la sécher en étuve à 80°C pendant 24h puis la broyer dans un broyeur à barres semi-industriel. Trois campagnes de broyage ont été effectuées au LMDC avec comme seul paramètre

variable le temps de broyage. Trois finesses de pouzzolane ont alors été obtenues et ont été caractérisées.

La Figure II- 2 présente l'évolution de la surface spécifique Blaine (en cm^2/g) en fonction du temps de broyage (en heures).

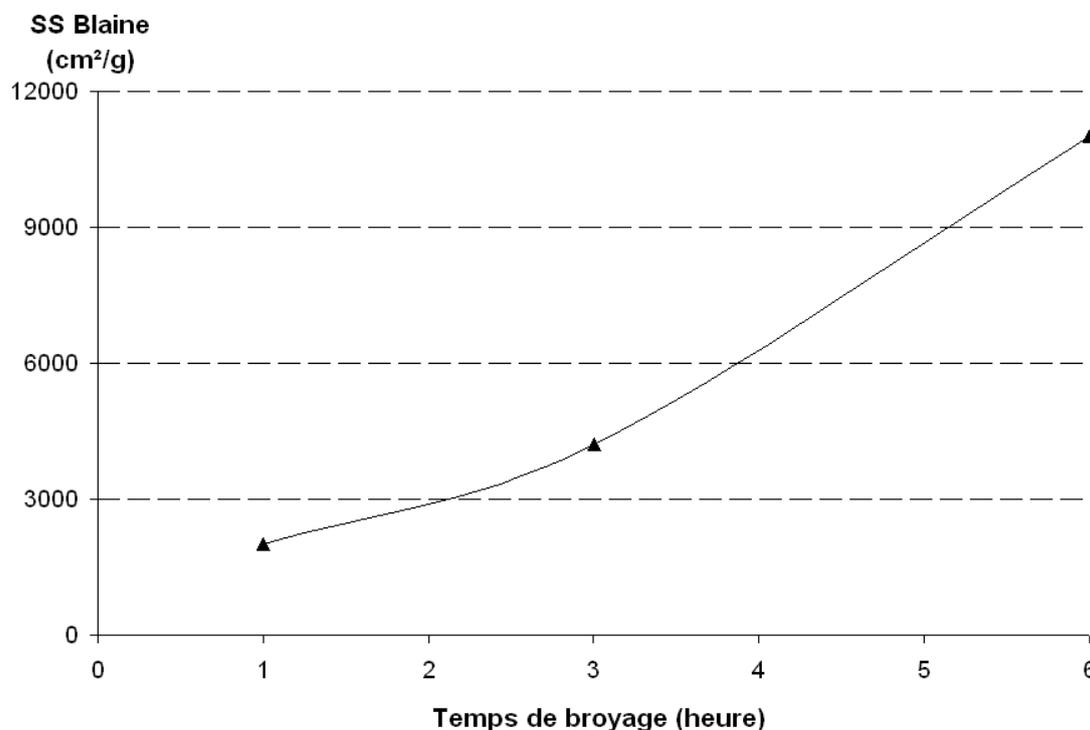


Figure II- 2 : Evolution de la surface spécifique Blaine (cm^2/g) de la pouzzolane en fonction du temps de broyage

Les durées de broyage obtenues ici sont essentiellement comparatives car la finesse obtenue dépendra de nombreux paramètres relatifs au type de broyeur utilisé. Les résultats présentés sur la Figure II- 2 montrent, comme nous pouvions nous y attendre, que la finesse de broyage augmente avec la durée. Cependant, cette augmentation est relativement lente à se mettre en place : la finesse ne passe que de 2000 à 4200 cm^2/g en multipliant le temps de broyage par 3 (de 1h à 3h) alors que l'augmentation est plus marquée de 3h à 6h (la finesse passant de 4200 à 11000 cm^2/g).

Lors du passage à l'échelle industrielle, il conviendra de trouver le meilleur compromis entre finesse et durée de broyage. En effet, la finesse de la pouzzolane devrait jouer sur sa réactivité (c'est notamment ce que nous nous attacherons à montrer dans les chapitres III et IV de cette thèse). Mais, une finesse plus importante nécessite un temps de broyage plus

long ce qui peut représenter un surcoût important essentiellement dû au surplus d'énergie consommée.

La Figure II- 3 présente les analyses granulométriques effectuées sur la pouzzolane pour chacun des temps de broyage (en pourcentages de passant cumulés et sous formes d'histogrammes).

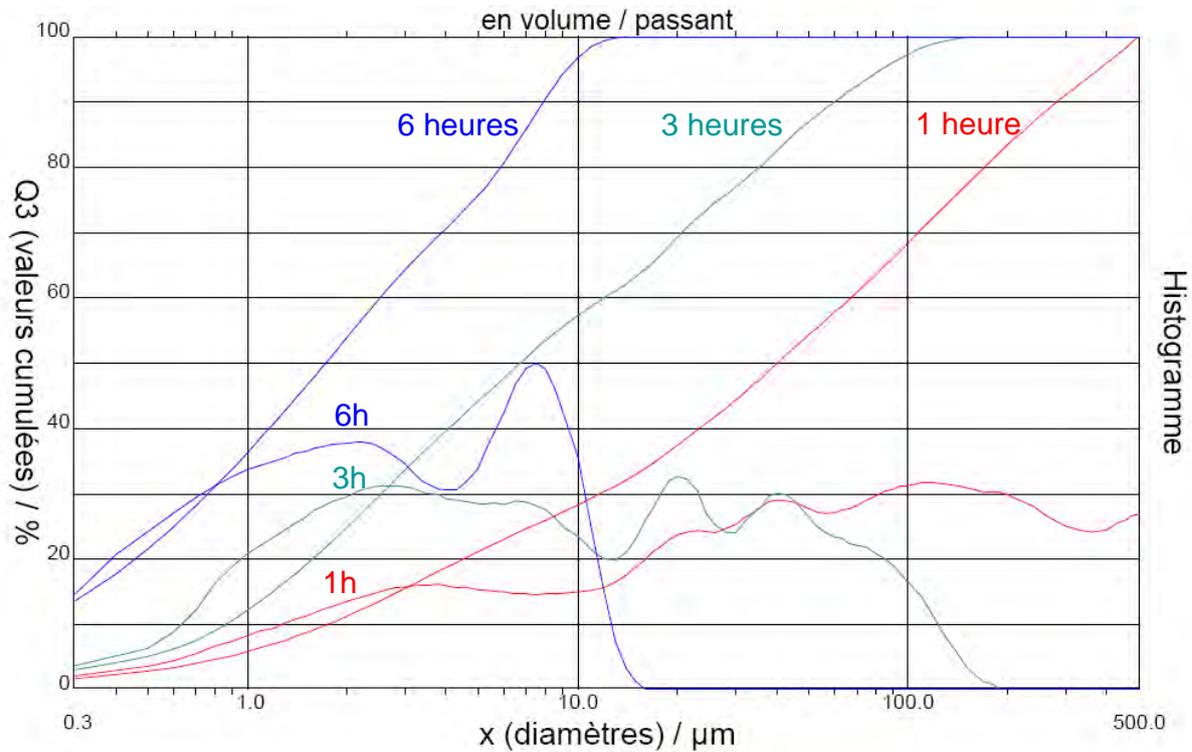


Figure II- 3 : Analyses granulométriques laser de la pouzzolane broyée pendant 1h, 3h et 6h

L'observation de la Figure II- 3 montre clairement l'augmentation de la proportion de fines avec l'augmentation du temps de broyage. Afin d'aider à la comparaison de ces trois courbes, le Tableau II- 3 récapitule différents paramètres permettant de définir la granularité des trois pouzzolanes obtenues:

- les surfaces spécifiques Blaine,
- les d_{10} , d_{50} et d_{90} déterminés par le granulomètre laser,
- et les refus à 80 μm mesurés par tamisage.

La masse volumique réelle a été mesurée sur les trois échantillons de pouzzolane et nous considérerons que la masse volumique réelle obtenue sur l'échantillon le plus fin représente la masse volumique absolue de la pouzzolane.

Tableau II- 3 : Caractéristiques granulométriques de la pouzzolane broyée pendant 1, 3 et 6h

Temps de broyage (heure)		1	3	6
Masse volumique réelle (g/cm³)		2,99	3,03	3,06
Masse volumique absolue (g/cm³)		3,06		
Surface spécifique Blaine (cm²/g)		2000	4200	11000
Granulométrie laser en voie sèche (µm)	d 10	3	0,8	0,3
	d 50	37	7	2
	d 90	285	61	8
Refus à 80 µm (%)	Tamissage	50	4	7

Les masses volumiques apparentes ont été mesurées sur les 3 échantillons. Nous observons une augmentation des masses volumiques en fonction de la finesse attribuable à la diminution de la porosité interne de la pouzzolane lors de son broyage.

Les granulométries des 3 échantillons évoluent "logiquement" entre 1 heure et 6 heures de broyage pour la majorité des caractéristiques granulométriques. Les surfaces spécifiques déterminées par la méthode Blaine augmentent avec le temps, ainsi que les teneurs en fines (décalage du fuseau vers la gauche) et nous observons une diminution du diamètre des d10, d50 et d90. Néanmoins, une incohérence est mise en évidence en comparant les refus obtenus par tamissage à 80 µm de la pouzzolane broyée 3 heures à ceux de la pouzzolane broyée 6 heures : les valeurs des refus à 80 µm par tamissage de ces 2 pouzzolanes sont proches alors que l'analyse au laser ne donne aucune population au-dessus de 15 µm pour la pouzzolane broyée 6h. Ce résultat peut s'expliquer par un problème d'échantillonnage entre l'analyse laser et le tamissage ou encore un problème d'homogénéité lors du broyage. En effet, il est possible qu'au sein du broyeur, des particules fines et grossières se soient accumulées dans des zones différentes et que les particules fines aient pu être alors "sur-broyées" alors que des éléments grossiers échappaient au broyage.

La norme NF P 15-108 sur les liants hydrauliques routiers exige un refus à 90 µm de 15 % maximum. Nous n'avons pas de tamis de 90 µm donc, par mesure de précaution, nous avons utilisé un tamis de 80 µm et nous prendrons comme exigence un refus de 15 % à 80 µm. Les pouzzolanes broyées 3 et 6 heures répondent toutes les deux à cette exigence physique. Par contre, la pouzzolane broyée 1 heure présente un refus à 80 µm de 50 %. Afin de se situer dans les contraintes de la norme NF P 15-108 et en faisant l'hypothèse que

l'ensemble des autres composants du futur liant seraient inférieurs totalement à 80 µm, nous serions limités à une utilisation de la pouzzolane de l'ordre de 30 % dans le liant ce qui serait assez faible (pour cette finesse). En fonction des LHR formulés et toujours en essayant de concilier économie d'énergie (donc écologie) et performances (en terme de réactivité), il serait sans doute pertinent de broyer les pouzzolanes à une finesse plus élevée que 2000 cm²/g.

III.2 Caractérisation chimique

La composition chimique globale de la pouzzolane est présentée dans le Tableau II- 4.

Tableau II- 4 : Composition chimique de la pouzzolane

Majeurs		Mineurs					
Oxyde	%	Elément	mg/kg	Elément	mg/kg	Elément	mg/kg
SiO₂	45,3	Sr	673,5	Nd	40,5	Ta	4,1
Al₂O₃	12,6	Ba	571,9	Rb	35,6	Sn	3,3
Fe₂O₃	13,6	Cr	334,0	Y	25,0	Mo	3,1
MnO	0,2	Ni	227,0	Ga	19,0	Eu	2,5
MgO	10,0	Zr	202,2	Pr	10,5	Er	2,3
CaO	9,9	V	173,4	Sm	7,9	Yb	2,0
Na₂O	2,9	Zn	123,6	Gd	6,7	U	1,8
K₂O	1,3	Ce	92,6	Th	6,7	Be	1,5
TiO₂	2,2	Nb	62,6	Pb	5,2	Ge	1,4
P₂O₅	0,8	Cu	55,6	Dy	5,1	W	1,4
PF	1,3	Co	49,9	As	4,9	Tb	1,0
Total	100,1	La	49,6	Hf	4,6	Ho	0,9

Les éléments majoritaires de la pouzzolane de St Thibéry sont la silice, le fer et l'alumine (71,5 %).

Comparée aux compositions chimiques globales de pouzzolanes naturelles extraites du Lea's [Lea's, 2004] (tableau I- 5), la pouzzolane de St Thibéry présente quelques particularités :

- une faible teneur en silice (teneur inférieure à 50 % comme pour les échantillons de Bacoli, de Barile et Gujarat),
- une teneur en oxyde de fer relativement importante (seulement 4 échantillons sur 20 dépassent 10 %) et même supérieure à la teneur en alumine (comme le tuff de Gujarat),
- une teneur en CaO de l'ordre de 10 % (comme les 3 premières pouzzolanes du tableau I-5 : Bacoli, Barile et Salone),
- une teneur très élevée en MgO (10 %) alors que la teneur moyenne des autres pouzzolanes en MgO est de 2 % avec des concentrations maximales de l'ordre de 5 % pour celle de Salone et de Vizzini,
- une perte au feu faible (1,3 %) par rapport à celle de la littérature (entre 2 et 16 %).

Nous remarquons que les quelques particularités chimiques de la pouzzolane de St Thibéry sont assez semblables au groupe des pouzzolanes incohérentes italiennes (Bacoli, Barile, Salone).

III.3 Caractérisation minéralogique

III.3.1 Etude qualitative par Diffraction de Rayons X

La Figure II- 4 présente le diffractogramme de rayons X de la pouzzolane.

Ce diagramme nous montre que la pouzzolane est composée de minéraux courants pour un matériau volcanique avec principalement de l'augite de la famille des clinopyroxènes, de la forstérite (pôle magnésien des olivines), des feldspaths plagioclases plutôt calciques (labradorite), et des oxydes de fer sous forme de magnétite.

Aucun minéral hydraulique n'a été reconnu dans ce matériau néanmoins le décollement de la ligne de base du diffractogramme laisse supposer la présence d'une phase amorphe potentiellement réactive (souligné sur la figure par l'arc de cercle gris).

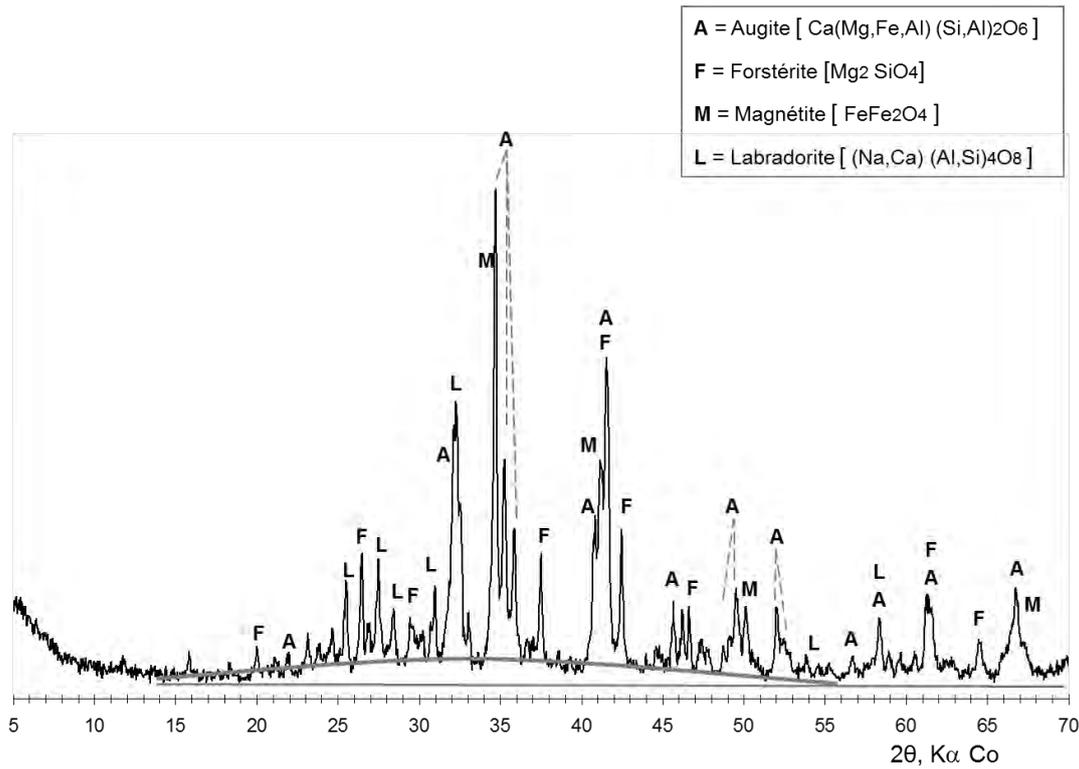


Figure II- 4 : Diagramme de rayons X de la pouzzolane

III.3.2 Observations au MEB-EDS

Les observations au MEB couplées à l'EDS ont été faites sur le sable de pouzzolane de Saint- Thibéry avant broyage. Ces observations ont été menées sur des sections polies et métallisées de pouzzolane dispersée dans de la résine époxy (même mode de préparation que lors d'analyses à la microsonde).

Les clichés présentés dans la Figure II- 5 ont été réalisés en mode électrons-rétrodiffusés qui permet d'avoir un maximum de contraste entre les différentes phases.

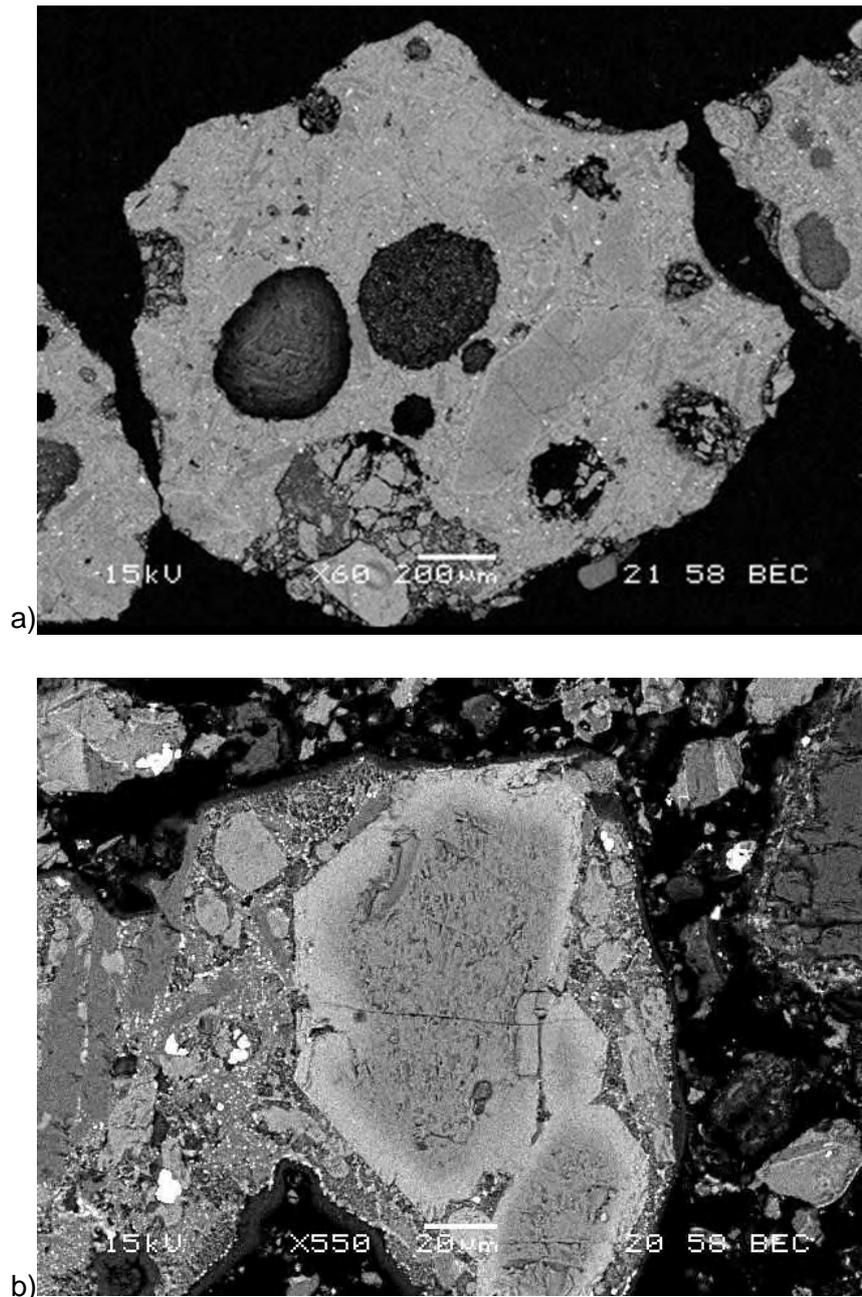


Figure II- 5 : Observations de grains de pouzzolane au MEB en mode électrons-rétrodiffusés, grossissement a) x 60 et b) x 550

La particule alvéolée (forme arrondie et plus foncée) de presque 1 mm de diamètre présentée sur le cliché a) de la Figure II- 5 contient des phénocristaux de forstérite (olivine magnésienne) aux formes angulaires parfois de plusieurs centaines de microns. Dans la matrice microlithique, il est difficile d'analyser les microcristaux, les compositions chimiques EDS (qui bouclent entre 90 et 97 %) ont des compositions intermédiaires entre la labradorite (plagioclase calcique) et l'augite (pyroxène calco-sodique).

Quand des analyses sur des augites ont été possibles, nous avons observé des teneurs en chrome de 0,4 % et des teneurs en titane de l'ordre de 1 %.

Le grain présenté sur le cliché b) de la Figure II- 5 présente en son centre un phénocrystal anguleux de forstérite (presque 100 μm de long). Des analyses ont montré que l'éclaircissement en son bord était dû à un changement de composition : le bord est en effet enrichi en fer et appauvri en magnésium en comparaison au centre du cristal et aux autres forstérites analysées.

En brillant dans la matrice se trouvent des magnétites riches en titane (11 % en masse). Ce sont des phases facilement repérables par leurs brillances mais difficilement analysables par leur taille. Ce type de titano-magnétite est aussi observé au sein des basaltes associés au gisement de pouzzolane [Pézenas, 1978].

III.3.3 Quantification de la phase amorphe

La quantification de la phase amorphe de la pouzzolane a été effectuée par dissolution sélective du verre silico-alumineux dans de l'acide fluorhydrique dilué (1 %) [Pichon, 1994 ; Pichon, 1996]. La cinétique de dissolution des phases est fonction de leur cristallinité, de la finesse de la mouture et de leur stabilité en milieu acide. La méthode se base sur le principe que la vitesse de dissolution des composés silico-aluminates amorphes est plus rapide que celle des phases cristallines. Les essais sont effectués avec 200 ml d'HF à 1 % (avec 3 gouttes de HNO_3) pour 1g de matériau broyé pendant 40 min sur la pouzzolane d'une finesse de 11000 cm^2/g .

Cet essai a été effectué deux fois et nous avons trouvé des résultats très proches avec des quantifications de phase amorphe contenue dans la pouzzolane de 32,9 % et 34,1 %. La présence de cette phase amorphe dans ce matériau volcanique est bien évidemment connue depuis très longtemps et c'est elle qui est responsable de la pouzzolanité de ce matériau. Cette teneur en phase amorphe est comparable à celle identifiée par Pichon [Pichon, 1994] dans une pouzzolane extraite de la carrière de la gare de Volvic (35 %). Dans le cadre de ce travail, nous ne caractériserons pas davantage la pouzzolane et notamment sa phase vitreuse. Nous nous limiterons à quantifier sa réactivité (pouzzolanité) dans le chapitre III et à évaluer son efficacité dans la fabrication de LHR dans le chapitre IV.

IV LA CENDRE VOLANTE DE PAPETERIE

Comme nous l'avons fait précédemment pour la pouzzolane, nous commencerons ce chapitre sur la cendre volante de papeterie par sa caractérisation physique, chimique et minéralogique. L'ensemble de ces essais porteront sur l'échantillon de cendre que nous avons le plus utilisé durant notre thèse : pour la caractérisation, les essais de réactivité (chapitre III), les formulations ainsi que les essais sur LHR (chapitre IV). Par contre, nous nous intéresserons dans ce présent chapitre à la variabilité des cendres en étudiant les principales caractéristiques de treize d'échantillons obtenus au cours d'une campagne de prélèvement étalées sur 3 mois début 2009 pendant le fonctionnement traditionnel de la chaudière.

L'étape suivante de la caractérisation des cendres volantes de papeterie sera axée sur l'étude de leur réactivité à l'eau et à un mélange eau/gypse en préliminaire du chapitre III qui sera consacré à l'étude de la réactivité des différents matériaux utilisés durant cette étude à la chaux et au gypse.

Enfin, compte tenu de la composition particulière des cendres volantes de papeterie, nous terminerons ce chapitre en nous intéressant au comportement à la lixiviation de ces cendres. Ceci constitue une originalité de ce travail comparé à ce que nous avons pu observer dans la bibliographie (voir chapitre I). En effet, à notre connaissance, pas ou peu de travaux se sont intéressés à l'impact environnemental que pourrait avoir l'utilisation de ces cendres volantes de papeterie.

IV.1 Caractérisation physique

La CVP a une masse volumique réelle de $2,85 \text{ g/cm}^3$ et une surface spécifique Blaine de $3700 \text{ cm}^2/\text{g}$. Il y a relativement peu de données dans la littérature sur ces deux caractéristiques pour pouvoir établir des comparaisons avec la cendre que nous étudions. Bai et al. [Bai, 2003] donne la valeur de la masse volumique de leur cendre qui est égale à $2,52 \text{ g/cm}^3$. Nous avons trouvé deux valeurs de surface spécifique dans la littérature : la première des mêmes auteurs ($4100 \text{ cm}^2/\text{g}$) qui est assez proche de la valeur obtenue pour notre cendre et la seconde donnée par Banfill and Frias [Banfill, 2007] qui est beaucoup plus élevée ($8700 \text{ cm}^2/\text{g}$). Cependant, cette dernière valeur a été obtenue par un essai BET ce qui peut aussi expliquer les différences. La courbe granulométrique de la cendre est présentée dans la Figure II- 6 . L'analyse a été effectuée à une pression de 500 mb afin de ne pas endommager le matériau.

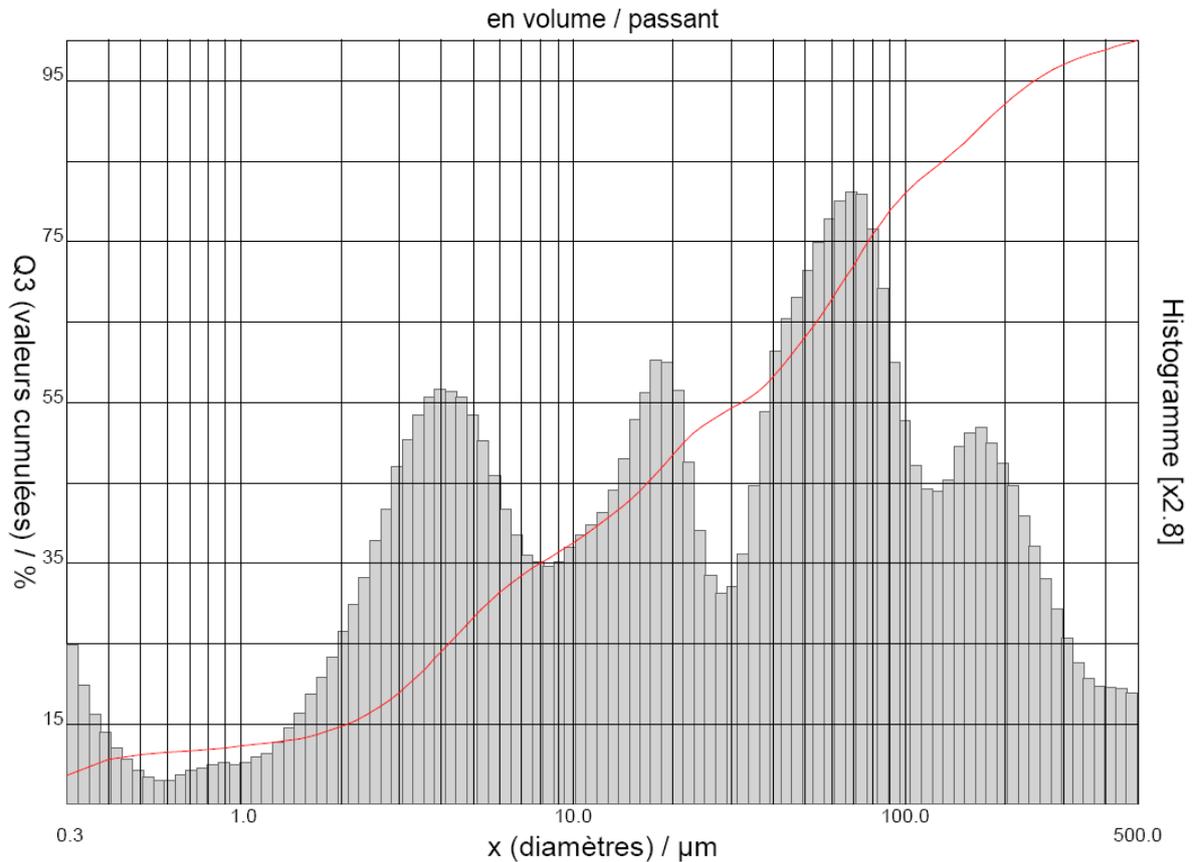


Figure II- 6 : Granulométrie laser de la CVP

Les principales caractéristiques physiques de la CVP sont synthétisées dans le Tableau II- 5. Bien que la distribution granulométrique présentée sur la Figure II- 6 ne soit pas tout à fait régulière (oscillation de la courbe en pourcentage cumulé), les histogrammes représentant la répartition en terme de fréquence montrent quatre populations de grains centrées autour de 4 μm , 20 μm , 70 μm et 150 μm . La cendre contient donc à la fois des particules de petites dimensions mais aussi des particules grossières (supérieures à 90 μm) ce qui fait qu'au global, le diamètre moyen (D50) est relativement faible (22 μm). Par contre, la présence de particules grossières en grande quantité (refus à 80 μm par tamisage de 45 %) peut poser des problèmes pour l'utilisation de cette cendre en tant que constituant principal de LHR avec la normalisation qui préconise un refus à 90 μm inférieur à 15 % [NF P 15 108]. Comme nous l'avons fait pour la pouzzolane, il est possible de calculer la quantité maximale de cendre qui pourrait être incorporée dans les LHR à condition que tous les autres constituants soient inférieurs à 90 μm . La limite maximale serait alors de 33 % ce qui est assez faible. Pour pouvoir augmenter la proposition de cendre, il faudrait avoir recours à un broyage ou à un criblage. Dans ce travail, nous n'avons essayé ni l'une ni l'autre de ces deux méthodes mais ceci pourrait constituer des perspectives intéressantes à cette thèse.

Tableau II- 5 : Caractéristiques physiques de la CVP

Masse volumique réelle (g/cm³)		2,85
Surface spécifique Blaine (cm²/g)		3700
Granulométrie laser en voie sèche (µm)	d 10	0,4
	d 50	22
	d 90	176
Refus à 80 µm par tamisage (%)		45

Des observations au microscope électronique à balayage (MEB) en mode électrons-rétrodiffusés ont permis de mettre en évidence que la majorité des grains sont sphériques, poreux et polyphasiques (plusieurs niveaux de gris). La majorité des grains observés sont de l'ordre d'une dizaine de microns de diamètre avec des grains pouvant atteindre 100µm à 200µm. Ces observations sont visibles sur le cliché présenté dans la Figure II- 7.

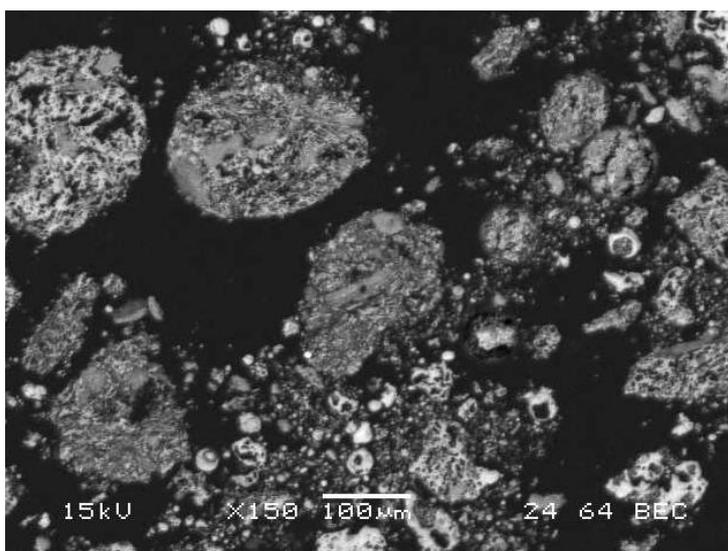


Figure II- 7 : Morphologie de la CVP (observation au MEB en mode électrons-rétrodiffusés, grossissement x 150)

Des observations similaires ont été faites par Mozaffari et al. [Mozaffari, 2009]. Ces auteurs ont aussi observé que les particules de cendres semblent être très poreuses et agglomérées entre elles. Ces auteurs avancent l'hypothèse selon laquelle cette agglomération serait due à la calcination des cendres. Il est, en effet, tout à fait probable que ce rapprochement des particules soit l'illustration du démarrage du frittage du matériau sous l'action de la température.

Quoiqu'il en soit, cette porosité importante pourrait poser des problèmes de maniabilité dans les matériaux cimentaires si cette cendre devait être valorisée dans ce type de matériau. En effet, la porosité ouverte importante des particules pourrait entraîner une augmentation marquée de la demande eau. Il faudrait alors avoir recours à l'utilisation de plastifiants pour améliorer la maniabilité des mélanges (ce qui est contradictoire avec l'utilisation de ces sous-produits pour la confection de matériaux peu coûteux) ou augmenter la quantité d'eau dans les mélanges ce qui aurait pour conséquence de faire chuter fortement les résistances mécaniques des matériaux incorporant cette cendre. Ce genre de problème se rencontre souvent lors de l'utilisation de résidus de procédés thermiques ; on peut par exemple citer le cas des cendres volantes d'incinérateurs d'ordures ménagères [Aubert, 2002], celui des cendres de farines animales ou de boues de stations d'épuration [Coutand, 2007]. Ce problème devrait être moins handicapant pour l'utilisation envisagée des CVP dans la confection de LHR. En effet, la quantité d'eau utilisée dans les sols ou les graves traitées aux LHR est assez faible (optimum Proctor) comparée à celle nécessaire pour la mise en place par coulage des mortiers normalisés ou des bétons. Néanmoins, la norme sur les LHR préconise de caractériser les performances de ces liants sur des mortiers normalisés (comme dans le cas de ciments classiques) ; nous serons donc tout de même confrontés à ce problème de demande en eau avec cette cendre. Nous reviendrons plus en détail sur ce point particulier au cours du chapitre IV.

IV.2 Caractérisation chimique

La composition chimique élémentaire des majeurs contenus dans notre cendre est présentée dans le Tableau II- 6 ainsi que celles d'autres cendres issues de la littérature.

Tableau II- 6 : Analyse chimique élémentaire des majeurs des CVP

Oxyde (%)	CVP	[Bai, 2003 ; Mozzafari, 2006 & 2009]	[Frias, 2008]	[Vegas, 2009]	[Banfill, 2007]
			700°C, 2h	650°C, 2h	700°C, 2h
CaO	45,5	43,5	40,2	36,5	31,4
SiO₂	28,0	25,7	22,3	21,6	30,2
Al₂O₃	13,2	18,9	14,6	14,4	18
MgO	4,0	5,2	2,4	2,4	2,7
Fe₂O₃	1,3	0,9	0,6	0,5	0,7
K₂O	0,7	1,3	0,4	0,4	0,3
TiO₂	0,7	0,7	0,3	0,3	0,4
P₂O₅	0,4	0,5	0,2	0,2	-
Na₂O	0,4	1,6	0,1	0,1	0,2
MnO	0,1	0	-	-	-
SO₃	1,3	1,1	0,3	0,3	0,3
PF	5,7	1,2	18,5	23,2	14,5
Total	101,3	100,5	99,7	99,9	98,7

La cendre volante de papeterie contient essentiellement du calcium, du silicium et de l'aluminium (87 %). Les autres éléments majeurs sont faiblement présents (moins de 2 %) à l'exception du MgO (4 %). La composition chimique de la CVP est très proche de celles d'autres cendres étudiées dans la littérature même si de légères différences existent. On peut, en particulier, observer que la CVP contient plus de calcium et moins d'aluminium que les autres cendres. De plus, le Tableau II- 6 fait apparaître de grandes différences sur les valeurs de perte au feu (PF) : alors que les autres caractéristiques sont toutes du même ordre de grandeur, celle-ci varie de 1,2 % à 23,2 % ! D'après les analyses des auteurs ayant travaillé sur ces différentes cendres, les fortes valeurs de la perte au feu proviennent de la décarbonatation de la calcite et de la calcination de composés organiques résiduels provenant des boues de papeterie (en particulier la cellulose). La très faible valeur (1,2 %) donnée par Bai et al. et Mozzafari et al. qui travaillent sur la même cendre est certainement due à la température utilisée durant l'essai. En effet, la température à laquelle ces auteurs ont réalisé la perte au feu n'est pas précisée dans leur article et on peut penser que cette dernière ait été faite à 550°C comme c'est parfois possible. Dans ce cas, la perte au feu ne reflète que la contribution des matières organiques résiduelles qui peut (et devrait) être faible si l'incinérateur était efficace. Dans notre cas, nous avons estimé à 0,95 % la teneur en

matière organique de la CVP, ce pourcentage se rapproche de celui obtenue par Bai et al. et Mozzafari et al..

Dans le cas de la cendre étudiée, la valeur relativement faible de cette perte au feu (5,7 %) montre que la calcination des boues a été efficace en comparaison de celles de Frias, Banfill et Vegas. Nous verrons avec la calcimétrie et les analyses thermiques que la majorité de ces 5,7 % peuvent s'expliquer par la décarbonatation de la calcite contenue dans la CVP.

La composition chimique élémentaire des mineurs contenus dans la CVP est présentée dans le Tableau II- 7. Notons que nous n'avons pas trouvé de résultats dans la bibliographie sur ces valeurs nous permettant de comparer nos résultats.

Tableau II- 7 : Analyse chimique élémentaire des mineurs de la CVP

Elément	mg/kg	Elément	mg/kg	Elément	mg/kg
Zn	1389	V	24,6	Hf	4,9
Ba	1238	Nd	23,7	Sm	4,3
Pb	795,9	Sb	23,4	Cs	3,7
Sr	584,7	Ga	16	Cd	3,6
Cu	312,8	Y	13,7	Mo	3,6
Zr	192,1	As	11,1	Gd	3,3
Cr	117,5	Th	10,5	U	3,1
Ce	63,2	Nb	9	Dy	2,6
Ni	50,3	Co	7,8	Ta	1,4
Rb	48,5	Bi	7,7	Er	1,2
Sn	43,5	Pr	7	Yb	1,2
La	33	W	5	Be	1,1

Le Tableau II- 7 montre que la totalité des mineurs dosés représente environ 0,5 % de la cendre. Les éléments les plus importants sont : le zinc (1389 mg/kg), le baryum (1238 mg/kg), le plomb (796 mg/kg), le strontium (585 mg/kg) et le cuivre (313 mg/kg), le zirconium (192,1 mg/kg) et le chrome (117,5 mg/kg). Parmi les éléments analysés lors de lixiviation [NF EN 12457-2] pour évaluer la dangerosité d'un déchet (directive « décharge » [1999/31/CE]) les autres éléments (As, Cd, Co, Ni, Mo, Sb et V) sont en faibles concentrations dans la cendre (< 50 mg/kg).

IV.3 Caractérisation minéralogique

Pour la caractérisation minéralogique de la cendre volante de papeterie, différentes techniques ont été utilisées. Après une analyse par DRX de la cendre qui permet une reconnaissance qualitative de la majorité des phases minéralogiques présentes, des analyses ponctuelles à la microsonde donneront des indications sur la variabilité chimique de ces phases. Ensuite, des analyses pour quantifier certaines phases seront effectuées (ATG, calcimétrie, chaux libre, aluminium métallique). L'étude par MEB-EDS permettra d'obtenir une idée de la répartition de certains éléments par cartographie.

IV.3.1 Etude qualitative par diffraction de rayons X

La figure II.2 présente le diagramme de rayons X de la cendre volante de papeterie.

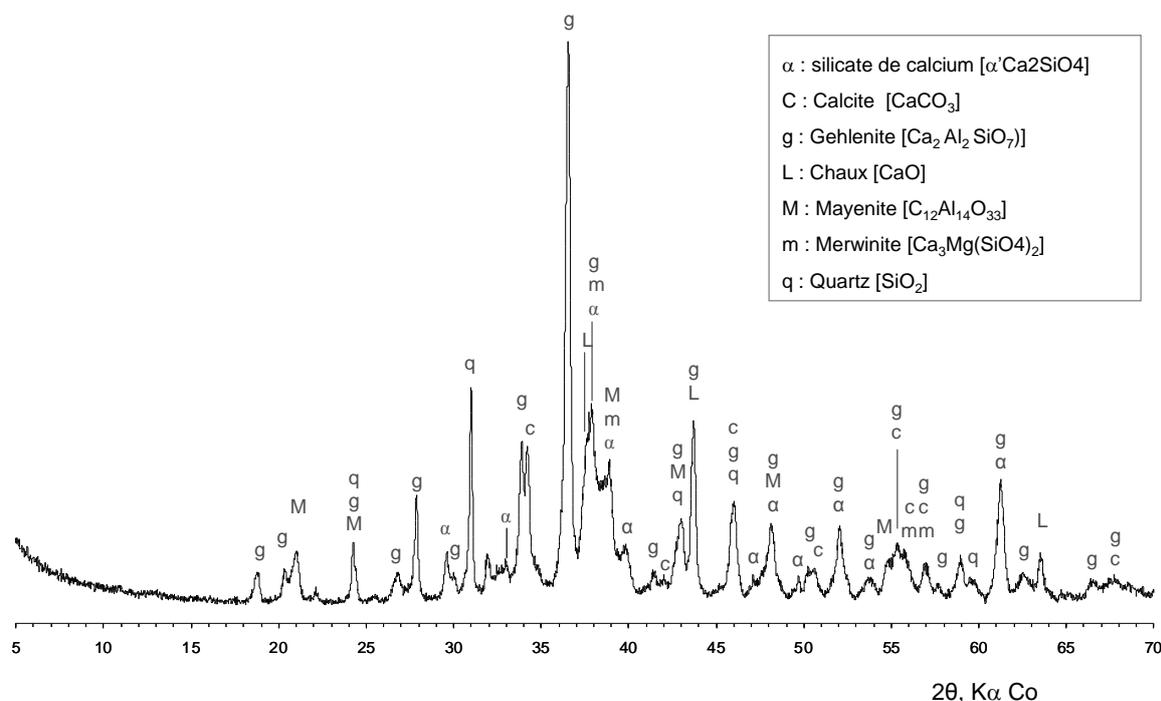


Figure II- 8 : Diffractogramme de la cendre volante de papeterie

Les minéraux présents avec certitude dans la CVP sont : la gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), la calcite (CaCO_3), la chaux vive (CaO , noté lime sur le diffractogramme), le quartz (SiO_2), la merwinite ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$), la mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) et le α' - C_2S (Ca_2SiO_4). Cette analyse qualitative est tout à fait cohérente par rapport à l'analyse chimique élémentaire où nous avons montré que 87 % de la cendre était constituée de CaO , SiO_2 et Al_2O_3 . Les minéraux identifiés par DRX ne renferment que ces 3 oxydes, à l'exception de la merwinite qui contient aussi du

MgO et dont la présence permet de justifier la teneur relativement importante de cet oxyde dans la cendre (la cendre contient 4 % de MgO).

De plus, cette analyse minéralogique qualitative est tout à fait concordante avec celle faite par Bai et al. sur plusieurs points [Bai, 2003] :

- la gehlenite est le minéral majoritaire qui donne les raies de diffraction les plus intenses avec la chaux,
- il n'y a aucune trace évidente de métakaolin ou d'une autre phase amorphe dans la cendre compte tenu de l'absence de halo amorphe visible sur le diagramme. Ceci constitue une différence tout à fait remarquable avec certaines cendres de papeterie étudiées par d'autres auteurs [Pera, 1998 ; Vigil de la villa, 2007 ; Garcia, 2008 ; Frias, 2008],
- enfin, comme suggéré par Bai et al., la présence de bredigite ($\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$) est possible mais il est très difficile de le certifier car ce minéral a les mêmes raies de diffraction que le α' -C₂S.

Par contre, il existe une différence primordiale entre la cendre étudiée par Bai et al. et la CVP de cette étude sur l'interprétation d'une partie du diagramme. En effet, ces auteurs suggèrent la présence de pics de portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ alors qu'en réalité il s'agit de pics de mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$). Bai et al. justifient difficilement la présence de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans des cendres sèches qui ne devraient pas s'être hydratées. Ils suggèrent que cette hydratation partielle de CaO ait pu se produire au cours de la conservation. Nous ne partageons pas cet avis et nous justifions cela par les résultats obtenus par analyse thermique gravimétrique présentés sur la Figure II- 9.

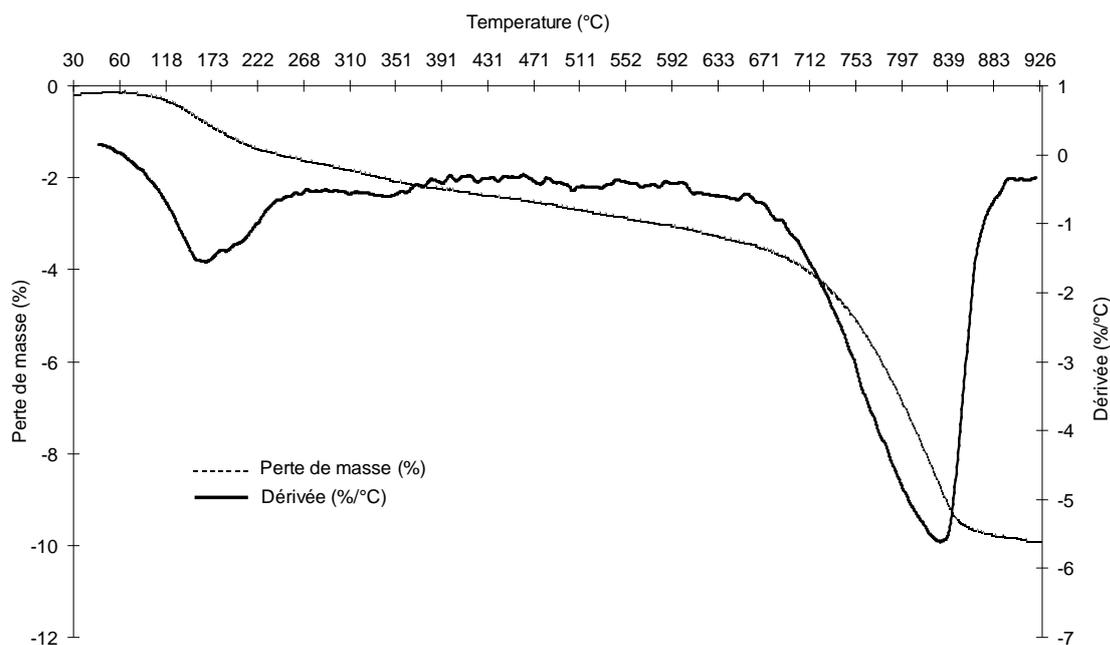


Figure II- 9 : Thermogramme de la CVP

La courbe de variation massique (dM/dT) (courbe en trait plein appelée « dérivée ») montre la présence de 2 événements importants :

- une perte de masse significative entre 100 et 200°C (vraisemblablement due au départ de l'eau non liée),
- une perte de masse importante entre 700 et 900°C qui correspond à la décarbonatation de la calcite.

Cette technique permet de quantifier la calcite en utilisant la méthode des tangentes, la concentration en calcite est estimée entre 9 et 11 %. Enfin, on peut remarquer l'absence d'accident dû à la présence de portlandite (entre 500 et 600°C). Ces analyses thermiques confirment donc l'absence de portlandite ce qui est cohérent au vue des précautions que nous avons prises tout au long de notre travail pour conserver nos échantillons à l'abri de toute hydratation même partielle.

Les résultats de cette caractérisation minéralogique qualitative ont d'ores et déjà des conséquences très importantes en vue de la valorisation de ces cendres dans les LHR. En effet, ces cendres contiennent des minéraux potentiellement réactifs : la chaux (CaO), la

mayenite ($C_{12}Al_{14}O_{33}$) et le α' - C_2S . La présence de ces minéraux va très certainement conférer à la cendre des propriétés hydrauliques intéressantes. De plus, la caractérisation minéralogique par DRX n'a pas révélé la présence d'une éventuelle phase amorphe qui pourrait rendre la cendre pouzzolanique. En comparaison avec d'autres cendres volantes de papeterie pouzzolaniques [Pera, 1998 ; Vigil de la villa, 2007 ; Garcia, 2008 ; Frias, 2008], il n'y a aucune raison apparente pour que la CVP soit pouzzolanique comme cela avait été le cas avec la cendre étudiée par Bai et al. et Mozaffari et al. [Bai, 2003; Mozaffari, 2006 ; Mozaffari, 2009].

IV.3.2 Dosages spécifiques : calcite, chaux libre et aluminium métal

Le Tableau II- 8 présente les dosages de calcite ($CaCO_3$) par calcimétrie Bernard, de chaux libre (exprimée en CaO puisque nous avons montré qu'il n'y avait pas de $Ca(OH)_2$ du moins détectable par analyse thermique) et d'aluminium métallique. Ces valeurs sont comparées à celles de Bai et al. et Mozaffari et al. sauf dans le cas de l'aluminium métallique car les auteurs n'ont pas dosé cet élément (« nm » signifie « non mesuré »).

	<u>Tableau II- 8 : Dosage en $CaCO_3$, CaO et Al métal</u>	
	CVP	[Bai, 2003; Mozaffari, 2006 ; Mozaffari, 2009]
Calcite (%)	8 - 10	5
CaO (%)	5	5
Aluminium métal (%)	0,01 - 0,2	n.m.

Comme le montre le Tableau II- 8, la teneur en calcite résiduelle reste très élevée malgré que la température dans l'incinérateur ait atteint $850^\circ C$ durant quelques secondes comme cela est recommandé par la Directive 2000/76/CE [2000/76/CE]. La présence conjointe de calcite et de chaux vive montre que la décomposition de la calcite avec la température a commencé mais qu'elle n'a pas été complète. Nous pouvons noter que les cendres étudiées par Bai et Mozaffari ont les mêmes caractéristiques. D'autres articles confirment la coexistence de calcite et de chaux dans les cendres de papeterie sans toutefois donner de valeurs chiffrées [Garcia, 2008; Frias, 2008; Vegas, 2009]. La présence de CaO dans la CVP est à la fois favorable et défavorable en vue d'utiliser cette cendre dans la fabrication de LHR. Le principal inconvénient de la CaO est l'expansion associée à sa transformation en $Ca(OH)_2$ lors de son hydratation. Cette expansion peut dans certains cas conduire à l'endommagement des matériaux contenant CaO . D'un autre côté, la présence de chaux peut être intéressante en vue d'utiliser la cendre dans des LHR pour plusieurs raisons. Tout d'abord, l'hydratation de CaO entraîne une élévation de l'alcalinité de la pâte qui peut alors

activer des matériaux pouzzolaniques ou des laitiers de hauts fourneaux comme cela a été observé par Mozaffari et al. dans le cas des cendres de papeterie [Mozaffari, 2009] ou par Mahieux et al. dans le cas des laitiers LD [Mahieux, 2009]. De plus, il ne serait pas illogique d'utiliser un matériau contenant de la chaux vive dans la fabrication d'un LHR car la chaux vive est régulièrement utilisée dans la stabilisation des sols. En effet, elle présente de nombreuses propriétés intéressantes pour cette application. Premièrement, la chaux assèche les sols au cours de son hydratation par 2 actions : sa transformation en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ consomme de l'eau et dégage une quantité importante de chaleur qui va accélérer l'évaporation de l'eau et donc le séchage du sol en place. Deuxièmement, la chaux va avoir un effet physique sur le sol en jouant le rôle de floculant. Les spécialistes du traitement des sols sont unanimes sur l'importance de cette floculation du sol pour l'efficacité des traitements ultérieurs. C'est une des raisons principales pour laquelle il est recommandé de prétraiter les sols très argileux (type A2) à 1 ou 2 % de CaO avant de leur appliquer le traitement au LHR. Enfin, la chaux va réagir chimiquement avec les minéraux contenus dans le sol ce qui va avoir pour conséquence de renforcer mécaniquement le sol. Ainsi, la présence de chaux vive dans les CVP n'est pas incompatible avec leur utilisation dans les LHR bien au contraire surtout si l'application visée est le traitement de sols argileux.

Enfin, le Tableau II- 8 présente un résultat original et quelque peu inattendu : la CVP contient entre 0,2 et 0,3 % d'aluminium sous forme métallique. Avant de discuter des éventuelles conséquences de la présence de cet élément, nous revenons sur les raisons pour lesquelles nous avons réalisé ce dosage. En effet, rien ne pouvait laisser présager de la présence de cet élément dans les cendres de papeterie. Dans aucune des références que nous avons trouvées dans la littérature, la présence d'aluminium métal est suggérée. La teneur est trop faible pour pouvoir être mise en évidence par DRX. Ce sont les résultats obtenus durant des analyses à la microsonde électronique qui ont révélé la présence d'aluminium métallique dans la CVP. En effet, certaines analyses ne contenaient que Al_2O_3 et bouclaient aux environs de 170 % ce qui est la preuve que la particule analysée est Al. Nous avons alors décidé de réaliser des essais de dosage de l'aluminium métallique qui ont confirmé la présence de cet élément. La teneur peut paraître faible mais elle est du même ordre de grandeur que celle rencontrée dans des cendres d'incinérateurs d'ordures ménagères [Aubert, 2002]. Cette présence d'aluminium métallique est inquiétante car cet élément peut être responsable d'expansion si la CVP est utilisée dans un milieu basique tel que la pâte de ciment.

En effet, en solution alcaline, l'aluminium métallique est dissous avec un dégagement de dihydrogène conformément à la réaction présentée ci-après :



Si ce dégagement gazeux se fait dans un milieu déformable et que le gaz formé reste emprisonné dans le matériau (c'est en particulier le cas dans des pâtes de ciment ou des mortiers dont la viscosité à l'état frais fait que ces matériaux "retiennent" le gaz), le matériau gonfle et peut même se fissurer. Ces expansions ont été observées par de nombreux auteurs sur les MIOM (Mâchefers d'Incinérateurs d'Ordures Ménagères) [Pera,1997; Pecqueur, 2001] et sur les cendres volantes d'incinérateurs d'ordures ménagères [Chan, 2000; Aubert, 2006; Aubert, 2007]. Il faudra porter une attention particulière à la présence de cet élément dans le cas où les CVP seraient utilisées dans des matériaux cimentaires. Quoiqu'il en soit, nous ne sommes toujours pas capables à l'heure où nous rédigeons cette thèse d'expliquer pourquoi les CVP renferment cet élément. Des investigations supplémentaires sur la nature des déchets incinérés ainsi que sur le procédé d'incinération seront nécessaires pour clarifier ce point.

IV.3.3 Etude à la microsonde

214 points d'analyses ont été effectués au hasard sur la cendre. Les éléments sélectionnés pour les analyses sont : Ca, Si, Al, Mg, Ti, Fe, P, Na, K, Mn et Ba. Le chrome avait aussi été ajouté à ces différents éléments. Pour ne pas alourdir le Tableau II- 9, nous n'avons pas indiqué les résultats obtenus sur cet élément car ils ont toujours été inférieurs à la limite de détection de la microsonde (< 0,1 %). Le plomb quant à lui avait fait l'objet d'une campagne d'étude à la microsonde spécifique et nous détaillerons les résultats après la présentation de l'étude globale avec les autres éléments mineurs. Le Tableau II- 9 présente les résultats regroupés en 8 familles. Le nombre d'analyse, les valeurs maximales, minimales et moyennes ainsi que l'écart-type sont présentés pour chaque famille.

Tableau II- 9 : Résultats des analyses à la microsonde réalisées sur la CVP.

Phase (Nombre d'analyses)		Total	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	Ba ₂ O
Gehlenite (155)	min	92	28,1	5,5	17,1	0,5	0,1	0,3	0	0	0	0	0
	max	101	62,7	23,5	52,3	11,5	12,9	10,7	9,5	2,1	2,4	0,9	5
	\bar{x}	99	48,6	14	28,7	4,4	0,5	1,3	0,4	0,3	0,4	0,1	0,1
	σ	1	6,7	3,4	4,7	1,9	1,1	1,6	0,8	0,3	0,4	0,1	0,6
Calcite (26)	min	52	48,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	max	77	76,6	3	3,6	4,2	0,1	0,6	0,7	0,2	0,2	0,2	0,1
	\bar{x}	69	67	0,4	0,7	0,5	0	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0
	σ	6	6,8	0,7	1,1	0,8	0	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0
Aluminium métallique (8)	min	169	0,2	162	0,8	0	0	0	0	0	0	0	0
	max	178	3,6	176	3	0	0,1	3	0,1	0,1	0,1	1,8	0
	\bar{x}	174	1,4	170	1,6	0	0	1,3	0	0	0	0,7	0
	σ	4	1,5	6,4	0,9	0	0	1,3	0	0	0	0,8	0
Quartz (4)	min	100	0,1	0	99,4	0	0	0	0	0	0	0	0
	max	100	0,1	0	99,8	0	0	0,1	0	0	0	0	0
	\bar{x}	100	0,1	0	99,6	0	0	0	0	0	0	0	0
	σ	0	0	0	0,2	0	0	0	0	0	0	0	0
Aluminates de calcium (3)	min	96	47,3	8,3	5,4	1,1	0,3	0,8	0,2	0	0,1	0	0
	max	98	76,7	19,7	6,9	5,1	0,7	11	12,7	0,2	0,1	0,1	0
	\bar{x}	97	63	15,8	6,1	2,8	0,6	4,5	4,4	0,1	0,1	0	0
	σ	1	15	6,5	0,7	2,1	0,2	5,7	7,2	0,1	0	0	0
Silicates de calcium (6)	min	96	60,5	0,3	26,9	0	0	0,1	0	0	0,1	0	0
	max	100	64,8	1,3	33,8	0,3	0,4	1,3	5,8	0,1	0,3	0	0,1
	\bar{x}	98	63	0,8	31,2	0,1	0,1	0,5	2	0,1	0,2	0	0
	σ	2	1,5	0,4	3,2	0,1	0,2	0,5	2,9	0	0,1	0	0
Oxydes de fer (7)	min	88	0,8	0,1	1	0	0	56,7	0	0	0	0	0
	max	100	21,1	5,4	10,9	2,2	0,5	93,8	0,4	0,2	0,3	0,4	0
	\bar{x}	96	7,4	1,4	3,3	0,5	0,2	82,9	0,2	0,1	0,1	0,2	0
	σ	5	7,9	1,9	3,4	0,8	0,2	12	0,1	0,1	0,1	0,2	0
Oxydes de titane (5)	min	96	5,3	4,6	2,8	0,5	25,4	0,2	0,1	0,1	0,1	0	0,3
	max	103	46	7,7	14	2,1	83,7	1,1	2,2	1,1	2,8	0,2	5
	\bar{x}	100	18,8	5,7	7,8	1,6	61,8	0,5	0,9	0,6	1,4	0,1	1,3
	σ	3	17	1,2	4,6	0,7	23	0,4	1	0,3	1,2	0,1	2

Les deux principales phases identifiées à la microsonde sont la gehlenite (155 analyses) et des phases calciques (calcite ou chaux, 26 analyses). Bien que la CVP contienne 5 % de chaux, la microsonde n'a pas permis de mettre cette phase en évidence. Il est possible que la chaux vive soit présente sous la forme de micro-inclusions qui ne peuvent pas être analysées par le faisceau d'électrons de taille trop importante. La somme des teneurs en oxydes semblent aller dans ce sens : pour la calcite, la somme des oxydes devrait être proche de 56 % (car la microsonde ne dose par le carbone) mais dans nos analyses, les valeurs sont plus élevées.

Cela peut s'expliquer par le fait que le faisceau ($3 \times 3 \mu\text{m}^2$) analyse en même temps des zones de calcite et des micro-inclusions de chaux ce qui a pour conséquence d'accroître la somme totale des oxydes.

Les autres phases peuvent être considérées comme mineures. Comme nous l'avons expliqué précédemment dans la partie IV.3.2, la microsonde confirme la présence d'aluminium métallique. Quatre analyses correspondent à du quartz déjà observé par DRX. Trois analyses contiennent CaO et Al_2O_3 comme oxydes principaux et peuvent être considérées comme des aluminates de calcium. Ces aluminates de calcium contiennent beaucoup d'impuretés telles que SiO_2 , MgO, P_2O_5 et Fe_2O_3 . De plus, la microsonde confirme la présence de C_2S précédemment identifiée par DRX. Enfin, deux nouvelles phases ont été détectées : des oxydes de fer et des oxydes de titane riches en calcium (qui pourraient être de la perovskite (CaTiO_3)). En regardant la composition chimique des cendres (Tableau II- 6, 1,3 % de Fe_2O_3 et 0,7 % de TiO_2), les concentrations de ces deux nouvelles phases doivent être relativement faibles ce qui explique que nous n'ayons pas pu les mettre en évidence par DRX.

Les résultats des six familles riches en CaO, SiO_2 et Al_2O_3 sont présentées dans un diagramme ternaire sur la Figure II- 10.

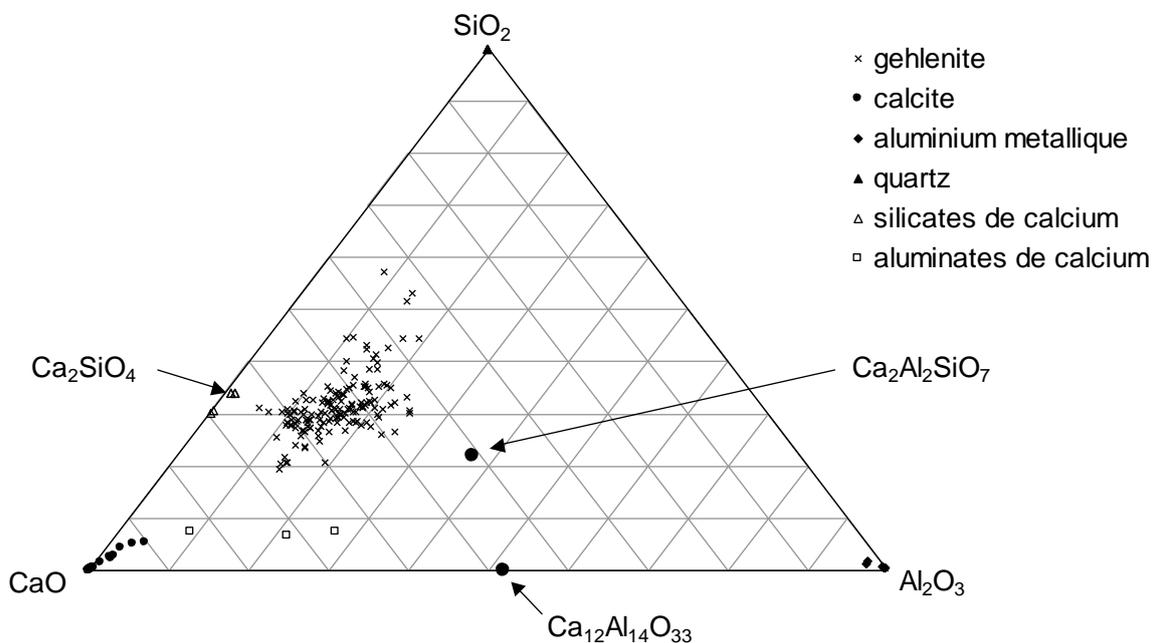


Figure II- 10 : Résultats des analyses à la microsonde dans un diagramme ternaire (SiO_2 - CaO - Al_2O_3)

Le diagramme ternaire de la Figure II- 10 confirme bien que la gehlenite est la phase la plus abondante dans la CVP même si elle a des caractéristiques particulières. Tout d'abord, sa composition moyenne est assez éloignée de celle d'une gehlenite classique (la gehlenite contenue dans la CVP est plus pauvre en Al_2O_3). Deuxièmement, les analyses de cette phase montrent systématiquement la présence de MgO : la concentration de MgO dans cette phase est comprise entre 1 et 10 % avec une valeur moyenne de 5 %. Ces analyses donnent l'impression que les minéraux constitutifs de la CVP sont similaires à des solutions solides de compositions chimiques variables. Quatre phases avec des compositions chimiques comparables coexistent dans ce matériau : la gehlenite ($Ca_2Al_2SiO_7$), la merwinite ($Ca_3Mg(SiO_4)_2$), la mayenite ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$) et le α' - Ca_2SiO_4 . Il est possible du fait de la taille du faisceau d'électrons que la microsonde analyse plusieurs phases simultanément (micromélanges) et que le résultat obtenu soit en fait le cumul des analyses de deux phases distinctes. Par exemple, certains points d'analyses considérés à première vue comme étant de la gehlenite pourraient en fait être des mélanges de C_2S et de mayenite. Quoiqu'il en soit, ces analyses montrent que comme la plupart des résidus de procédés thermiques, la minéralogie de la CVP est extrêmement complexe.

Enfin, pour clore les analyses des résultats obtenus à la microsonde, nous pouvons dire quelques mots sur les quatre éléments mineurs qui ont été analysés (Cr, Mn, Ba et Pb) et sur leur répartition dans le matériau. Dans le cas du chrome, comme nous l'avons dit précédemment, la concentration de cet élément dans les particules analysées est toujours inférieure à la limite de détection de l'appareil (0,1 %). Il semble donc que cet élément soit diffus dans la cendre à des concentrations trop faibles pour être mises en évidence par cette technique. Le manganèse lui est essentiellement concentré dans les particules d'aluminium métallique et d'oxyde de fer. Le baryum est essentiellement contenu dans la gehlenite et dans les oxydes de titane. Cet élément semble fortement concentré sous forme d'inclusions : des points d'analyse sont montés ponctuellement jusqu'à 5 % pour cet élément dans des particules de gehlenite. De plus, nous avons remarqué qu'au sein d'une même particule, les concentrations peuvent être à la fois nulles et relativement élevées ce qui va dans le sens de l'hypothèse d'inclusions de baryum dans les particules de gehlenite. Enfin le plomb s'est lui aussi révélé difficilement détectable à la microsonde. Lors de la campagne spécifique pour sa localisation, de rares analyses ponctuellement élevées (0,2 %) avaient révélés la présence de plomb dans de la gehlenite et dans une phase calcique (chaux ou calcite). Des analyses supplémentaires sont à envisager car toutes les phases minéralogiques de la cendre n'avaient pu être analysées mais surtout pour confirmer la présence de plomb dans la chaux. En effet, la chaux étant très soluble, le plomb pourrait être facilement relargué lors de l'utilisation de la CVP dans un contexte routier.

IV.3.4 Observations au MEB-EDS

Des observations au MEB couplées à des analyses élémentaires à l'EDS ont été réalisées sur la cendre. Pour cela, un échantillon de cendre a été préparé exactement comme pour une analyse à la microsonde. Le MEB a été utilisé en deux modes : le mode électrons secondaires (SEI) qui permet de faire des analyses morphologiques et le mode électrons rétrodiffusés (BSEI) qui donne une image en niveau de gris, chaque niveau de gris dépendant de la composition chimique des particules analysées. Enfin, l'EDS permet de réaliser des cartographies en élément.

Dans ce qui suit, nous ne présenterons que les conclusions de cette étude qui permettent de compléter les analyses ponctuelles faites à la microsonde. La cartographie élémentaire (Ca, Si, Al, Mg et Fe) sur des particules de gehlenite nous a permis d'observer des hétérogénéités au sein d'un même grain avec des zones fortement concentrées en fer, en magnésium, en aluminium ou encore en calcium. De plus, des zones concentrées en aluminium et en calcium ont confirmé la présence d'aluminates de calcium qui semblaient enchevêtrés à l'intérieur de la gehlenite. Cette hétérogénéité chimique se retrouve quel que soit le diamètre des particules (de 10 μm à 200 μm). Les phases calciques (CaCO_3 ou CaO) ont été observées soit sous forme d'inclusions de 5 μm de large et de 10 à 50 μm de long au sein de particule de gehlenite, soit rarement isolées. Des particules de quartz ont souvent présenté une croûte calcique de quelques microns. Enfin, la présence localisée d'aluminium métallique a aussi été observée en inclusions dans de grandes particules de gehlenite.

Ces observations au MEB-EDS nous ont confirmé que la phase majoritaire dans la CVP était une gehlenite magnésienne à la composition variable. Mais nous avons aussi pu voir que les différentes phases minéralogiques identifiées sont intimement liées. Cela va dans le sens de l'hypothèse présentée lors des observations au MEB selon laquelle un frittage partiel a eu lieu dans l'incinérateur [Mozzaffari, 2009]. En plus du quartz, nous avons trouvé de la mayenite, des phases calciques ainsi que de l'aluminium métallique en inclusions dans de la gehlenite.

IV.4 Caractérisation environnementale

Comme nous l'avons vu durant la caractérisation chimique, la CVP contient certains polluants susceptibles d'être relargués vers le milieu naturel durant l'utilisation de cette cendre en technique routière. Pour évaluer cet éventuel relargage, nous avons utilisé les essais de lixiviation en bûchée unique avec une granularité inférieure à 4mm et un rapport L/S de 10 [NF EN 12457-2]. Actuellement, la valorisation de ce type de matériau n'est pas réglementée. Pour évaluer la possibilité de valoriser la CVP, nous avons décidé de nous référer aux seuils des essais de lixiviation [NF EN 12457-2] présentés dans plusieurs règlements :

- la directive européenne concernant la mise en décharge des déchets qui classe les déchets en trois catégories en fonction de leur dangerosité : inerte, non-dangereux et dangereux [1999/31/CE],
- le projet de guide d'acceptabilité des déchets en techniques routières en cours de publication [Sétra, 2010] : ce guide définit plusieurs seuils selon les utilisations visées. Les seuils les moins sévères sont les « valeurs limites à ne pas dépasser pour être candidat à une utilisation en technique routière ». Ces seuils correspondent à ceux de la catégorie des déchets non-dangereux de la directive décharge,
- les seuils extraits de la réglementation allemande présentés dans l'article de Van Gerven et al. [Van Gerven, 2005] : en Allemagne, les déchets sont séparés en 7 classes de Z0 à Z7. Les déchets appartenant à la classe Z0 peuvent être recyclés sans aucune autre limitation. De plus, une classe spéciale a été créée pour les MIOM (BA) pour leur réutilisation en technique routière,
- les seuils français de la circulaire sur les mâchefers de 1994 [DPPR, 1994] pour leur valorisation en technique routière. Dans ce cas, il est recommandé d'effectuer 3 lixiviations successives de 16h d'où un rapport L/S de 30.

Les résultats de l'essai de lixiviation sur la CVP ainsi que les valeurs des différents seuils sont présentés dans le Tableau II- 10.

Tableau II- 10 : Résultats des essais de lixiviation sur la CVP (mg/kg ms)

	Concentrations des éléments lessivés par la CVP	Directive décharge européenne			Allemagne		France
		Inerte	Non-dangereux	Dangereux	Z0	BA	BA-V
L/S	10	10	10	10	10	10	30
As	<0,005	0,5	2	25	0,1	-	2
Ba	143,2	20	100	300	-	-	-
Cd	0,004	0,04	1	5	0,02	0,05	1
Cr tot	0,112	0,5	10	70	0,15	2	1,5
Cu	0,048	2	50	100	0,5	3	-
Hg	n.m.	0,01	0,2	2	0,002	0,01	0.2
Mo	0,042	0,5	10	30	-	-	-
Ni	0,080	0,4	10	40	0,4	0,4	-
Pb	2,840	0,5	10	50	0,2	0,5	10
Sb	0,025	0,06	0,7	5	-	-	-
Se	0,116	0,1	0,5	7	-	-	-
Th	<0.02	-	-	-	0,01	-	-
Zn	0,980	4	50	200	1	3	-
F ⁻	n.m.	10	150	500	-	-	-
Cl ⁻	n.m.	800	15000	25000	100	2500	-
SO ₄	n.m.	1000	20000	50000	500	1500	10000
FS	20053	4000	60000	100000	non précisé	non précisé	100000
pH	12,4	-	> 6	-	5,5-10	7-13	-

Les résultats de lixiviation de la CVP comparés aux différents seuils européens amènent plusieurs commentaires.

Les éléments les plus problématiques sont :

- le baryum dont les concentrations sont supérieures à celles retenues pour la classe des déchets non-dangereux donc supérieure aux critères d'acceptabilité des déchets en techniques routières selon le document récent du Setra,
- le plomb dont les concentrations sont élevées (supérieures aux seuils de mise en décharge pour déchets inertes ainsi qu'aux seuils allemands des classes Z0 et BA),
- le pH fortement alcalin est supérieur aux seuils quand ils sont définis du fait de la présence de CaO dans les cendres.

L'élément le plus concentré reste le baryum dont les teneurs sont très élevées par rapport aux seuils de la directive décharge. Nous pouvons remarquer qu'il n'y a pas de seuil pour cet élément dans les règles allemandes et dans la circulaire « mâchefers ». Autre point remarquable lorsque nous comparons les différentes réglementations entre elles, c'est l'absence de seuils sur le thallium excepté dans le cas de la classe Z0 allemande. En effet, cet élément est un poison très toxique notamment utilisé comme insecticide ou dans la mort-aux-rats. Nous pouvons donc être surpris de ne pas trouver de seuils sur cet élément. Enfin, lorsque nous étudions les seuils de la circulaire « mâchefers », nous pouvons aussi nous questionner sur la pertinence de ces seuils et sur le cas dérogatoire exceptionnel fait à ces matériaux. Les seuils donnés (même en les divisant par trois) sont très élevés par rapport aux autres (bien supérieurs aux seuils pour les décharges de déchets inertes) et le nombre d'éléments testés est excessivement restreint. Au regard de ces éléments, nous pouvons nous demander comment ont été établis ces seuils et à quelle réalité écotoxicologique ils peuvent correspondre. De plus, le débat sur l'équité des tests à faire subir aux différents déchets industriels pour pouvoir être valorisés en technique routière pourrait être relancé en comparaison de ce qui est demandé dans le cas des MIOM.

Pour en revenir au cas des CVP, les résultats présentés montrent qu'en l'état actuel des choses, ces cendres ne pourraient pas être valorisées en technique routière selon le guide d'acceptabilité des déchets [Sétra, 2010] à cause du relargage trop important du baryum. Des essais sont actuellement en cours pour voir comment il serait possible de réduire l'impact environnemental de la CVP (et notamment du point de vue du baryum) afin de rendre la cendre acceptable pour sa valorisation en technique routière.

IV.5 Etude de variabilité

La production de la CVP fait appel à un mélange de divers produits d'origine variée (boue de désencrage, boue de station d'épuration, déchets de scierie ...). Afin de s'assurer de la représentativité des caractéristiques précédemment définies, une campagne de prélèvement a été effectuée entre la fin décembre 2008 et le mois de mars 2009 avec un prélèvement par semaine.

Treize échantillons de cendre ont été analysés du point de vue chimique, minéralogique, physique et géotechnique au laboratoire d'Eiffage Travaux Publics à Ciry-Salsogne et au LMDC à Toulouse. Le Tableau II- 11 présente les caractéristiques granulométriques moyennes des 13 échantillons de CVP.

Tableau II- 11 : Caractéristiques granulométriques moyennes des CVP

Semaine	tamisage		Laser
	< 250 μ m (%)	< 63 μ m (%)	D10 (μ m)
51	84	40	3,9
52	91	49	3,0
1	82	36	4,2
2	86	44	4,4
3	80	38	4,7
5	87	44	5,4
6	90	56	3,7
8	87	53	4,9
9	n.m.	n.m.	5,4
10	n.m.	n.m.	5,0
11	89	59	4,1
12	80	48	4,5
13	87	56	3,4
Minimum	80	36	3,0
Maximum	91	59	5,4
Moyenne	86	48	4,4
Ecart type	4	7	0,7

Les essais présentés dans le Tableau II- 11 ont été réalisés au laboratoire d'Eiffage Travaux Publics à Ciry-Salsogne différemment des essais que nous avons réalisés sur l'échantillon de cendre que nous avons étudié. Il est dès lors difficile de comparer nos résultats à ceux présentés dans ce tableau. Néanmoins, les résultats obtenus sont tout à fait intéressants pour étudier l'homogénéité de la production sur les caractéristiques granulaires des cendres produites. La fraction grossière supérieure à 250 μ m est de l'ordre de 15 % et varie de +/- 5 %. Comme nous l'avons fait remarquer sur la cendre que nous avons étudiée, la présence importante de particules grossières sera problématique dans l'optique de la formulation d'un LHR (dont la population > 90 μ m est limitée à 15% [NF P 15 108]). La fraction des fines inférieures à 63 μ m est en moyenne de 50 % et la dispersion pour cette caractéristique est un peu plus importante (+/- 10 %). Les données du D10 obtenues au laser sont régulières et se situent entre 3 et 5,5 μ m. On peut donc conclure que globalement, les cendres produites sont homogènes du point de vue de la granularité.

Le Tableau II- 12 présentent, pour les 13 échantillons testés, les teneurs de certains composés chimiques importants : la fraction soluble, les sulfates, la CaO, la calcite, la perte au feu à 1000°C et la perte au feu à 550°C (organiques). Dans la dernière colonne, nous avons reporté quelques valeurs de dosage de l'aluminium métallique contenu dans les CVP. En effet, compte tenu de la durée du dosage, nous n'avons pas réalisé la mesure sur tous les échantillons. Nous voulions néanmoins vérifier sur d'autres échantillons la présence inexplicquée de cette phase. Les valeurs que nous avons obtenues sur la CVP étudiée précédemment dans ce chapitre sont rappelées sur la dernière ligne du Tableau II- 12 (« CVP ref »).

Tableau II- 12 : Caractéristiques chimiques moyennes des CVP

Semaine	Fraction soluble (%)	Sulfates (%)	CaO (%)	CaCO ₃ (%)	PF 1000°C (%)	PF 550°C (%)	Al métal (%)
51	7,4	1,3	5,9	10 - 11	6,0	2,1	0,01-0,1
52	6,6	1,3	7,0	9 - 10	3,7	2,6	
1	6,1	1,3	7,2	7 - 8	3,2	1,5	
2	4,1	1,4	6,2	5 - 6	3,3	1,5	
3	4,5	1,3	5,2	6 - 7	2,6	2,0	
5	5,6	1,4	5,7	8 - 9	2,5	2,2	0,01-0,2
6	6,8	1,3	6,2	7 - 8	5,3	1,2	
8	7,8	1,2	8,4	2 - 3	5,7	2,3	0,1-0,2
9	6,6	1,3	6,3	8 - 9	4,9	1,0	
10	5,8	1,7	5,3	6 - 7	4,9	1,3	
11	4,2	1,6	4,6	9 - 10	5,9	1,1	0,02-0,2
12	4,9	1,4	4,9	5 - 6	5,1	0,9	
13	6,6	1,5	5,2	5 - 6	3,9	1,1	
Minimum	4,1	1,2	4,6	2	2,5	0,9	0,01
Maximum	7,8	1,7	8,4	11	6,0	2,6	0,2
Moyenne	5,9	1,4	6,0	7	4,4	1,6	0,12
Ecart type	1,2	0,1	1,0	2	1,2	0,5	0,04
CVP ref	2,0	1,3	5,0	8-10	5,7	1,0	0,01-0,2

Les paramètres suivis lors de l'étude de variabilité chimique varient mais restent dans les mêmes ordres de grandeur. Le paramètre le plus variable est la teneur en calcite qui fluctue entre 2 % et 11 % avec un échantillon tout à fait particulier (semaine 8) dont les teneurs en calcite sont très faibles. C'est d'ailleurs pour cet échantillon que les teneurs en CaO sont les plus élevées ce qui semble être cohérent. La perte au feu à 1000°C qui est en partie fonction de la teneur en calcite varie elle d'un facteur 3 (de 2,5 à 6 %). La teneur en CaO est aussi un paramètre important pour le comportement des cendres : ce paramètre varie de 4,6 et 8,4 % donc dans des proportions moins importantes que la perte au feu à 1000°C et que la teneur en calcite. La teneur en CaO va directement influencer sur la fraction soluble et on constate que ces deux grandeurs varient à peu près dans les mêmes proportions. De plus, les teneurs en matières organiques et en sulfates varient dans des proportions plus faibles, en partie sûrement car leurs moyennes sont moins élevées (1,6 % pour les matières organiques et 1,4 % pour les sulfates). Enfin, une faible fraction en aluminium métallique a été systématiquement mesurée dans les cinq échantillons testés. Les teneurs en aluminium métallique mesurées varient entre 0,1 et 0,4 % (avec une moyenne à 0,24 %).

Pour conclure sur les valeurs présentées dans le Tableau II- 12, nous pouvons constater que la cendre qui nous a servi de référence au cours de cette thèse est dans la moyenne des échantillons recueillis sur site. Elle présente une teneur en CaO légèrement plus faible que la teneur moyenne et une teneur en calcite légèrement plus élevée.

Pour clore cette étude de variabilité des cendres, nous nous sommes intéressés aux variations éventuelles de compositions minéralogiques. La Figure II- 11 présente les diagrammes de DRX de l'échantillon de CVP de référence caractérisé précédemment (CVP ref), ainsi que trois autres échantillons issus de la campagne d'échantillonnage :

- l'échantillon de la semaine 8 où a été mesuré le minimum de calcite (2-3 %) et le maximum de CaO (8,4 %),
- celui de la semaine 51 qui contient le maximum de calcite (10-11 %)
- et l'échantillon de la semaine 11 qui contient le moins de CaO (4,6 %).

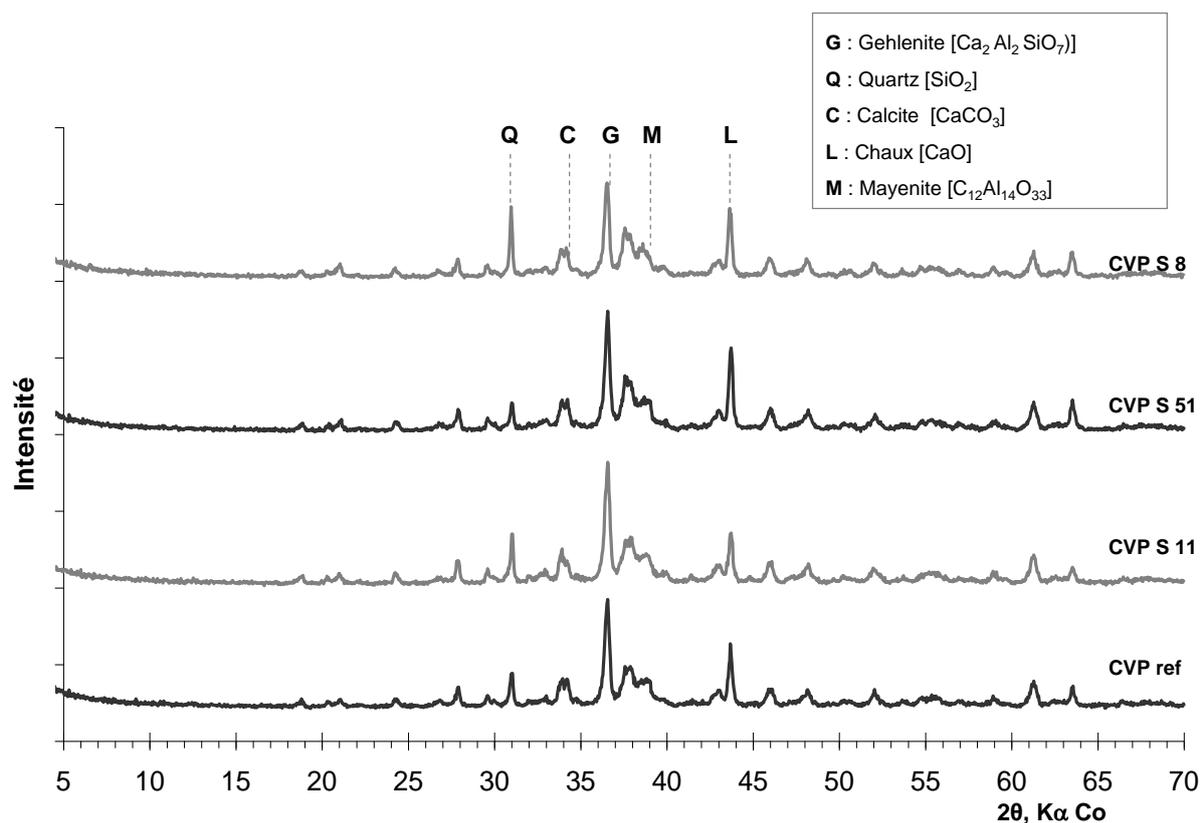


Figure II- 11 : Diffractogrammes de 4 échantillons de CVP échantillonnés en 2008 et 2009

Les diffractogrammes de la Figure II- 11 sont représentatifs de la diversité des 13 échantillons étudiés. A première vue, les quatre diffractogrammes de rayons X sont superposables. Nous observons néanmoins des variations d'intensité des pics principaux de l'ensemble des phases qui traduisent des variations de quelques pourcents des proportions des phases.

L'ensemble des résultats présentés durant cette étude de variabilité montre que globalement les caractéristiques des différentes cendres produites sont assez homogènes et présentent peu de variation. Ce point est très intéressant car il permet de généraliser les résultats obtenus sur la cendre la plus étudiée durant cette thèse. Les CVP étant des sous-produits industriels obtenus à partir de matériaux de qualité et de quantité variables, il convient toutefois de rester prudent et des prélèvements étalés dans le temps devront être faits pour confirmer ces premières conclusions.

IV.6 Réactivité à l'eau et au gypse

Pour évaluer la réactivité de la cendre de papeterie, nous avons fabriqué des pâtes que nous avons conservées dans des récipients hermétiques pendant 28 jours. Passé ce délai des analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées afin de voir les éventuelles variations minéralogiques.

Deux pâtes ont été testées :

- 100 % de cendre de papeterie : dans ce cas, nous cherchons uniquement à tester la réactivité de la cendre en présence d'eau,
- 90% de cendre de papeterie et 10 % de gypse : nous avons décidé d'ajouter du gypse à la CVP car des essais passés sur des matériaux similaires riches en mayenite avaient montré que l'ajout de gypse permettait d'augmenter les résistances mécaniques des mélanges. Il est à noter que Bai et al. [Bai et al., 2003] avaient procédé de même en utilisant deux pourcentages de gypse (5 et 10 %).

Au bout de 28 jours, les deux pâtes ont fait prise. La pâte fabriquée par simple hydratation de la CVP a fortement durci en 28 jours sans expansion volumique. Le durcissement de la pâte composée à 90 % de la cendre de papeterie et 10 % de gypse a été apparemment plus faible (appréciation qualitative) et s'est accompagné d'une expansion volumique (fissuration du pilulier de conservation).

La Figure II- 12 présente les diffractogrammes de ces deux pâtes âgées de 28 jours. Le diffractogramme de la CVP anhydre est rappelé pour pouvoir apprécier la consommation de certaines phases ainsi que l'apparition de nouveaux hydrates.

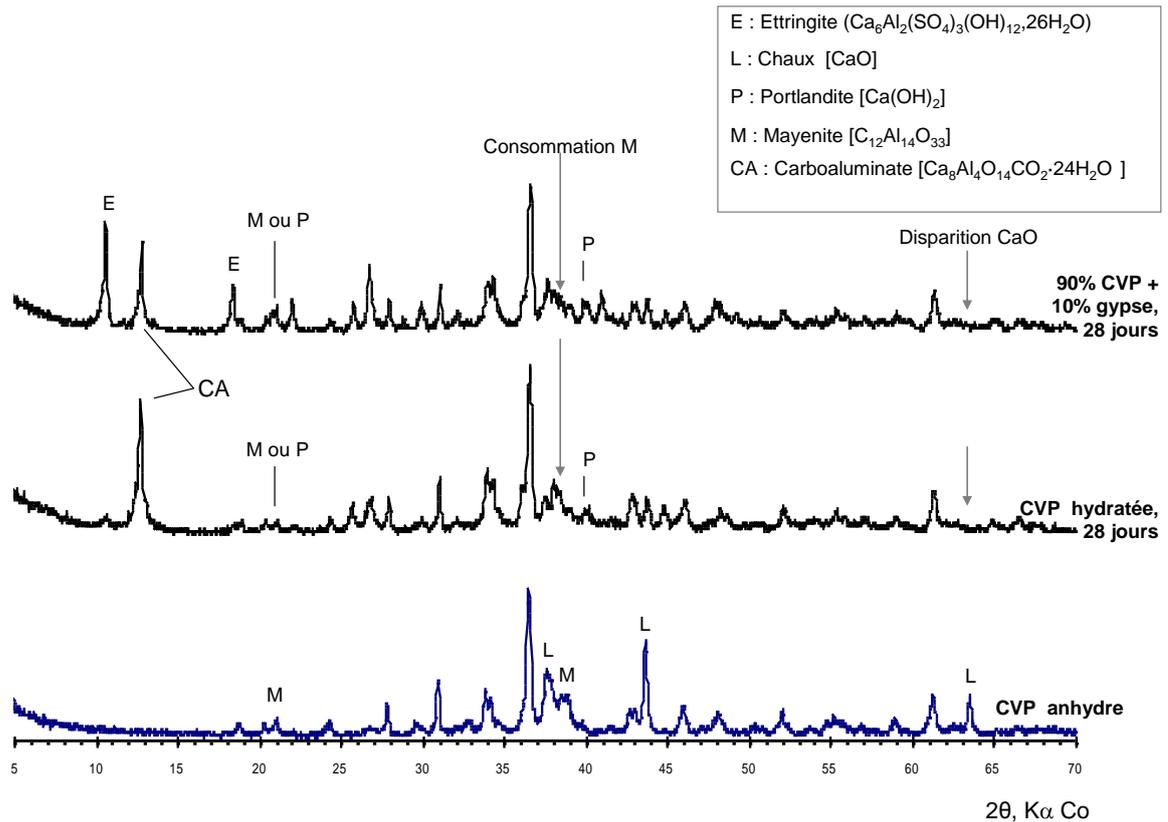


Figure II- 12 : Diffractogrammes de la CVP anhydre et hydratée à 28 jours (avec et sans gypse).

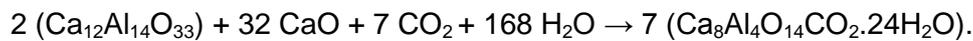
La CVP est un matériau hydraulique, sa simple hydratation conduit à une prise et un durcissement de la pâte. Le diffractogramme de la pâte de CVP hydratée après 28 jours de conservation nous donne quelques renseignements sur les réactions d'hydratation:

- la chaux contenue dans la CVP est totalement hydratée comme en témoigne la disparition du pic à $63,5^\circ 2\theta_{Co}$. Cette chaux est en partie transformée en portlandite ($Ca(OH)_2$),
- d'autres phases hydrauliques contenues dans la CVP, comme la mayenite ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$) et α' - Ca_2SiO_4 réagissent avec l'eau (forte diminution des pics entre 37 et $39^\circ 2\theta_{Co}$). Pour ces deux phases, il est plus difficile d'apprécier leur consommation en raison du grand nombre de pics.

L'hydratation de la mayenite produit deux types d'aluminates de calcium hydraté:

- la principale (pics noté CA sur la Figure II- 12) correspond à un carboaluminate : $\text{Ca}_8\text{Al}_4\text{O}_{14}\text{CO}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (International Centre for Diffraction Data (ICDD) Numéro de référence: 36-0129) ou $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6 (\text{CO}_3)_{0,5}(\text{OH})_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (41-0221))
- la mineure est l'ettringite.

La formation de ce type de carboaluminates a déjà été constatée lors de l'hydratation de déchets contenant des aluminates de calcium anhydres. Ce fut le cas par Bai pour la CVP [Bai, 2003] ou pour les cendres volantes de MIOM [Aubert, 2006]. L'hydratation de la mayenite en carboaluminate nécessite de la chaux comme le montre la réaction suivante:



Cela explique pourquoi l'intensité de la portlandite formée lors de l'hydratation de la chaux est très faible: une partie de la chaux est utilisée pour la formation du carboaluminate. La faible présence de l'ettringite est expliquée par la faible teneur en sulfate de la CVP (1,3 % comme indiqué dans le Tableau II- 6). En présence de sulfate, l'ettringite se forme au lieu du carboaluminate.

Ces résultats confirment ceux trouvés lors de la caractérisation minéralogique de la CVP. Les phases hydrauliques tels que chaux, α' - Ca_2SiO_4 et mayenite réagissent avec l'eau et conduisent à la prise et au durcissement de la pâte. La réactivité hydraulique que présente la CVP est très intéressante en vue d'une utilisation dans des liants hydrauliques. Enfin, en dépit des présences de chaux, d'aluminium métallique et d'une faible proportion de sulfates, la CVP ne gonfle pas lors de son hydratation.

L'ajout de 10 % de gypse dans la pâte de CVP a permis la formation d'ettringite au sein de la pâte. La composition de cette nouvelle phase est possible grâce à l'apport de sulfates mais nécessite aussi une source d'aluminium. En plus de l'apparition de l'ettringite, les mêmes évolutions minéralogiques sont observées que lors de l'hydratation de la cendre. Enfin, nous pouvons remarquer qu'il ne reste plus de gypse résiduel à 28 jours. La CVP serait donc capable de consommer plus de gypse. La capacité de la CVP à consommer du gypse fera partie du chapitre III.

V CONCLUSION

Ce chapitre de caractérisation des matériaux été effectuée afin d'évaluer la possibilité de les utiliser en tant que composant de liants hydrauliques. La partie portant sur la CVP est plus importante car il existe peu d'études antérieures sur ce type de matériau et les problématiques rencontrées étaient plus variées que pour la caractérisation de la pouzzolane.

Un point important de la caractérisation de la pouzzolane a porté sur la définition d'indice de broyabilité nécessaire pour envisager la production industrielle d'un filler pouzzolanique. Les essais de broyage de la pouzzolane ont révélé que c'était un matériau énergivore, élément à ne pas négliger lors du chiffrage d'une unité de broyage. La caractérisation chimique a montré que la pouzzolane était composée à 71,5 % de silice (45,3 %), de fer (13,6 %) et d'alumine (12,6 %). La caractérisation minéralogique n'a pas mis en évidence de minéraux hydrauliques mais la quantification de la phase amorphe a montré que la pouzzolane renferme 33 % de verre ce qui laisse présager d'un comportement pouzzolanique.

La caractérisation physique des cendres a montré que la CVP est une poudre fine mais qu'elle contient une part non négligeable de particules grossières qui pourrait poser problème dans l'optique de la formulation d'un LHR (dont la population > 90 µm est limitée à 15 % [NF P 15 108]). Des essais de broyage ou de criblage pourraient être réalisés ultérieurement pour réduire la quantité de particules grossières ce qui pourrait aussi avoir des effets sur la réactivité globale de la cendre.

Du point de vue chimique, la CVP est riche en calcium, silicium et en aluminium (87 %). Les autres éléments sont présents en faible quantité (moins de 2 %) excepté la magnésie MgO que l'on trouve à hauteur de 5 %. La caractérisation minéralogique (analyse DRX et microsonde) a mis en évidence la gehlenite comme le principal minéral contenu dans la CVP qui semble être stable en présence d'eau (hauteurs de pics équivalentes sur les diffractogrammes de la figure II-12). La CVP présente la particularité de contenir des minéraux hydrauliques : la chaux (CaO), la mayenite (Ca₁₂Al₁₄O₃₃) et un silicate de calcium (α'-Ca₂SiO₄). Ces phases réagissent en présence d'eau et conduisent à la prise et au durcissement des pâtes à base de CVP. Ces caractéristiques sont favorables en vue d'une valorisation en technique routière.

Néanmoins, d'autres caractéristiques de la cendre pourraient poser problème. Les observations au MEB ont montré que les particules de CVP sont très poreuses. Cette importante porosité peut entraîner des problèmes de maniabilité des liants à base de cette cendre. En plus, nous avons montré que la CVP contient entre 0,2 à 0,3 % d'aluminium métallique qui peut provoquer en milieu basique des gonflements. Même si les résultats de l'étude de la réactivité de la pâte de CVP n'ont pas montré de gonflement au cours de son hydratation, c'est un point important à surveiller que nous aborderons dans les chapitres suivants. Les 5 % de chaux (CaO) présentent aussi une source potentielle de gonflement mais cela peut être aussi un avantage dans la mesure où elle pourrait être utilisée pour activer des matériaux pouzzolaniques (LHF, pouzzolanes ...). La CVP pourrait être aussi utilisée pour la stabilisation des sols lors de travaux routiers au même titre que la chaux est utilisée pour sécher et renforcer les résistances mécaniques des sols.

Enfin, l'impact environnemental de la CVP a été évalué par un essai de lixiviation. Les résultats obtenus ont été comparés à différents seuils français et européens. Cette comparaison nous a permis de remettre en question la pertinence de ces seuils ainsi que le choix de certains éléments plutôt que d'autres. Quoiqu'il en soit, un projet de guide d'acceptabilité des déchets en technique routière est en cours de publication en France [Sétra, 2010]. Ce guide définit plusieurs seuils selon les utilisations visées. Les résultats obtenus sur la CVP font que ces cendres dans l'état actuel des choses ne pourraient pas être valorisées en technique routière selon ce guide à cause du relargage trop important de baryum. Des essais sont actuellement en cours pour voir comment réduire la lixiviation de cet élément et rendre ainsi la cendre acceptable pour une valorisation en technique routière.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont montré que les deux matériaux étudiés sont très différents. D'un point de vue de leur réactivité, ces deux matériaux présentent aussi des potentiels très différents, spécifiques à leur nature minéralogique : la pouzzolane aura certainement des propriétés pouzzolaniques alors que la CVP est hydraulique et un ajout de gypse pourrait même améliorer les caractéristiques des LHR formulés à base de CVP. La caractérisation de la réactivité de ces deux matériaux en présence de chaux et de gypse fera l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 3: Méthode de quantification de la réactivité des produits à la chaux et au gypse

<i>I Introduction</i>	96
<i>II Compléments bibliographiques</i>	97
II.1 Généralités sur les additions minérales.....	97
II.2 Essais existants pour évaluer la réactivité des additions minérales.....	98
II.2.1 Mesure d'indice d'activité	98
II.2.2 Méthodes calorimétriques	99
II.2.3 Détermination de la pouzzolanité d'un matériau	99
<i>III Définition du mode opératoire</i>	101
III.1 Préparation des matériaux : analyse sur pâte humide ou séchée ?	101
III.2 Dosage du gypse non consommé par dissolution.....	101
III.3 Présentation de la procédure développée.....	103
III.3.1 Confection des pâtes et préparation des échantillons pour analyses	103
III.3.2 Dosage par voie chimique.....	104
III.3.3 Analyse minéralogique par Diffraction des Rayons X.....	107
III.3.4 Etude qualitative du gonflement et de la prise des pâtes.....	107
III.3.5 Présentation des résultats.....	108
<i>IV Résultats sur 3 types de matériaux</i>	109
IV.1 Le filler siliceux	109
IV.2 La pouzzolane de Saint Thibéry.....	111
IV.2.1 La pouzzolane de 11000 cm ² /g de 7 jours à 1 an.....	111
IV.2.2 Effet de la finesse de la pouzzolane	116
IV.3 La cendre volante de papeterie (CVP)	122
<i>V Fiabilité de la méthode</i>	127
V.1 Précision de la méthode et reproductibilité	127
V.1.1 Etude sur filler siliceux à 0 et 7 jours	127
V.1.2 Etude sur la pouzzolane 3000 cm ² /g à 0-7-28 jours.....	128
V.2 Essais sur mélanges optimisés.....	130
V.2.1 Mélange optimisé à base de pouzzolane 11000 cm ² /g	130
V.2.2 Mélange optimisé à base de CVP.....	132
<i>VI Conclusion</i>	134

I INTRODUCTION

L'objectif de ce travail de thèse est de valoriser au mieux des matériaux d'origines variées (sous-produits industriels et matériaux naturels) dans la production de LHR. Comme nous l'avons présenté dans le chapitre I, deux matériaux se sont dégagés au démarrage de la thèse : une pouzzolane naturelle et une cendre volante de papeterie (CVP). Le chapitre II a porté sur la caractérisation de ces deux matériaux. Ce troisième chapitre va s'attarder sur l'étude de leur réactivité.

Pour formuler des LHR à base de pouzzolane ou de CVP, nous avons voulu éviter de procéder à une formulation par tâtonnements ce qui aurait entraîné des plans d'expériences lourds pour valider les liants d'un point de vue performantiel (essais sur mortiers et éprouvettes de sols traités). Nous avons donc cherché à quantifier la réactivité de ces matériaux afin d'orienter les futures formulations testées dans le chapitre IV. Le choix des activants étudiés s'est porté sur la chaux et le gypse. Les études des réactions à la chaux sont très classiques pour les matériaux cimentaires en général et pour les matériaux pouzzolaniques en particulier. Par contre, l'utilisation du gypse comme activant est moins développée (mise à part dans certains cas tels que l'activation des LHF ou la fabrication de ciments expansifs ou à retrait compensé). Comme nous l'avons justifié dans le chapitre II à l'occasion de l'étude qualitative de la réactivité de la CVP, le choix d'utiliser du gypse dans nos mélanges nous a été dicté par des résultats antérieurs à cette étude.

Nous avons donc cherché dans ce troisième chapitre à mettre en place une méthode originale de caractérisation de la réactivité à la chaux et au gypse sur pâte de nos produits. Nous débuterons ce chapitre par un complément bibliographique sur les essais de réactivité spécifiques aux additions minérales dans les ciments et les bétons, avant de développer la méthode utilisée ainsi que les résultats obtenus sur différents types de matériaux : un filler siliceux considéré comme inerte servant de référence, la pouzzolane de Saint Thibéry à différentes finesses et enfin la CVP. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous tenterons d'évaluer la précision de notre méthode de dosage par différents essais.

II COMPLEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

II.1 Généralités sur les additions minérales

L'utilisation d'additions minérales dans les ciments et les bétons est une chose courante et nécessaire d'un point de vue économique et écologique, sans être préjudiciable aux propriétés mécaniques de l'ouvrage. L'incorporation de ces additions dans les matrices cimentaires fait l'objet de diverses normes en fonction du type d'utilisation comme pour les ciments spécifiques aux bétons [NF EN 197-1, NF EN 206-1], pour les LHR [NF P 15-108], pour les ciments à faible chaleur d'hydratation [NF EN 14216] ou en fonction de l'addition [NF EN 450-1, NF EN 13263-1, NF EN 15167-1, NF EN 196-5, ...]. Ces nombreuses normes reflètent la diversité des additions (origine, chimie, minéralogie, réactivité,...).

La norme européenne EN 206-1 définit les règles d'utilisation des constituants des bétons en Europe. Deux types d'additions sont définis:

- Type I : additions quasiment inertes, on y trouve les fillers (calcaires et siliceux) [NF EN 12620] et les pigments [NF EN 12878],
- Type II : additions à caractère pouzzolanique ou hydraulique latent, comme les cendres volantes, les fumées de silice et les laitiers vitrifiés moulus de hauts-fourneaux.

La norme européenne EN 197-1 qui traite des critères de conformité des ciments en Europe pour les bétons courants dénombre 8 constituants principaux en plus du clinker (K): les LHF granulés (S), les pouzzolanes naturelles (P) et calcinées (Q), les schistes calcinés (T), les cendres volantes siliceuses (V) et calciques (W), les calcaires (L et LL) et la fumée de silice (D).

Les exigences pour chacun de ces matériaux se trouvent dans la norme qui lui est dédiée:

- pour les additions calcaires: NF P 15-108,
- pour les additions siliceuses : NF EN 14216,
- pour les cendres volantes: NF EN 450-1,
- pour la fumée de silice: NF EN 13263-1,
- pour les laitiers granulés de haut-fourneau moulus: NF EN 15167-1,
- pour les pouzzolanes naturelles : NF EN 196-5.

II.2 Essais existants pour évaluer la réactivité des additions minérales

Du point de vue réactivité, les additions minérales se répartissent en 3 classes:

- les additions inertes (classées type I dans la norme EN 206- 1) qui n'ont pas de réactivité propre mais peuvent améliorer les propriétés physiques des ciments (telles que l'ouvrabilité ou la rétention d'eau),
- les additions hydrauliques (classées type II dans la norme EN 206- 1) qui font prises en présence d'eau et dont le durcissement perdure en milieux aqueux,
- les additions pouzzolaniques (classées type II dans la norme EN 206-1) qui font prises et durcissent en présence de chaux et d'eau.

Depuis longtemps de nombreux auteurs ont essayé de mettre en place des indices traduisant la réactivité des additions minérales. Ces indices reposent sur des paramètres et sur des méthodes différentes :

- les cinétiques de réaction,
- la mesure d'indice d'activité,
- le temps de prise,
- le développement des résistances mécaniques,
- la durabilité,...

Nous présenterons ici les principaux essais de réactivité issus de la bibliographie.

II.2.1 Mesure d'indice d'activité

Les indices d'activités sont basés sur des critères de résistances mécaniques sur mortiers normalisés à 28 et 90 jours [NF EN 196-1]. Ils sont couramment utilisés et reposent sur le rapport des résistances mécaniques entre un mortier normalisé standard (100 % de ciment) et un mortier comportant 15 à 50 % de l'addition à tester en remplacement du ciment. Cet indice de réactivité permet dans le cadre de la formulation d'un béton [EN 206-1] de prendre en compte la réactivité propre d'une addition normalisée de type I ou II de manière à définir le taux de remplacement maximal du ciment par l'addition au moyen du calcul du liant équivalent : Liant équivalent (Leq) = $C + k * A$

où C = quantité de ciment CEM I en kg/m^3 , A = quantité de l'addition en kg/ m^3 et k = coefficient de prise en compte de l'addition à condition que l'indice d'activité de l'addition à considérer soit supérieur aux critères définis par la norme.

II.2.2 Méthodes calorimétriques

L'activité hydraulique d'un liant peut être évaluée par des mesures de chaleur d'hydratation. Deux méthodes sont normalisées : la méthode de Langavant par calorimétrie semi-adiabatique [NF EN 196-9] et celle par dissolution [NF EN 196-8]. Ces essais sont basés sur le principe de réactions exothermiques de l'hydratation d'un ciment. Ils ont pour but de mesurer en continu la chaleur d'hydratation spécifique d'un liant pendant quelques jours et ainsi de déterminer son énergie d'activation apparente. Ce sont des essais rapides pour comparer la réactivité entre deux liants mais l'interprétation des flux de chaleur reste complexe.

II.2.3 Détermination de la pouzzolanité d'un matériau

Un matériau pouzzolanique se définit par sa capacité à réagir en présence de chaux nommé couramment pouzzolanité. Leur réactivité peut donc être évaluée en mesurant la quantité de chaux fixée par le matériau. On obtient ainsi des indications sur la cinétique de réaction mais ça ne permet pas de prévoir les résistances mécaniques. Il serait ainsi plus juste de parler d'indice d'activité potentiel.

Plusieurs essais se basant sur ce principe ont été développés afin de quantifier la chaux fixable par un matériau pouzzolanique. A l'origine, l'indice d'activité Chapelle [NF P 18-513] consistait à suivre l'évolution de la fixation de chaux dans une solution de matériau saturée en chaux à 90°C. La fixation de chaux était alors déduite de la différence de quantité d'hydroxyde de calcium résiduelle au bout de 24 h entre la solution contenant le matériau testé et la solution de contrôle. Ce type d'essai a été critiqué par Ambroise [Ambroise, 1984 & 1987] car la température élevée modifie la cinétique de la réaction mais surtout la nature des hydrates formés et donc la représentativité du test.

La norme NF EN 196-5 se base sur le même principe. Elle évalue la pouzzolanité en comparant la concentration en ions calcium, exprimée sous forme d'oxyde de calcium, présente dans la solution aqueuse en contact avec le ciment hydraté, après une période de temps déterminée, avec la quantité d'ions calcium capable de saturer une solution de même alcalinité. On considère alors que le ciment satisfait à l'essai si la concentration d'ions calcium dans la solution est inférieure à la concentration de saturation.

En 2007, Garcia et al. ont mis au point un essai dit accéléré pour étudier la pouzzolanité de boues de papeterie calcinées [Garcia, 2007]. Ce test est une variante de l'essai Chapelle avec des durées d'essai plus longues (1, 7, 28 ou 90 jours) et une température modérée (40°C).

Il existe aussi un essai de réactivité à la chaux spécifique aux pouzzolanes utilisées dans le domaine du terrassement. Il s'agit de l'essai décrit dans la norme NF P 98-104 qui s'applique

Chapitre 3: Méthode de quantification de la réactivité des produits à la chaux et au gypse

aux pouzzolanes utilisées en assise de chaussées. La réactivité des pouzzolanes à la chaux est évaluée à partir de résistances en compression simple à 60 et 360 jours. Les résistances mécaniques sont mesurées avec une force imposée sur des éprouvettes cylindriques ($\phi 5 \times 10$) constituées d'un mélange de pouzzolane (de granularité définie), de chaux aérienne calcique éteinte et d'eau [NF P 98-101]. La proportion de chaux doit être égale dans le mélange sec à 12 % de CaO libre et la teneur en eau est définie par l'optimum Proctor modifié [NF P 98-231-1].

Nous pouvons aussi évaluer la pouzzolanité comme réactivité hydraulique en suivant l'évolution des propriétés mécaniques de mélanges « pouzzolanes– $\text{Ca}(\text{OH})_2$ » sur mortiers ou sols traités suivant les applications visées. Si on observe une augmentation des performances au cours du temps alors le matériau est considéré comme étant pouzzolanique [Lea's, 2004] [Bich, 2005]. Nous pouvons alors suivre les performances mécaniques en mesurant les résistances en compression simple et les modules d'élasticité (R_c et E). La cinétique des réactions pouzzolaniques peut être lente et il est alors préférable de suivre ce type d'étude sur le long terme (180 et 360 jours).

Les réactions pouzzolaniques étant souvent longues à se développer, Argawal [Argawal, 2006] a mis en place un essai accéléré sur mortier afin de discriminer la pouzzolanité de différents matériaux. Cet essai permet en 7 jours, en conservant dans de l'eau à 65°C les mortiers contenant 10 % des additions à tester, d'obtenir les résistances mécaniques de ces mêmes mortiers à 28 jours conservés dans des conditions normales (20°C).

D'autres outils peuvent être utilisés pour quantifier la pouzzolanité d'un matériau. Ils reposent toujours sur la quantification de la chaux résiduelle dans des pâtes (par exemple avec un suivi par diffraction des rayons X de la présence de chaux ou sa quantification par analyse thermogravimétrique).

III DEFINITION DU MODE OPERATOIRE

III.1 Préparation des matériaux : analyse sur pâte humide ou séchée ?

Lors d'essais préliminaires qui avaient pour but d'évaluer la possibilité de doser par voie chimique les quantités de chaux et de gypse consommables par un matériau, une partie des tests a été menée afin de choisir si les analyses devaient être effectuées sur pâte séchée ou sur pâte humide. En effet, l'ensemble des dosages que nous utilisons (dosage de la chaux libre par la méthode Leduc et dosage de la calcite par calcimétrie Bernard) se font habituellement sur poudre. Ainsi, dans un premier temps, nous avons cherché à choisir le mode de broyage et de séchage le plus adapté qui entraîne le moins de perturbations dans nos échantillons.

Nous avons choisi de broyer nos pâtes manuellement au mortier d'agate car le broyage intensif à l'aide d'un broyeur à galet peut entraîner des modifications importantes des phases hydratées présentes dans les matériaux.

Concernant le séchage, la lyophilisation a été éliminée car elle présente le risque de fragiliser les hydrates présents dans les pâtes. Le séchage par filtration sous-vide à l'aide d'acétone a lui aussi été écarté car des essais ont montré que des éléments solubles comme la chaux ou le gypse qui nous intéressent étaient entraînés dans la solution filtrée. Nous avons alors choisi de sécher nos pâtes en les broyant au sein d'un mortier d'agate à l'aide d'acétone et d'une étuve à 50°C.

Une étude comparative (résultats non présentés ici pour ne pas alourdir le manuscrit) a été effectuée sur un mélange de filler siliceux, de chaux et de gypse (65 % + 15 % + 20 %, Eau/Solide = 0,5) âgé de 56 jours humide et séché dans une étuve à 50°C à l'aide d'acétone. La calcite a été quantifiée sur la pâte avant et après séchage. Sur l'échantillon de pâte séché, nous avons pu doser jusqu'à 10 % de calcite alors qu'au maximum nous n'en avons trouvé que 3 % sur la pâte humide. L'importance du phénomène de carbonatation lors du séchage des pâtes couplées aux incertitudes sur les mesures de teneur en eau ont rendu difficile les bilans de phases. Nous avons donc choisi de travailler sur pâte humide après avoir vérifié la faisabilité des dosages lors d'essais préliminaires.

III.2 Dosage du gypse non consommé par dissolution

Pour procéder au dosage du gypse non consommé dans nos pâtes, nous avons voulu exploiter sa grande solubilité dans l'eau (2 g/l à 20°C). Nous avons alors testé la possibilité de doser la quantité restante par une dissolution dans de l'eau en effectuant le dosage des ions sulfates afin de déduire les quantités consommées.

Chapitre 3: Méthode de quantification de la réactivité des produits à la chaux et au gypse

Au moment de commencer cette étude, nous disposions d'une pâte âgée d'un an composée d'un mélange 60 % pouzzolane, 20 % chaux hydratée et 20 % gypse (confectionnée lors du stage de Tiphaine Boiron en 2007 [Boiron, 2007]) sur laquelle nous avons testé la faisabilité de ce dosage. Pour valider cette méthode de dosage, il était nécessaire de vérifier que la dissolution du gypse soit complète sans que cela n'entraîne la dissolution d'autres minéraux néoformés renfermant des sulfates. Dans la totalité des cas que nous avons étudiés, le seul minéral qui se forme est de l'ettringite, certainement dû au fait que la concentration en sulfates dans les mélanges est élevée ce qui n'est pas favorable à la formation de monosulfate [Taylor, 1997].

Après avoir procédé au broyage au mortier d'agate et au séchage (étuve 50°C + acétone) de la pâte, des attaques à l'eau déminéralisée de 5 et 30 minutes ont été testées sur 2 à 3 g de pâte séchée.

Les pâtes ont été analysées par diffraction des rayons X avant et après l'attaque à l'eau. Le dépouillement des diffractogrammes de la figure III.1 nous permet de mettre en évidence la mise en solution de la totalité du gypse (pic $14^{\circ}2\theta_{Co}$). De plus, mais ce n'est pas le but recherché, on constate que la portlandite se dissout aussi (diminution de l'intensité du pic à $39,5^{\circ}2\theta_{Co}$). Les produits formés au sein de la pâte comme l'ettringite ne semblent pas être déstabilisés.

Néanmoins, pour valider la méthode, nous nous sommes assurés que les sulfates dosés ne provenaient que du gypse et non pas de l'ettringite. Pour cela, l'aluminium a été dosé en parallèle par spectrométrie d'absorption atomique dans les solutions de filtration obtenues. Les résultats des dosages d'aluminium sont tous inférieurs au seuil de détection qui est de 5 mg/l. Les sulfates dosés semblent donc tous provenir du gypse encore présent dans les pâtes.

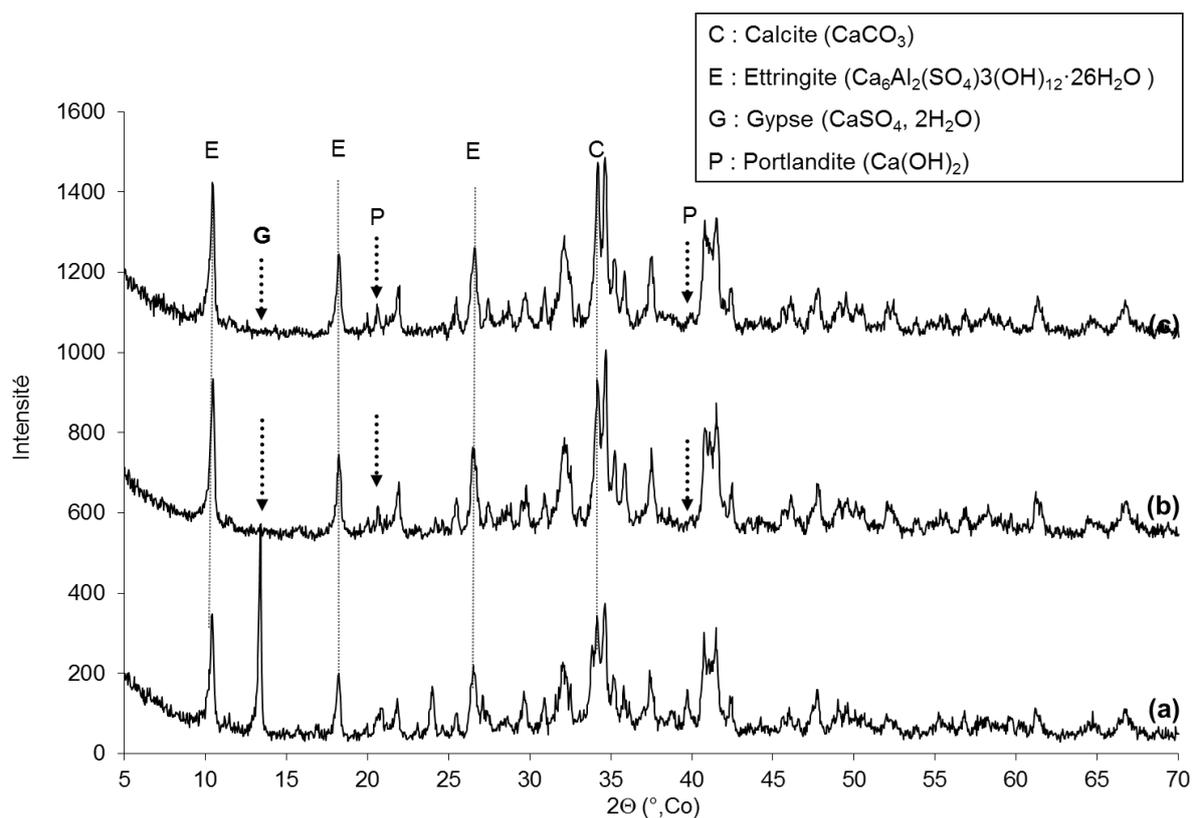


Figure III- 1 : Diffractogrammes de la pâte 60 % pouzzolane, 20 % chaux hydratée et 20 % gypse âgée d'un an :

- a : avant dissolution,
- b : après 5 min dans l'eau,
- c : après 30 min dans l'eau.

Les diffractogrammes des culots de filtration au bout de 5 et 30 minutes sont parfaitement superposables. Nous avons choisi une durée d'attaque à l'eau de 15 minutes pour le reste de l'étude. C'est un compromis entre le risque de déstabiliser d'autres phases et celui de ne pas dissoudre tout le gypse présent.

III.3 Présentation de la procédure développée

III.3.1 Confection des pâtes et préparation des échantillons pour analyses

Fabrication des mélanges

Les mélanges des constituants des pâtes se font à sec dans les proportions suivantes : 65 % de matériau testé + 15 % de chaux (CaO) + 20 % de gypse ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$).

Le gypse et la chaux utilisés sont de qualité analytique. La chaux a été au préalable calcinée pendant 1 h à 900°C afin de la purifier de toutes traces éventuelles d'hydratation et de carbonatation puis conservée dans un dessiccateur. Les proportions de gypse et de chaux

Chapitre 3: Méthode de quantification de la réactivité des produits à la chaux et au gypse

ont été choisies de manière excédentaire car la méthode de dosage des réactifs consommables par un matériau repose sur la quantité restante dans une pâte et ce même après un an.

Les quantités introduites sont telles que nous cherchons à obtenir un rapport Eau/Solide de 0,5. Cette proportion d'eau peut varier en fonction de la demande en eau propre au matériau. Le filler siliceux demande par exemple peu d'eau pour atteindre la texture d'une pâte normalisée alors que les caractéristiques de la CVP en font une grande consommatrice d'eau.

Les compositions des différentes pâtes seront définies pour chacun des mélanges étudiés en début de chacun des paragraphes dédiés. Elles seront exprimées pour 100 g de pâte, la chaux sera exprimée sous sa forme anhydre CaO.

Préparation de la pâte pour analyse

Comme il a été décrit dans la partie précédente traitant de l'étude préliminaire, l'étude de la réactivité des matériaux à la chaux et au gypse s'effectue sur pâte humide après avoir été broyée à l'aide d'un mortier d'agate. Lors de cette étape de broyage, l'ensemble de la pâte (environ 10 g) contenue dans le pilulier est homogénéisée (risque de sédimentation et de carbonatation inhomogène). Seule la pâte nécessaire à l'analyse par diffraction des rayons X est séchée à l'aide d'acétone dans une étuve à 50°C. Les pâtes sont prélevées et analysées à différentes échéances : 0, 7, 28, 90 et 365 jours.

III.3.2 Dosage par voie chimique

Les dosages chimiques s'effectuent en trois étapes.

1. Dosage du gypse.

La quantité de gypse consommée sera déduite de la quantité de gypse restante dans la pâte. Afin d'estimer le gypse présent dans les pâtes, nous procéderons à sa mise en solution lors d'une attaque à l'eau de 15 minutes possible grâce à sa solubilité élevée (2 g/l à 20°C).

Chapitre 3: Méthode de quantification de la réactivité des produits à la chaux et au gypse

Après avoir dosé par chromatographie ionique la concentration en ions sulfates des solutions, la quantité de gypse restante sera déduite par les équations suivantes :

$$\% \text{SO}_4 = [\text{SO}_4] / m_{\text{p\^ate}} * m_{\text{eau}} * 10^{-4} \quad \text{o\^u} \quad \% \text{ gypse est le pourcentage de gypse dans la p\^ate}$$

$$\% \text{ gypse} = \% \text{SO}_4 / M_{\text{SO}_4} * M_{\text{gypse}} \quad \% \text{SO}_4 \text{ est le pourcentage de sulfate dans la p\^ate}$$

$[\text{SO}_4]$ est la concentration de sulfates en mg/l

M_{SO_4} est la masse molaire des sulfates

M_{gypse} est la masse molaire du gypse

$m_{\text{p\^ate}}$ est la quantité de p\^ate (g)

m_{eau} est la quantité d'eau de dissolution de p\^ate (g)

La masse de l'échantillon de p\^ate est de l'ordre de 2 g pour 200 ml d'eau déminéralisée.

2. Estimation de la teneur en chaux libre de la p\^ate par la méthode de Leduc.

Il s'agit de la méthode déjà employée dans le chapitre II lors de la caractérisation des matériaux de l'étude. Un détail change néanmoins : la mesure s'effectue sur p\^ate et non plus sur poudre tel que défini par la norme NF EN 1744-1.

3. Dosage de la teneur en calcite de la p\^ate.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, le dosage de calcite se fait par mesure du dégagement de CO_2 après une attaque à l'acide nitrique dilué à 10 %. Pour pouvoir calculer la teneur en calcite contenue dans les matériaux secs sous forme de poudre, nous avons tracé une courbe étalon en utilisant de la calcite pure. Nous avons alors constaté que l'augmentation du volume à l'intérieur du calcimètre était attribuable au dégagement de CO_2 mais aussi à une évaporation instantanée de l'acide dilué produite par l'augmentation brusque de la surface de liquide en contact avec l'atmosphère de la cellule. Il semble que le rétablissement de l'équilibre entre l'humidité relative de la cellule et la solution nécessite une évaporation partielle de la solution. Il est possible que ce phénomène soit lié à l'humidité initiale de la cellule. Durant les essais présentés dans cette partie de notre travail, nous avons travaillé sur pâtes humides et nous avons voulu vérifier si l'humidité contenue dans la p\^ate pouvait influencer les résultats. Nous avons donc mesuré de nouveaux points étalons en ajoutant à la calcite sèche 0,6 g d'eau (ce qui correspond à l'eau contenue dans 2 grammes de p\^ate de rapport Eau/Solide de 0,4 (cas du filler siliceux par exemple)).

Les résultats de ces nouveaux dosages (« poudre de calcite pure + eau ») sont présentés sur la Figure III- 2 par des losanges où sont rappelés les points utilisés (croix) pour la droite étalon sur poudre (« poudre de calcite pure »). De plus, nous avons fait quelques essais sur des mélanges de calcite pure, de filler siliceux et d'eau (équivalent à 2 g de pâte avec un eau sur solide de 0,4) représentés sur la figure par des triangles (« poudre de calcite pure + filler siliceux + eau »).

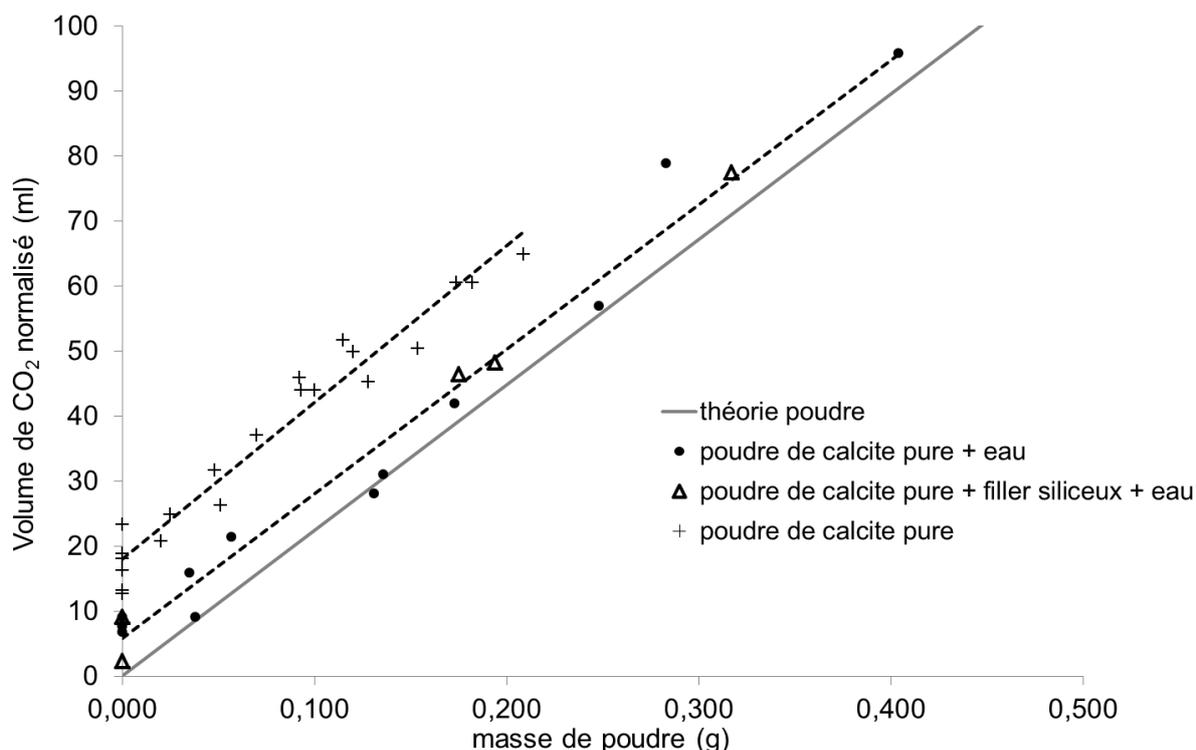


Figure III- 2 : Courbes étalons de calcite pure pour les essais sur poudre et sur pâte humide

Sur la Figure III- 2 sont tracées en pointillés les droites de tendance des différents dosages. La courbe de tendance des dosages de calcite avec de l'eau est la même si on prend en compte ou pas les points avec le filler siliceux. En trait plein est rappelée la droite théorique du dosage.

Nous observons que les trois droites ont le même coefficient directeur mais qu'elles sont décalées par rapport à la droite théorique et ceci même lors des essais à blanc :

- de 6 points pour la droite du dosage de la calcite avec 0, 6 g d'eau,
- de 18 points pour la courbe de dosage de la poudre de calcite pure).

Cette expérience confirme bien que l'augmentation instantanée de volume est fonction de l'humidité à l'intérieur de la cellule de mesure (elle-même liée à l'humidité du matériau testé). En réalité, les teneurs en eau des pâtes de l'étude évoluent lors de leur vieillissement en fonction des réactions d'hydratation. Pour augmenter la précision du dosage de calcite dans

les pâtes, il faudrait mesurer avec précision la teneur en eau libre à chacune des échéances et disposer d'une courbe étalon pour chacune des teneurs en eau rencontrées (courbes qui se situeraient entre nos deux droites expérimentales).

Lors de l'exploitation des résultats présentés dans ce chapitre, nous ferons l'hypothèse que la teneur en eau des pâtes reste constante ($E/C = 0,4 \text{ g}$), l'erreur qui en résulte étant négligeable face à la précision finale recherchée. Le volume de dioxyde de carbone mesuré lors de nos essais sur pâte après avoir été ramené dans les conditions standard sera corrigé du volume moyen trouvé lors des essais à blanc (avec 0,6 g d'eau) afin d'obtenir la quantité de calcite présente dans l'échantillon.

Les résultats présentés sur la Figure III- 2 sont assez dispersés. On constate que les écarts en volume observés sur les 2 courbes d'étalonnage sont de l'ordre de $\pm 5 \text{ ml}$ ce qui ramené en pourcentage absolu de calcite équivaut à $\pm 1 \%$ (pour une prise d'échantillon classique de 2 g). Ainsi, la précision absolue sur cette mesure est faible (surtout pour de petites teneurs en calcite) et nous éviterons le plus possible dans la suite de notre travail d'avoir à utiliser les résultats issus de cet essai.

III.3.3 Analyse minéralogique par Diffraction des Rayons X

Les analyses par DRX sont faites sur des échantillons séchés à l'acétone à 50°C puis broyés à une granularité inférieure à $80 \mu\text{m}$ en utilisant un mortier d'agate pour ne pas risquer d'endommager les hydrates formés par un broyage trop puissant. Les conditions d'utilisation de l'appareillage sont conformes à celles présentées dans le chapitre II.

III.3.4 Etude qualitative du gonflement et de la prise des pâtes

Pour chacune des pâtes étudiées, le gonflement à long terme est estimé qualitativement en observant l'éventuelle fissuration des piluliers et sa progression durant la conservation des pâtes.

La prise, quant à elle, est appréciée par la difficulté à extraire la pâte au sein du pilulier à l'aide d'une spatule en acier. Ces observations seront résumées pour chacun des matériaux dans le tableau récapitulatif de l'ensemble des résultats des analyses à l'aide de la légende suivante :

- = absence de phénomène
- + = apparition du phénomène
- + + = phénomène important

III.3.5 Présentation des résultats

La méthode présentée ici a pour but de quantifier les quantités de gypse et de chaux consommés par un matériau. Pour clarifier ce manuscrit, nous avons choisi de présenter les résultats obtenus pour chaque matériau étudié de la façon suivante :

- tout d'abord, un tableau récapitulatif présente les compositions des pâtes ainsi que les résultats des dosages de la chaux, du gypse et de la calcite au cours du temps.
- ensuite un graphique présente les proportions de chaux et de gypse consommées par rapport aux quantités initiales introduites. Les quantités consommées seront calculées par différence entre les quantités initiales et les quantités dosées à l'instant t (présentées dans le tableau de valeurs)
- les diffractogrammes de rayons X servent à illustrer les variations minéralogiques qui ont eu lieu au sein des pâtes.

IV RESULTATS SUR 3 TYPES DE MATERIAUX

IV.1 Le filler siliceux

Ce matériau a été intégré à l'étude car c'est un matériau inerte et les pâtes qui le contiennent ne devraient pas présenter d'autre réaction qu'une éventuelle carbonatation de la chaux durant la conservation (ou durant la préparation des échantillons pour dosage à chaque échéance).

Dans le Tableau III- 1 les chiffres en italique à 0 jour correspondent aux proportions des matériaux introduits dans le mélange. Les résultats présentés dans les colonnes suivantes sont issus des dosages de gypse, de chaux et de calcite ayant été effectués sur la pâte à base du filler siliceux entre le jour de sa confection et 1 an de conservation.

Afin de vérifier la validité de notre méthode de dosage, nous calculerons la quantité de chaux équivalente CaO_{eq} qui est la somme (aux rapports molaires près) de la chaux non consommée CaO et de la calcite ($CaCO_3$) formée par la carbonatation de la chaux. Comme nous pouvions nous y attendre, aucun phénomène de prise ni de gonflement n'a été observé durant l'année de conservation de la pâte à base du filler siliceux.

Tableau III- 1 : Dosages de chaux, de calcite et de gypse pour 100 g de pâte à base du filler siliceux

échéance (j)	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>7</i>	<i>28</i>	<i>90</i>	<i>365</i>
Filler siliceux (g)	<i>43,2</i>					
$CaSO_4,2(H_2O)$ (g)	<i>13,3</i>	13,1	12,7	12,4	12,7	13,8
CaO (g)	<i>10,0</i>	8,4	9,3	7,8	8,0	8,6
$CaCO_3$ (g)	<i>0</i>	1,2	1,7	2,6	3,0	2,0
CaO eq (g)	<i>10,0</i>	9,1	10,2	9,3	9,7	9,7
Gonflement			-	-	-	-
Prise			-	-	-	-

Dans le Tableau III- 2 sont calculés les pourcentages de matériaux retrouvés pour chacune des échéances de dosages par rapport aux proportions de matériaux introduits.

Tableau III- 2 : Pourcentage de gypse et de chaux retrouvés à chacune des échéances

Echéance (j)	<i>0</i>	<i>7</i>	<i>28</i>	<i>90</i>	<i>365</i>
$CaSO_4,2(H_2O)$ (%)	98	96	93	96	104
CaO (%)	84	93	78	80	86
CaO eq (%)	91	103	93	97	97

Nous pouvons déduire du Tableau III- 2 que le dosage de la chaux donne des résultats cohérents et proches de 100 % si on prend en compte la chaux carbonatée lors de la quantification de la chaux restante au sein de la pâte. Si la part de chaux carbonatée n'est pas prise en compte dans le bilan de chaux, la précision du dosage chute de manière importante avec une erreur absolue de près de 16 % contre environ 4 % avec la notion de chaux équivalente. Bien que les échantillons soient conservés dans des tubes hermétiques, la chaux contenue dans les pâtes se carbonate. Deux hypothèses peuvent être proposées pour expliquer cette carbonatation :

- du CO₂ est piégé dans la pâte lors de sa fabrication et il permet la carbonatation de la pâte lors de sa conservation même sans apport d'air extérieur,
- la carbonatation se produit lors de la préparation des échantillons après que la pâte soit extraite des tubes hermétiques. Pour éviter cela, des précautions particulières avaient été prises lors des essais (les dosages étaient réalisés sur les pâtes le plus rapidement possible après les avoir sorties des tubes) mais cela n'était apparemment pas suffisant.

Concernant le dosage du gypse, la précision de la méthode de dosage est à peu près du même ordre de grandeur que celle pour la chaux (nous avons au pire retrouvé 93 % à 28 jours de la quantité de gypse initialement introduite).

Nous constatons que pour cette série de mesures les erreurs absolues commises sont de l'ordre de 10 % pour le dosage de CaO (à condition dans le cas du filler siliceux de prendre en compte le phénomène limité de carbonatation). La précision de notre méthode de dosage semble donc assez limitée. Nous reviendrons plus en détail sur ce dernier point dans la section V de ce chapitre.

Pour ne pas surcharger inutilement le mémoire, nous ne présenterons pas les diffractogrammes de rayons X effectués sur les pâtes à base du filler siliceux. En effet, les diffractogrammes sont parfaitement superposables, nous n'y observons ni consommation ni formation de phase (la présence de calcite est difficilement identifiable car les proportions formées sont trop faibles pour pouvoir être détectées par cette méthode d'analyse).

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre III.3.2, la précision de la mesure de la calcite est très faible. Ainsi, nous préférons, dans la suite de ce chapitre, ne plus tenir compte de la calcite et ne plus calculer la chaux équivalente. Nous considérerons la carbonatation de la chaux dans nos pâtes comme un processus naturel et inévitable devant être assimilé à de la chaux consommée et donc pris en compte dans les proportions de chaux à introduire au sein des LHR. Le suivi des dosages de calcite nous permettra néanmoins de vérifier que le phénomène de carbonatation reste limité.

IV.2 La pouzzolane de Saint Thibéry

L'étude de la réactivité à la chaux et au gypse de la pouzzolane s'est effectuée en deux temps:

- dans un premier temps, sa réactivité "maximale" a été étudiée sur un échantillon très finement broyé ; il est à noter que cette finesse n'est pas représentative des finesses usuelles que l'on peut trouver dans l'industrie des liants hydrauliques routiers,
- dans un deuxième temps, l'influence de la finesse sur la réactivité de la pouzzolane a été évaluée. Pour cela, des échantillons de pouzzolanes issus de différents modes de broyage (cf chapitre II) ont subi le protocole d'étude.

IV.2.1 La pouzzolane de 11000 cm²/g de 7 jours à 1 an

Les résultats des analyses sur la pâte à base de la pouzzolane d'une finesse Blaine de 11000 cm²/g sont représentés sous forme numérique dans le Tableau III-3. Ce tableau fait le bilan des quantités introduites initialement dans la pâte (0 jour) ainsi que les dosages effectués à chacune des échéances (7, 28 90 et 360 jours) et les observations concernant les phénomènes de prise et de gonflement (les quantités sont exprimées pour 100 g de pâte). Ces résultats sont ensuite présentés sous forme de courbes sur la Figure III- 3.

Tableau III- 3 : Dosages de gypse de chaux et de calcite pour 100 g de pâte (pouzzolane 11000 cm²/g)

échéance (j)	0	7	28	90	360
Pz 11000 cm ² /g (g)	40,7				
CaSO ₄ ,2(H ₂ O) (g)	12,5	11,6	12,3	12,3	11,1
CaO (g)	9,4	6,0	2,8	1,9	1,5
CaCO ₃ (g)	0	0,0	0,7	0,8	3,0
Gonflement		+	-	-	-
Prise		+	+	++	++

Pour ces pâtes, un léger gonflement a été observé sur les piluliers au bout de 7 jours et ce gonflement s'est stabilisé par la suite.

Concernant la prise et le durcissement :

- le mélange a commencé à durcir à 7 jours où nous pouvions effectuer un prélèvement en grattant la pâte avec une spatule,
- son durcissement s'est intensifié progressivement jusqu'au dernier essai que nous avons réalisé au bout d'un an où il fallait briser le pilulier au marteau afin d'en extraire la pâte.

Les dosages de calcite ont montré que la carbonatation de la pâte était faible lors des 3 premiers mois de conservation (< 1 %), la disponibilité de la chaux n'a donc pas été handicapée par ce phénomène.

La Figure III- 3 présente les pourcentages consommés de chaux et de gypse par la pâte à base de la pouzzolane d'une finesse Blaine de 11000 cm²/g.

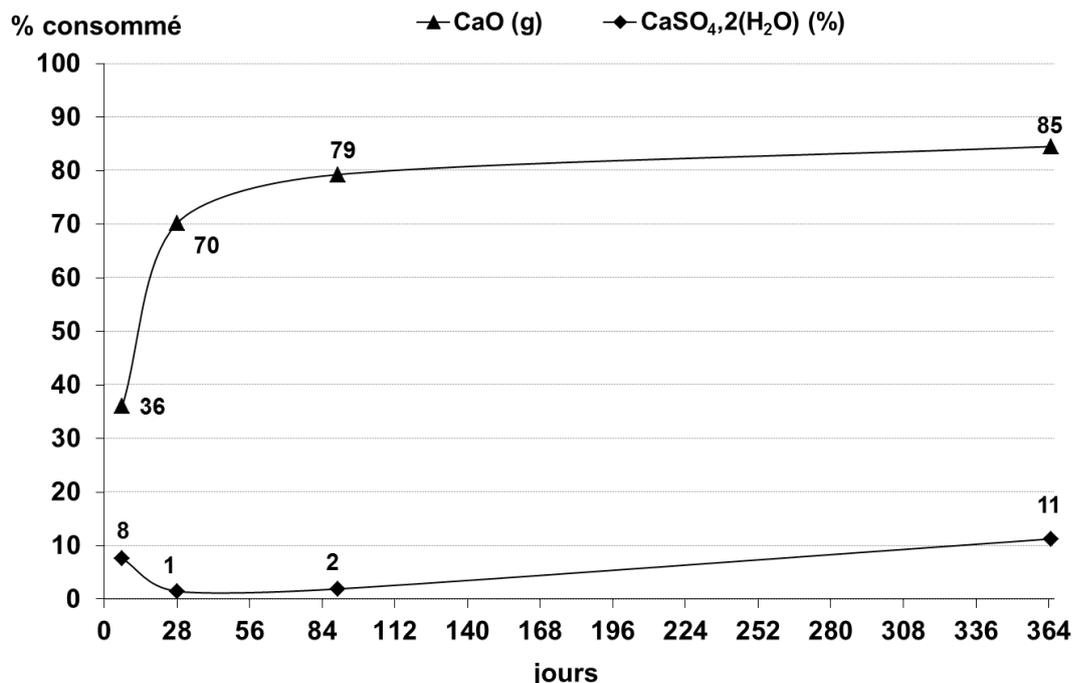


Figure III- 3 : Evolution des pourcentages de chaux et de gypse consommés dans la pâte de pouzzolane 11000 cm²/g.

Les courbes de dosage nous permettent d'observer une rapide consommation de la chaux durant les 28 premiers jours de conservation (environ 70 % de la chaux introduite est consommée au bout de 28 jours). La consommation de chaux n'évolue que peu par la suite. Ce comportement est assez inhabituel pour les réactions pouzzolaniques qui ont la réputation d'être assez tardives et de se produire davantage entre 28 et 90 jours. Il est possible que la très grande finesse de la pouzzolane que nous avons utilisée pour cet essai (11000 cm²/g) ait une influence sur ces cinétiques de réaction. La pouzzolane, par sa finesse aurait réagi plus rapidement que ce que l'on observe habituellement. Il est possible aussi que la présence de gypse, même si ce dernier est peu consommé, joue le rôle d'accélérateur dans cette réaction.

La Figure III- 4 présente les diffractogrammes de rayon X de la pâte à base de pouzzolane 11000 cm²/g à chacune des échéances de l'étude de réactivité à la chaux et au gypse. L'analyse à 0 jour a été effectuée après avoir séchée la pâte à la suite de sa confection (acétone + étuve à 50°C).

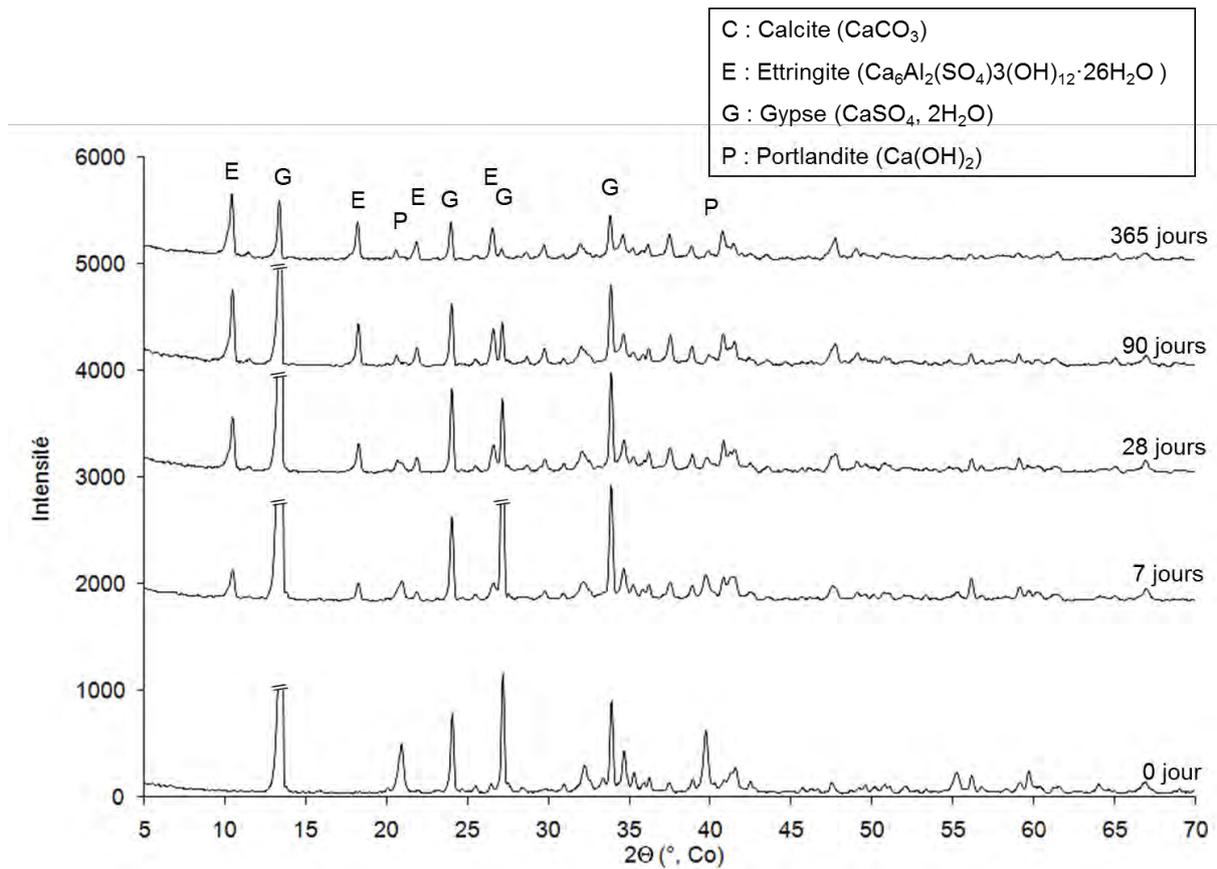


Figure III- 4 : Diffractogrammes des pâtes de pouzzolane 11000 cm^2/g à différentes échéances

Ces cinq diffractogrammes nous permettent de suivre l'évolution minéralogique de la pâte à base de pouzzolane. Nous avons volontairement coupé les pics de gypse autour de 13° et $27^\circ 2\theta_{\text{Co}}$. En effet, ce sont des pics orientés des familles de plans $00x$ dont l'intensité est fortement liée au mode de préparation de l'échantillon. Ces pics ne pouvant pas être utilisés pour du suivi semi-quantitatif, nous avons préféré les couper afin d'augmenter les intensités des autres pics des diagrammes. Ainsi, pour suivre la consommation de gypse dans les pâtes, nous ne pouvons utiliser que le pic à $34^\circ 2\theta_{\text{Co}}$ qui reste important même après un an de conservation. D'un point de vue purement qualitatif, le pic de gypse évolue peu jusqu'à 90 jours mais par contre on observe une réduction de l'intensité des pics de gypse entre 90 et 365 jours. Ces résultats confirment ceux obtenus précédemment par la méthode de dosage.

De plus, cette série de diffractogrammes met clairement en évidence une importante consommation de la portlandite avec la quasi-disparition de l'ensemble de ses pics de diffraction (21° ; $33,5^\circ$; $39,5^\circ$; $55,5^\circ$; $59,5^\circ$ et $65^\circ 2\theta_{\text{Co}}$). Ceci va dans le sens des observations faites durant les dosages chimiques. Concernant les phases formées, on observe la présence d'ettringite au 7^{ème} jour. Il est vraisemblable que cette phase s'est formée plus tôt (mais nous n'avons pas les diagrammes permettant de le confirmer ni de savoir à partir de quand cette phase est détectable par DRX). Les diffractogrammes

montrent que cette phase se développe par la suite (forte augmentation de l'intensité des pics à 11 et 18,5°2θ_{Co}).

Afin de mieux apprécier l'évolution des phases présentes dans la pâte (notamment celle constituant la pouzzolane), la Figure III- 5 ne présente que les diffractogrammes à 0 jour et après un an de conservation.

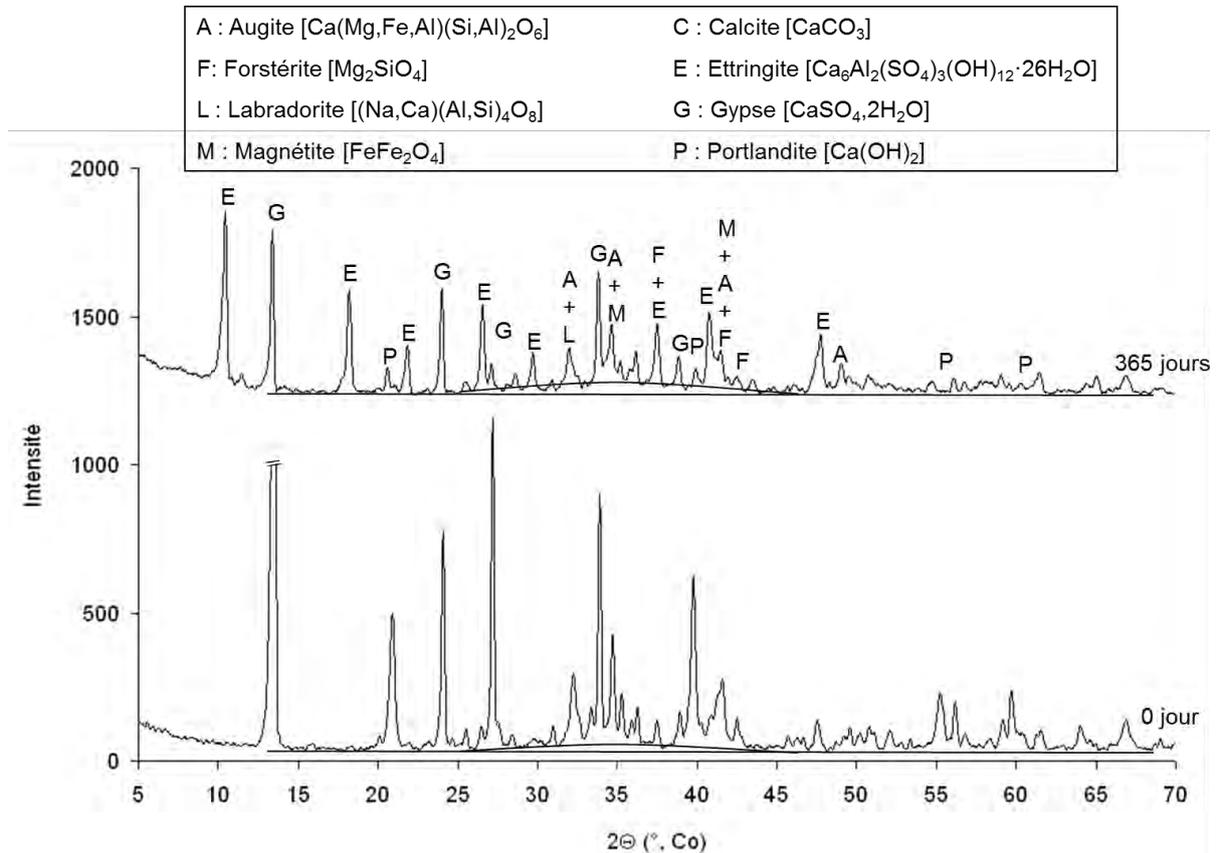


Figure III- 5 : Diffractogrammes des pâtes de pouzzolane (11000 cm²/g)/chaux/gypse le jour de sa fabrication et après 1 an de conservation

Compte tenu du nombre de minéraux présents et de la superposition de nombreux pics, il est difficile d'observer clairement des évolutions au sein des phases minéralogiques composant la pouzzolane (augite, forstérite, labradorite et magnétite). Par contre, cette représentation met clairement en évidence l'augmentation marquée de la phase amorphe dans la pâte âgée de 1 an. Cette augmentation de la phase vitreuse dans le temps pourrait être attribuée à la formation de CSH produits par la réaction pouzzolanique entre la phase vitreuse contenue dans les pouzzolanes et la chaux consommée.

Les observations minéralogiques par DRX n'ont pas permis d'apporter beaucoup d'éléments nouveaux mis à part la mise en évidence de la formation d'ettringite et vraisemblablement de

CSH dans les pâtes. De plus, ces DRX ont aussi permis de confirmer qualitativement les résultats obtenus par les dosages chimiques.

Enfin, pour la pouzzolane 11000 cm²/g, il est possible de calculer les proportions optimisées de chacun des 3 constituants pour chaque échéance à partir des résultats des dosages chimiques. Par exemple à 7 jours : 65 grammes de pouzzolane consomment 36 % de la chaux introduite (soit 36 % de 15 g = 5,4 g) et 8 % du gypse introduit (soit 8 % de 20 g = 1,6 g). Ainsi, la proportion de pouzzolane 11000 cm²/g dans le mélange optimisé est : $65 / (65 + 5,4 + 1,6) * 100 = 90,3 \%$, celle de CaO est 7,5 % et celle de gypse est 2,2 %.

Le Tableau III- 4 exprime sous forme de pourcentage les mélanges "optimisés" entre la pouzzolane 11000 cm²/g, la chaux et le gypse à chacune des échéances.

Tableau III- 4 : Mélanges optimisés à chacune des échéances pour le mélange ternaire à base de la pouzzolane 11000 cm²/g

Echéance (j)	7	28	90	360
Pz 11000 cm ² /g	90	86	84	81
CaSO ₄ ,2(H ₂ O) (%)	2	0	1	3
CaO (%)	8	14	15	16

Les résultats présentés dans le Tableau III- 4 soulève la question du temps à retenir pour la formulation des LHR. Nous pourrions considérer à première vue que le mélange optimisé serait celui obtenu à plus long terme. Mais ceci n'est pas forcément idéal : en effet, étant donné les constituants présents dans ces mélanges, nous pourrions avoir des problèmes liés à la solubilité de certains composants tels que le gypse. En effet, dans le cas de la pouzzolane 11000 cm²/g, il semble que le gypse réagisse tardivement. Si nous nous référons aux résultats obtenus à 1 an pour formuler les LHR, ces derniers exposés aux eaux météoriques durant leur utilisation pourraient voir leur gypse se dissoudre avant d'avoir réagi. Dans ce cas-là, quelle doit être la durée à attendre pour déterminer les mélanges optimisés :

- 28 jours comme c'est le cas pour les ciments traditionnels mais cette durée risque d'être trop courte pour apprécier les effets d'éventuelles réactions pouzzolaniques,
- 56 jours qui est la durée « réglementaire » pour les LHR et qui pourrait être un bon compromis entre 28 et 90 jours ?
- 90 jours comme le recommande les critères de classification performantiel [GTR, 1992; GTS, 2000 ; Sétra, 2010 ; NF EN 14227-1 ; NF EN 14227-13]

Chapitre 3: Méthode de quantification de la réactivité des produits à la chaux et au gypse

Nous avons dû faire un choix pour formuler notre liant optimisé à base de pouzzolane 11000 cm²/g. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur les résultats précédemment obtenus sans toutefois vouloir être trop précis du fait du caractère approximatif de la méthode de dosage (nous reviendrons plus tard sur la fiabilité de notre méthode). Le principal choix que nous avons dû faire concerne le gypse. En se basant sur les résultats du Tableau III- 4 à 28 et 90 jours, nous aurions dû décider de ne pas mettre de gypse. Cependant, des essais préliminaires faits durant le stage de Tiphaine Boiron [Boiron, 2007] nous ont montré que le gypse jouait un rôle important dans la prise de résistance des mélanges pouzzolane/chaux/gypse. Ainsi, nous avons décidé de mettre une faible quantité de gypse soit 5 %. Cette proportion de gypse a été augmentée afin d'être significative tout en ne dépassant pas la proportion de sulfate maximale de 4 % (SO₃) définie dans la norme sur les LHR [NF P 15-108]. Ainsi, le mélange optimisé que nous avons retenu est :

80 % pouzzolane + 15 % chaux + 5 % gypse

Enfin, on constate aussi que la quantité de chaux maximale a été retenue. Compte tenu des incertitudes de la méthode de dosage, il est possible que cette teneur soit légèrement surévaluée. Nous avons cependant décidé de retenir ces valeurs hautes (pour la chaux comme pour le gypse) afin de prendre en compte le fait que les réactifs introduits dans les LHR utilisés sur chantier ne sont pas des produits aussi purs que ceux utilisés lors de ces essais de laboratoire.

Ce mélange « optimisé » sera testé lors des essais appliqués présentés dans le chapitre IV.

IV.2.2 Effet de la finesse de la pouzzolane

L'influence de la finesse sur la réactivité à la chaux et au gypse de la pouzzolane a été étudiée à l'aide de la méthode de dosage précédemment décrite ; pour cela cinq finesses de pouzzolane obtenues par différents modes de broyage (chapitre II) ont été étudiées. Ces cinq échantillons sont identifiés dans ce paragraphe par leur surface spécifique déterminée par le perméamètre Blaine [NF P 196-6] :

- 1700 cm²/g obtenu avec un broyeur pendulaire,
- 3000 cm²/g obtenu avec un broyeur pendulaire,
- 4200 cm²/g obtenu avec un broyeur à barres,
- 6000 cm²/g obtenu à l'aide d'un broyeur à rouleau,
- 11000 cm²/g obtenu avec un broyeur à barres (échantillon étudié lors du paragraphe précédent).

Ces essais ont été réalisés à la fin du travail de thèse. Aussi, nous n'avons dosé que la chaux et le gypse consommés. Nous n'avons pas fait de suivi par DRX hormis dans le cas de la pouzzolane 4200 cm²/g. Les pâtes ont toutes été confectionnées de la même manière et dans les mêmes proportions: 65 % de pouzzolane + 15 % de chaux (CaO) + 20 % de gypse avec un rapport Eau/Liant visé de 0,5.

Le Tableau III- 5 présente les pourcentages de chaux et de gypse consommés entre 7 et 90 jours par les pâtes à base de pouzzolane de différentes finesses.

Tableau III- 5 : Pourcentage de chaux et de gypse consommés par la pouzzolane en fonction de sa finesse

Finesse Blaine (cm ² /g)	% consommé	7	28	90
1700	CaSO ₄ ,2(H ₂ O)	3	24	31
	CaO	39	69	40
3000	CaSO ₄ ,2(H ₂ O)	17	41	45
	CaO	27	36	40
4200	CaSO ₄ ,2(H ₂ O)	20	32	59
	CaO	40	37	59
6000	CaSO ₄ ,2(H ₂ O)	27	45	63
	CaO	48	79	65
11000	CaSO ₄ ,2(H ₂ O)	8	2	2
	CaO	36	70	79

Le détail des pourcentages de chaux et de gypse consommés présentés dans le Tableau III- 5 montre que les proportions de chaux consommées augmentent de manière générale avec la finesse et dans le temps. Certaines incohérences quant au dosage de chaux consommée, attribuables à la précision de la méthode, peuvent néanmoins être observées comme des réductions de consommation de chaux entre 28 et 90 jours (cas des pouzzolanes 1700 et 6000 cm²/g). Mais globalement, avec la précision attendue par cette méthode de dosage (± 5 %), les résultats sur la consommation de chaux et son évolution en fonction de la finesse sont cohérents.

Par contre, ce n'est pas du tout le cas pour les quantités de gypse consommées. Pour les quatre nouveaux mélanges testés, les quantités de gypse consommées sont très élevées (de l'ordre de 30 % pouvant même aller jusqu'à 63 %) par rapport à ce que nous avons observé jusqu'à présent sur la pouzzolane 11000 cm²/g. Ces résultats (et l'effet de la finesse sur la consommation de chaux et de gypse à 90 jours) sont représentés sur la Figure III- 6.

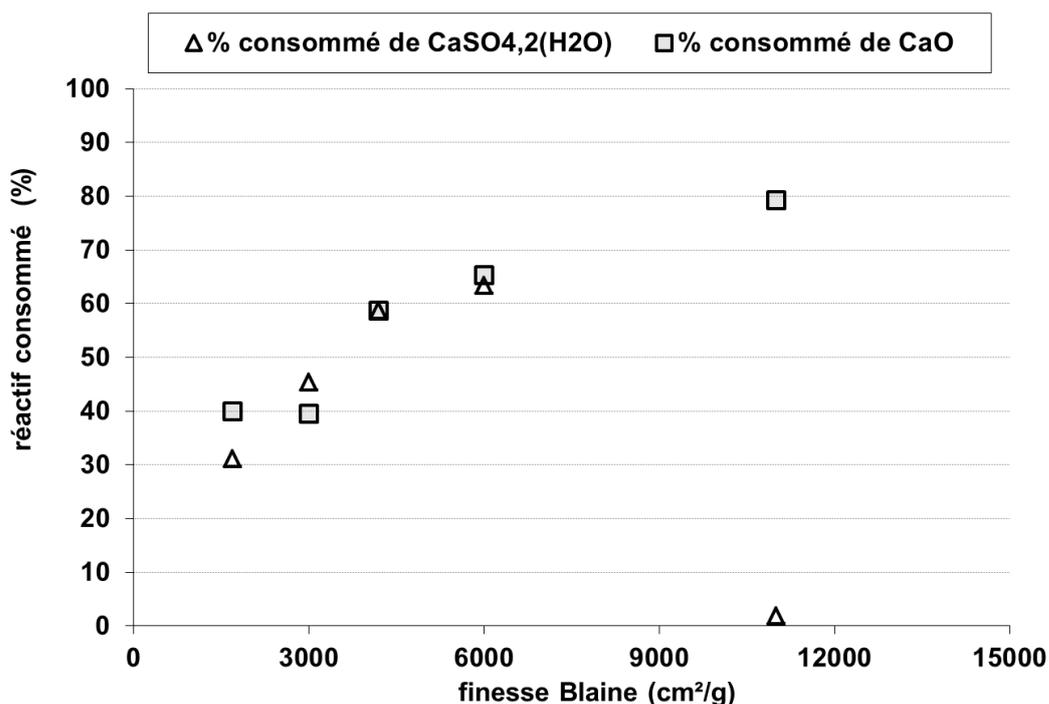


Figure III- 6 : Pourcentage de chaux et de gypse consommés à 90 jours par la pouzzolane en fonction de sa finesse

Comme nous l'avons précédemment conclu des résultats du Tableau III- 5, les résultats sont cohérents pour la consommation de chaux qui augmente lorsque la finesse de la pouzzolane augmente mais il y a un problème manifeste avec le dosage du gypse. Pour des raisons matérielles, le dosage des sulfates contenus dans les solutions de l'ensemble des nouvelles pâtes testées (0, 7, 28 et 90 jours pour les 4 nouvelles pâtes) ont été réalisés en même temps à la fin de la thèse. Nous n'avons donc découvert ces résultats que très tardivement et nous n'avons malheureusement pas pu agir plus tôt pour identifier la cause de ce problème et tenter de le résoudre. Même s'il est trop tard pour corriger ces essais, nous avons cherché à comprendre d'où pouvaient venir ces différences importantes au niveau de la consommation du gypse.

Nous avons écarté d'office la possibilité qu'il y ait un problème sur les résultats de la pouzzolane 11000 cm²/g. En effet, des essais sur pâtes optimisées (présentés à la fin de ce chapitre) ont confirmés que la pouzzolane consomme très peu de gypse.

Il y a donc un problème sur les résultats du gypse consommé pour les quatre nouvelles pâtes. Il semble difficile à envisager que les pouzzolanes consomment réellement de telles quantités de gypse. Pour attester de cela, la Figure III- 8 présente les diagrammes de rayons X réalisés sur les pâtes de pouzzolane 4200 cm²/g à différentes échéances.

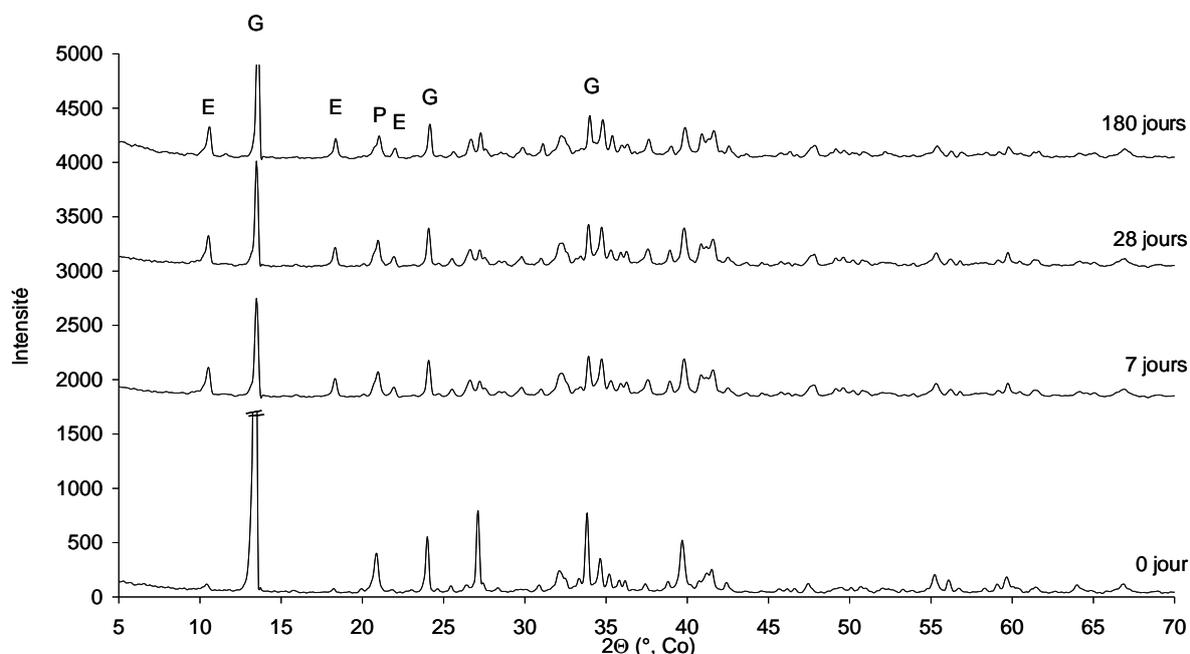


Figure III- 7 : Diffractogrammes des pâtes de pouzzolane 42000 cm²/g à différentes échéances

Les diagrammes de rayons X de la Figure III- 7 montrent une diminution de l'intensité du pic de gypse entre 0 et 7 jours mais, à partir de 7 jours, les pics de gypse n'évoluent plus. C'est d'ailleurs le cas aussi pour le pic d'ettringite. Ces diagrammes confirment bien que la consommation de gypse par les pouzzolanes est limitée contrairement à ce que suggèrent les nouveaux résultats des dosages chimiques.

Il semble donc que nous ayons eu un problème dans la méthode de dosage. Deux possibilités existent :

- soit, nous avons eu un problème analytique lors des dosages des solutions (qui ont tous été effectués au même moment),
- soit, il y a pour ces 4 nouvelles pâtes un problème lié à la méthode de dosage du gypse consommé. En effet, il est possible, par exemple, que la méthode utilisée pour la dissolution du gypse ne soit pas suffisamment efficace et que l'on ne dissolve pas la totalité du gypse contenu dans les pâtes.

Pour vérifier cela, nous avons refait deux essais sur des échantillons de pâtes de pouzzolane 4200 cm²/g et 6000 cm²/g âgées de 180 jours :

- sur la pâte de pouzzolane de 4200 cm²/g, deux dissolutions successives de 15 minutes ont été appliquées pour doser le gypse présent dans la pâte. Nous avons aussi réalisé les diagrammes de rayons X sur la pâte âgée de 180 jours et sur les

culots humides récupérés après les 2 filtrations. La Figure III- 10 présente ces diffractogrammes,

- sur la pâte de pouzzolane de 6000 cm²/g, trois dissolutions successives de 1 heure ont été effectuées.

▪ Pâte de pouzzolane 4200 cm²/g âgée de 180 jours.

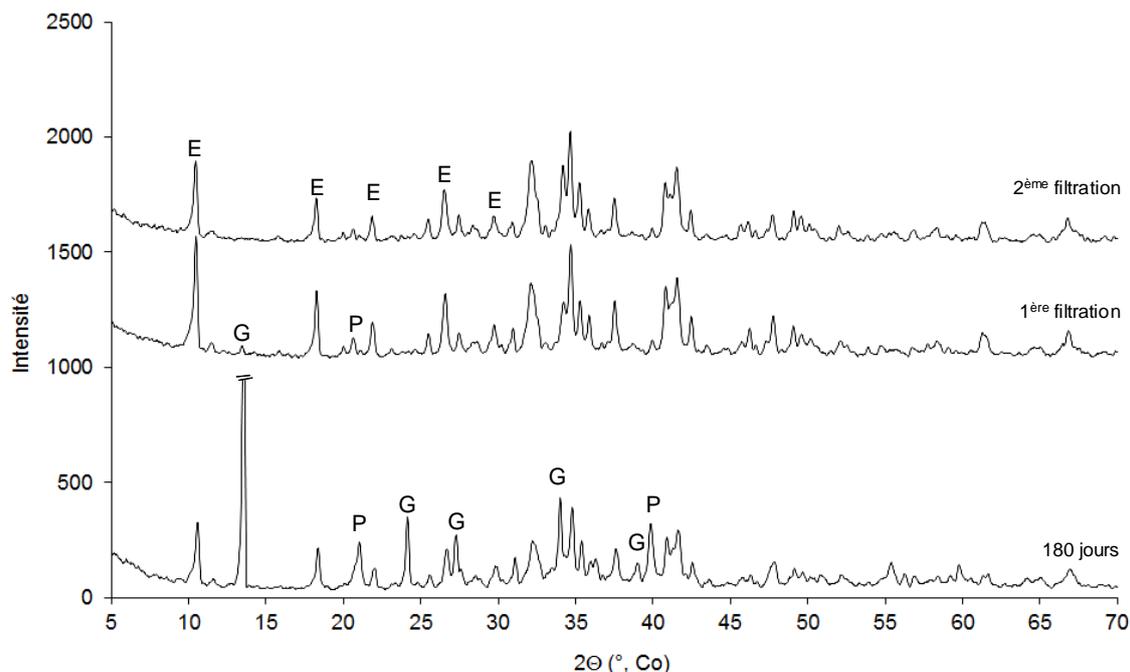


Figure III- 8 : Diffractogrammes de pâte de pouzzolane 4200 cm²/g à 180 jours et des culots après filtrations

Ces diagrammes montrent qu'il reste du gypse (apparemment assez peu, le pic à 13°2θ_{co} étant un pic orienté) après la première filtration. Ce pic disparaît complètement après la deuxième filtration. Les résultats des dosages chimiques sont les suivants : pour 100 g de pâte :

- la première filtration donne une quantité de gypse de 9,5 g soit une consommation de 29 % (13,3 g de gypse avaient été introduits dans le mélange à 0 jour),
- la seconde filtration donne une quantité de gypse de 3 g. Ainsi, si l'on additionne les quantités de gypse dosées durant les 2 filtrations en première approximation, on constate que la pâte contiendrait en fait 12,5 g de gypse ce qui correspondrait à une consommation faible de l'ordre de 7 % (ce qui reste encore supérieur au cas de la pouzzolane 11000 cm²/g).

▪ Pâte de pouzzolane 6000 cm²/g âgée de 180 jours

Les résultats des dosages chimiques sur les trois dissolutions successives de 1 heure effectuées sur la pâte à base de pouzzolane 6000 cm²/g âgée de 180 jours sont pour 100 g : 6,2 g de gypse, puis 3,5 g et 3,3 g ; soit près de 47 % de gypse retrouvé après la première dissolution, puis 73 % et enfin 98 %. Après cette troisième dissolution, nous retrouvons les mêmes résultats obtenus sur la pâte à base de la pouzzolane 11000 cm²/g avec une consommation de gypse par la pâte inférieure à 5 %.

Ces deux derniers résultats confirment bien que les pouzzolanes ne consomment que peu de gypse et que le problème de consommation « apparente » de gypse n'est dû qu'à une dissolution insuffisante du gypse contenu dans les pâtes dans le protocole établi.

Les résultats obtenus sur les pâtes confectionnées avec des pouzzolanes de différentes finesses montrent clairement une consommation de chaux qui est d'autant plus importante que la finesse augmente. Par contre cette série d'essais a également montré l'importance de la phase de dissolution avant analyse ; en effet la méthode de dissolution n'a pas permis de dissoudre la totalité du gypse (encore présent dans les pâtes). Il serait donc nécessaire d'affiner les conditions de dissolution par des essais complémentaires (qui compte tenu des délais de fin de thèse n'ont pu être mis en œuvre).

IV.3 La cendre volante de papeterie (CVP)

Lors de sa caractérisation dans la chapitre II, nous avons observé que la CVP présentait un caractère hydraulique et que celui-ci était amplifié par l'ajout de 10 % de gypse. Nous avons alors cherché à définir sa réactivité maximale à la chaux et au gypse.

Nous présentons dans le Tableau III- 6 les proportions de matériaux introduits dans le mélange initial ainsi que les résultats des dosages de gypse, de chaux et de calcite faits sur la pâte à base de CVP aux échéances de 7, 28, 90 et 365 jours.

A 0 jour, dans la première colonne, nous présentons les quantités pesées de chacun des constituants introduits lors de la confection de la pâte et, dans la deuxième colonne, nous avons calculé les proportions de CaO et de CaCO₃ apportés par la CVP à partir des résultats issus de la caractérisation de la cendre présentés dans le chapitre II.

Tableau III- 6 : Dosages de chaux, de calcite et de gypse pour 100 g de pâte de CVP

Echéance (j)	0	7	28	90	365	
CVP	40,4					
CaSO ₄ .2(H ₂ O) (g)	12,4	12,4	4,2	3,6	1,8	0,8
CaO (g)	9,3	11,3	10,9	11,2	10,7	10,1
CaCO ₃ (g)		3,6	3,9	3,5	5,3	6,1
CaO eq (g)		13,4	13,0	13,2	13,7	13,5
Gonflement			+	++	++	++
Prise			++	++	++	+++

La pâte à base de CVP, de chaux et de gypse fait prise et durcit rapidement. Au bout de 7 jours, le mélange a déjà atteint un durcissement important. Ce durcissement s'accompagne d'un gonflement qui semble se produire en 2 étapes :

- une première étape durant les premiers jours d'hydratation avec un gonflement faible à 7 jours,
- et une reprise de ce gonflement aux alentours de 28 jours qui conduit à la fissuration tardive des piluliers.

Afin de mieux apprécier les évolutions de la chaux et du gypse au cours du temps, la Figure III- 9 décrit sous forme de courbes les quantités consommées de chaux et de gypse déduites des dosages sur la pâte à base de CVP et des quantités initiales recalculées de chacune des phases (2^{ème} colonne 0 jour du Tableau III- 6).

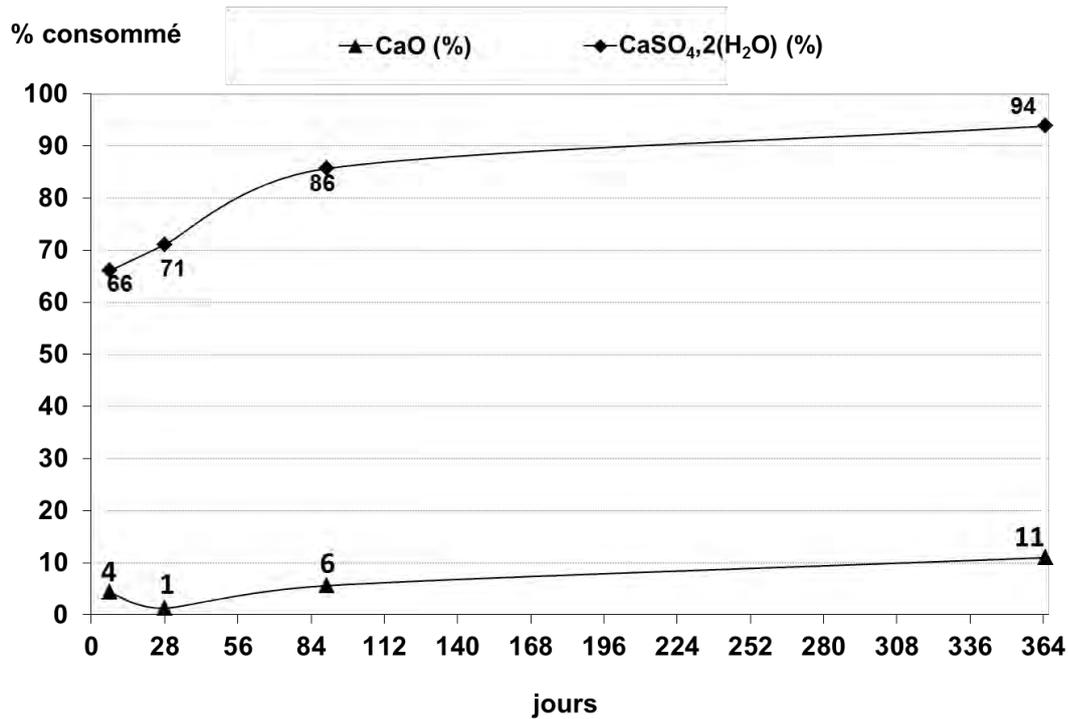


Figure III- 9 : Evolution des pourcentages de chaux et de gypse dans la pâte de CVP

La Figure III- 9 montre que la CVP consomme très peu de chaux même au bout d'un an d'hydratation. Elle ne consomme même pas la quantité de chaux qu'elle contient (car, dans le cas contraire, la proportion consommée serait supérieure à 18 %). Il n'est pas donc pas nécessaire d'ajouter de la chaux pour activer la CVP. L'augmentation de la proportion de chaux consommée dans la pâte à base de CVP peut en partie s'expliquer par l'augmentation croissante de calcite dans la pâte.

En revanche, la CVP consomme rapidement une quantité importante de gypse et cette consommation de gypse se poursuit jusqu'à 365 jours.

La Figure III- 10 présente les diffractogrammes des pâtes de CVP étudiées entre 7 jours et 1 an d'hydratation.

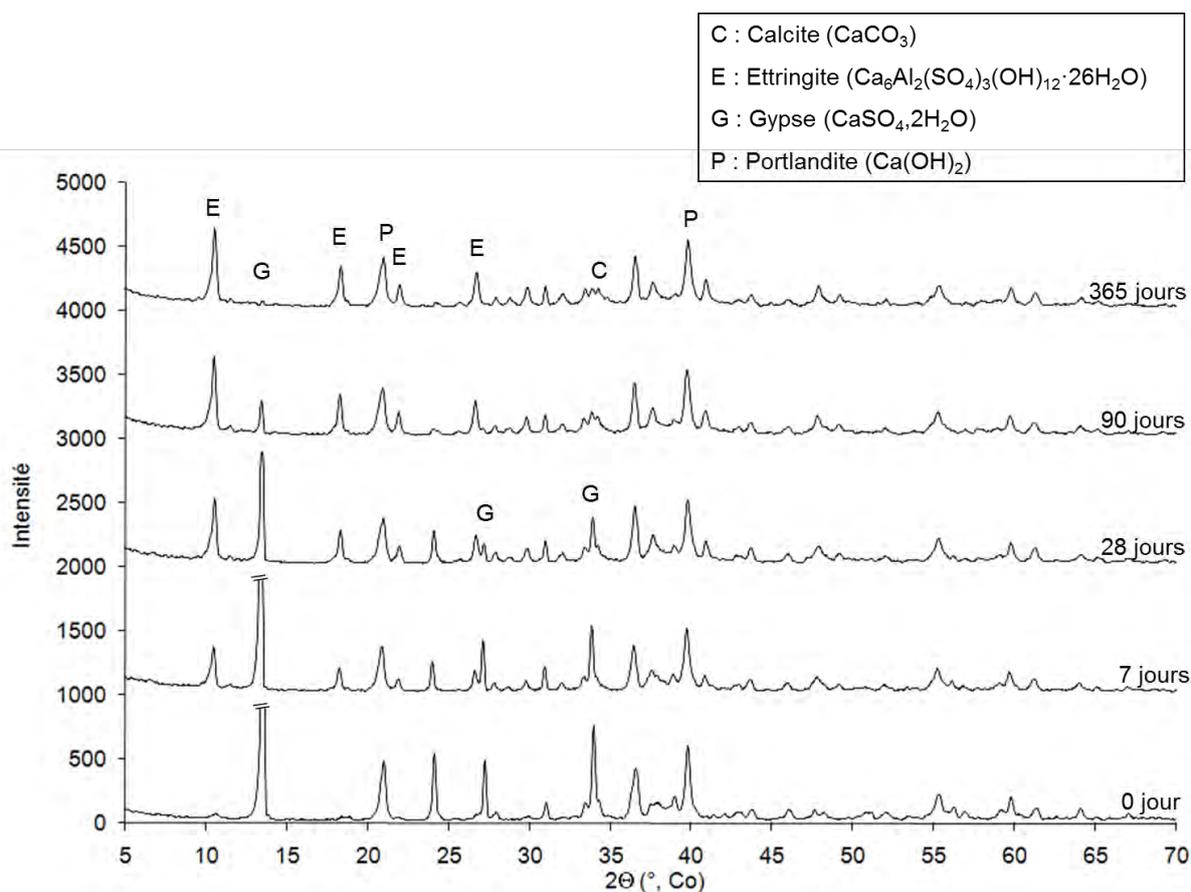


Figure III- 10 : Diffractogrammes des pâtes de CVP/chaux/gypse entre 0 et 365 jours

Ces diagrammes de rayons X confirment la forte consommation de gypse par la CVP. En effet, les intensités des pics de gypse diminuent fortement au cours du temps pour n'être quasiment plus détectables au bout d'un an. Ce gypse a réagi avec la cendre pour former de l'ettringite. Le gypse étant excédentaire, il n'y a pas de formation d'autre type d'aluminate de calcium hydraté (contrairement à ce que l'on avait observé sur des mélanges 90 % de CVP + 10 % de gypse, cf chapitre II). Compte tenu de l'évolution de la formation de l'ettringite, il est probable que les expansions observées après 28 jours soient attribuables à la formation tardive de ce minéral expansif. Pour les expansions aux jeunes âges (< à 7 jours), des études complémentaires seraient nécessaires pour identifier avec certitude l'élément responsable de ces gonflements. Il pourrait s'agir de l'hydratation de la chaux (CaO) présente dans la CVP (moins accessible lors de l'hydratation de la pâte que la chaux introduite et pouvant réagir en différé), de l'ettringite mais il est aussi possible que l'aluminium métallique puisse jouer un rôle si toutefois les conditions de pH sont suffisantes pour dissoudre cet élément (et provoquer ainsi un dégagement de dihydrogène).

Concernant la consommation de chaux, les diagrammes de la Figure III- 10 confirment parfaitement les résultats des dosages chimiques : les intensités des pics de portlandite n'évoluent pas entre 0 jour et 1 an : la CVP ne consomme pas (ou peu) de chaux.

Il est difficile avec cette représentation d'apprécier la consommation des phases hydrauliques contenues dans la CVP (mayenite et α' -C₂S). Pour mieux étudier l'évolution de ces phases, nous avons présenté sur la Figure III- 11 les diffractogrammes des pâtes de CVP à 0 et 90 jours.

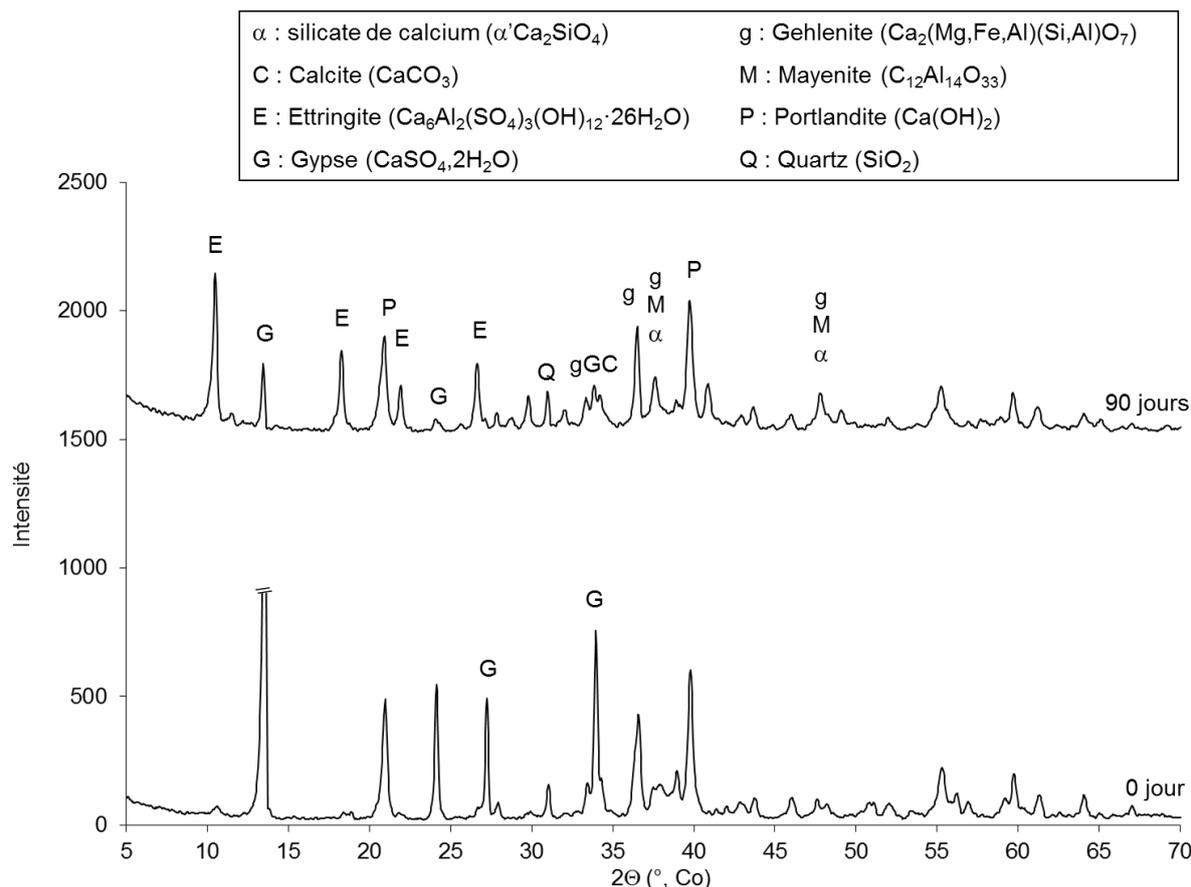


Figure III- 11 : Diffractogrammes des pâtes de CVP à 0 et 90 jours

Malgré ce grossissement des diagrammes, il est difficile d'apprécier réellement la consommation de ces deux phases. En effet, le nombre de minéraux présents dans la CVP est trop important et la superposition des pics rend difficile cette analyse. On peut néanmoins observer une diminution importante du pic à $48^\circ 2\theta_{Co}$ (pics superposés de gehlenite, mayenite et α' -C₂S) ; cette diminution semble confirmer la consommation de ces minéraux. L'hydratation du α' -C₂S est d'autant plus difficile à affirmer que le produit d'hydratation, les CSH, sont très difficiles à observer par DRX. Par contre, la présence et la consommation de mayenite est tout à fait cohérente avec les résultats obtenus et la forte consommation de gypse par la cendre. En effet, pour former de l'ettringite, une source d'aluminium est nécessaire. On peut même, en écrivant l'équation de formation de l'ettringite (eq. 1) et en

Chapitre 3: Méthode de quantification de la réactivité des produits à la chaux et au gypse

utilisant les résultats des dosages chimiques de consommation de gypse, vérifier que les ordres de grandeur trouvés sont cohérents :



Si l'on prend les résultats du Tableau III- 6 à un an: 40,4 g de CVP consomment (12,4 – 0,8) = 11,6 g de gypse. Selon l'équation 1, ces 11,6 g de gypse correspondent à 5,6 g de mayenite. Ainsi, la proportion de mayenite dans la CVP serait d'environ 14 % ce qui semble compatible au vu de la caractérisation de la cendre (chapitre II). De plus, on constate que la transformation de mayenite en ettringite nécessite un apport de CaO. Comme nous l'avons fait précédemment, on peut calculer la quantité de chaux nécessaire à partir de l'équation 1. Pour 11,6 g de gypse, il faut amener 2 g de CaO là où la cendre en consomme 1,2 g au bout d'un an (sans prendre en compte la faible carbonatation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Là encore, les résultats ne sont pas parfaitement exacts mais les ordres de grandeur sont cohérents.

Il est possible, comme nous l'avons fait dans le cas de la pouzzolane 11000 cm^2/g , de calculer les proportions optimisées pour chaque échéance. Le Tableau III- 7 présente les résultats de ces calculs. Ces derniers sont encore plus simples que dans le cas de la pouzzolane car il n'y a pas de chaux à ajouter au mélange (la CVP étudiée ne consomme pas toute la chaux qu'elle contient).

Tableau III- 7 : Mélange optimisé à chacune des échéances pour le mélange ternaire à base de CVP

Echéance (j)	7	28	90	365
CVP	83	82	79	78
$\text{CaSO}_4,2(\text{H}_2\text{O})$ (%)	17	18	21	22
CaO (%)	0 (la CVP consomme moins de chaux que ce qu'elle contient)			

Les réactions sont beaucoup plus rapides que dans le cas de la pouzzolane. On se rend compte que quel que soit l'échéance considérée, la proportion de gypse se situe aux alentours de 20 %. Ainsi, nous pouvons exprimer les quantités optimisées dans cette pâte comme suit:

80 CVP + 20 % gypse

Ce mélange de proportions optimisées de CVP et de gypse fera l'objet de l'étude appliquée constituant le chapitre IV.

V FIABILITE DE LA METHODE

Cette partie du chapitre III est consacrée à l'évaluation de la fiabilité de la méthode proposée de dosage de la réactivité des matériaux étudiés à la chaux et au gypse. Nous avons testé la précision et la reproductibilité de la méthode sur deux types de mélange :

- un mélange à base du filler siliceux inerte sur lequel nous avons répété les dosages trois fois à 0 et 7 jours,
- un mélange à base de la pouzzolane 3000 cm²/g sur lequel nous avons aussi répété les dosages trois fois.

Dans un deuxième temps, nous avons voulu vérifier la pertinence des résultats donnés par la méthode. Pour cela, nous avons confectionné des pâtes de cendres volantes de papeterie (CVP) et de pouzzolane 110000 cm²/g avec les proportions optimisées déterminées dans le chapitre précédent.

Toutes les pâtes étudiées dans cette partie ont été confectionnées et étudiées comme défini dans le mode opératoire (partie III).

V.1 Précision de la méthode et reproductibilité

V.1.1 Etude sur filler siliceux à 0 et 7 jours

Dans le Tableau III- 8 sont présentés les quantités de chaux et de gypse introduites dans la pâte (1^{er} colonne 0 jour), les résultats des dosages répétés trois fois après confection de la pâte à 0 et 7 jours ainsi que les rapports entre la quantité introduite initialement et les quantités retrouvées.

Tableau III- 8 : Essais de reproductibilité sur les pâtes de filler siliceux à 0 et 7 jours

échéance (j)	0	0						7					
		n°1		n°2		n°3		n°1		n°2		n°3	
essai	(pesée)												
unité	g	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%
CaSO _{4,2} (H ₂ O)	13,2	13,0	98,7	13,1	99,2	12,5	95,0	13,3	100,8	12,6	95,7	13,2	100,0
CaO	9,9	9,4	95,3	9,2	93,0	9,1	92,2	9,9	100,4	9,2	93,3	9,2	93,2
CaCO ₃	-	1,2	-	1,4	-	2,1	-	1,4	-	1,6	-	1,1	-
CaO _{eq}	9,9	10,1	102,1	10,0	101,2	10,3	104,2	10,7	108,2	10,1	102,7	9,8	99,5

Les résultats des dosages présentés Tableau III- 8 montrent que nous retrouvons la quasi-totalité des quantités de gypse et de chaux introduites. Concernant le dosage de gypse, nous retrouvons en moyenne 98,2 % avec une valeur de 95 % de la quantité initialement introduite.

Chapitre 3: Méthode de quantification de la réactivité des produits à la chaux et au gypse

Le cas de la chaux est plus délicat. En effet, si nous ne considérons que le dosage de chaux libre, nous ne retrouvons en moyenne que 94,6 % de la chaux initialement introduite et il peut nous manquer jusqu'à 8 % de la chaux introduite. Par contre, si nous prenons en compte la part de la chaux carbonatée en calculant la quantité de chaux équivalente dans le mélange (où nous additionnons aux rapports molaires près la chaux et la calcite), nous surestimons la quantité de chaux : nous retrouvons en moyenne 101,8 % mais la quantification peut être surestimée de 8 %. Une part de l'erreur commise ici vient de l'imprécision de la méthode dosage en calcite (teneur en calcite donnée à ± 1 %, voir section 3.3.2 de ce chapitre). L'erreur sur le dosage en calcite est donc d'autant plus grande que la teneur en calcite est faible ce qui est le cas dans les pâtes que nous étudions.

Ces essais montrent donc les limites de précision de notre méthode de dosage : les résultats sont obtenus avec une erreur absolue comprise entre 5 et 10 %. Ceci peut paraître important mais compte tenu des objectifs fixés (aide à la formulation de LHR), cette gamme d'erreur est acceptable. En effet, il est possible de faire un petit calcul d'incertitude pour apprécier l'erreur commise sur les pourcentages des différents constituants dans la détermination des mélanges optimisés. Pour l'application numérique, nous considérerons que 50 % de la chaux et du gypse introduits sont consommés avec une erreur absolue de 10 % sur cette détermination.

La proportion de chaux optimisée, p_{CaO} se calcule de la manière suivante :

$$p_{CaO} = \frac{\%CaO * 15}{\%CaO * 15 + \%gypse * 20 + 65}$$

Avec %CaO et %gypse les pourcentages de CaO et de gypse consommés.

On peut ainsi déduire l'erreur relative avec la formule :

$$\frac{\Delta p_{CaO}}{p_{CaO}} = 2 * \frac{\Delta \%CaO}{\%CaO} + \frac{\Delta \%gypse}{\%gypse}$$

Le calcul montre que $\Delta p_{CaO} = 5$ %. L'erreur absolue sur la proportion de gypse optimisée serait équivalente. Ainsi, il est possible avec cette méthode et compte tenu des imprécisions de dosage de prévoir les proportions de matériaux à introduire dans le liant à ± 5 %. En multipliant les essais, il serait sans doute possible d'affiner cette précision.

V.1.2 Etude sur la pouzzolane 3000 cm²/g à 0-7-28 jours

Dans un second temps, nous avons voulu tester la reproductibilité de la méthode en reproduisant trois fois les mêmes essais sur un même mélange réactif (pouzzolane 3000cm²/g). Le Tableau III- 9 présente les quantités de chaux et de gypse introduites dans la pâte (1^{ère} colonne à 0 jour) et les résultats des dosages répétés trois fois après confection de

la pâte à 0, 7 et 28 jours. Entre parenthèse, sont précisés les pourcentages de matériaux retrouvés par rapport aux proportions de matériaux initialement introduits.

Tableau III- 9 : Quantités de chaux et de gypse pour trois dosages effectués sur une pâte de pouzzolane 3000 cm²/g

échéance	jour	0	0			7			28		
Pz n°5 (3000 cm ² /g)	g	43,1									
CaSO ₄ .2(H ₂ O)	g (%)	13,3	13,3 (99,9)	12,8 (96,8)	13,1 (98,9)	10,3 (77,5)	11,5 (86,5)	11,5 (86,4)	8,0 (60,2)	7,2 (54,1)	8,4 (63,3)
CaO	g (%)	10,0	9,1 (91,8)	9,1 (91,6)	9,0 (90,4)	7,2 (72,7)	7,3 (73,4)	7,2 (72,7)	6,5 (65)	6,2 (62,5)	6,3 (63,4)
CaCO ₃	g	0	2,6	2,5	1,6	3,6	1,2	2,1	2,8	2,7	1,2

A l'aide du Tableau III- 9, nous constatons qu'à 0 jour nous retrouvons tous les réactifs avec des moyennes de 98,2 % pour le gypse et de 90 % pour la CaO (103 % si la calcite est prise en compte dans le dosage de la chaux). Après 7 et 28 jours de conservation, nous observons une consommation de chaux (logique pour un matériau pouzzolanique) et nous retrouvons le même dysfonctionnement pour le gypse que nous avons observé dans la section IV.2.2. D'un point de vue chimique, le gypse semble être consommé de manière importante alors que nous avons en réalité montré que pour cette série d'essais il s'agissait d'un problème de dissolution insuffisante.

Concernant la reproductibilité des dosages, nous pouvons constatons aux diverses échéances que cette reproductibilité est très bonne pour l'évaluation de la chaux (± 1 %). Concernant le dosage du gypse, nous avons remarqué avec cette série d'essai que le problème de dosage se répétait : à une même échéance, les quantités de gypse retrouvées pour les trois essais varient de ± 5 %. Enfin, comme nous avons pu l'observer à plusieurs reprises durant cette thèse, nous pouvons voir ici que le dosage de calcite présente le plus de dispersion.

V.2 Essais sur mélanges optimisés

Pour clore cette partie sur la fiabilité de la méthode de dosage, nous avons voulu vérifier que les différents réactifs, dont les proportions ont été déterminées par cette méthode dans les mélanges optimisés, étaient réellement consommés. Ainsi, nous avons réalisé deux pâtes optimisées (80 % pouzzolane 11000 cm²/g - 15 % CaO - 5 % gypse et 80 % CVP - 20 % gypse) et nous les avons testées comme les autres pâtes à différentes échéances (évaluations de la chaux et du gypse consommés ainsi que de la calcite formée).

V.2.1 Mélange optimisé à base de pouzzolane 11000 cm²/g

Comme nous l'avons fait jusqu'à présent pour les autres pâtes, nous présentons dans le Tableau III- 10 un récapitulatif des proportions de matériaux introduits dans le mélange initial ainsi que les résultats des dosages de gypse, de chaux et de calcite ayant été effectués à 0, 7, 28 et 90 jours.

Tableau III- 10 : Dosages de chaux, de calcite et de gypse pour 100 g de pâte optimisée de pouzzolane 110000 cm²/g

Echéance (j)	0	0	7	28	90
Pz 11000 cm ² /g (g)	53,3				
CaSO ₄ ,2(H ₂ O) (g)	3,3	3,2	0,2	0,3	0,7
CaO (g)	10,0	9,2	7,0	3,2	2,4
CaCO ₃ (g)		0	0,1	2,3	1,7

Afin de mieux apprécier les évolutions de la chaux et du gypse au cours du temps, la Figure III- 12 décrit les résultats précédents sous forme de courbes des quantités consommées de chaux et de gypse.

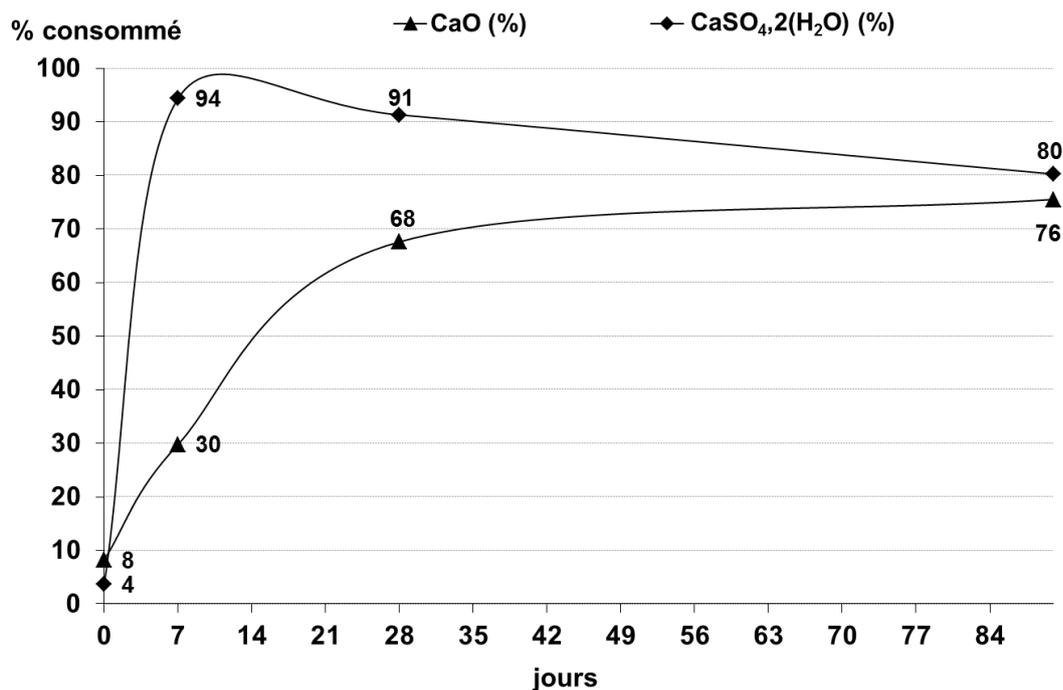


Figure III- 12 : Evolution des pourcentages de chaux et de gypse dans la pâte à base de la pouzzolane 11000 cm²/g fabriquée dans les proportions optimisées

Concernant la consommation de gypse par la pouzzolane 11000 cm²/g dans les pâtes optimisées, les résultats obtenus sont tout à fait cohérents. Pour rappel, nous avons décidé d'introduire le gypse légèrement en excès et nous trouvons ici que la majorité du gypse a été consommée.

La consommation de la chaux à 90 jours, elle n'est que de 75 %. Néanmoins, nous retrouvons une cinétique de consommation identique à celle observée jusqu'à présent sur la pouzzolane 11000 cm²/g avec des réactions d'hydratation bien avancées dès 28 jours. De plus, lorsque nous avons calculé les proportions optimisées, nous avons pris le risque de nous placer à la limite c'est à dire de choisir la teneur en CaO consommée maximale. Compte tenu des incertitudes liées à nos mesures, il n'est pas alors surprenant de trouver ici un tel résultat. D'ailleurs, l'erreur sur la consommation de chaux dans ce cas présent entre tout à fait dans le domaine d'incertitude sur les proportions des réactifs dans les mélanges optimisés ($\pm 5\%$).

Les résultats sont globalement conformes aux prévisions.

V.2.2 Mélange optimisé à base de CVP.

Le Tableau III- 11 présente les proportions de matériaux introduits dans le mélange initial ainsi que les résultats des dosages de gypse, de chaux et de calcite ayant été effectués sur la pâte optimisée à base de la CVP entre 0 et 90 jours. A 0 jour, dans la première colonne, nous présentons les quantités pesées de chacun des constituants introduits lors de la confection de la pâte et, dans la deuxième colonne, nous avons calculé les proportions de CaO et de CaCO₃ apportés par la CVP à partir des résultats issus de la caractérisation de la cendre présentés dans le chapitre II.

Tableau III- 11 : Dosages de chaux, de calcite et de gypse pour 100 g de pâte optimisée de CVP

Echéance (j)	CVP					
	0	0	7	28	90	
CVP (g)	53,3					
CaSO ₄ ,2(H ₂ O) (g)	13,3	13,3	9,7	4,8	2,1	1,5
CaO (g)		2,7	3,0	1,2	0,8	0,1
CaCO ₃ (g)		4,8	1,5	1,9	2,0	3,1

Pour rappel, nous n'avons pas ajouté de chaux dans cette pâte optimisée. En effet, nous avons montré que la CVP en s'hydratant en présence de gypse ne consommait qu'une faible quantité de chaux (nécessaire à la formation de l'ettringite à partir de la mayenite) et qu'elle ne consommait pas la totalité de la chaux qu'elle contenait. Les dosages de chaux présentés dans le tableau III-11 confirment ce résultat. Concernant les résultats des dosages de calcite, nous ne retrouvons pas à 0 jour la quantité de calcite qu'il devrait y avoir dans la pâte (la CVP contient entre 8 et 10 % de calcite). Il est possible que cela provienne encore une fois de l'imprécision du dosage.

Enfin, pour mieux apprécier la consommation du gypse ajouté, nous avons représenté les résultats sous forme de courbe sur la Figure III- 13.

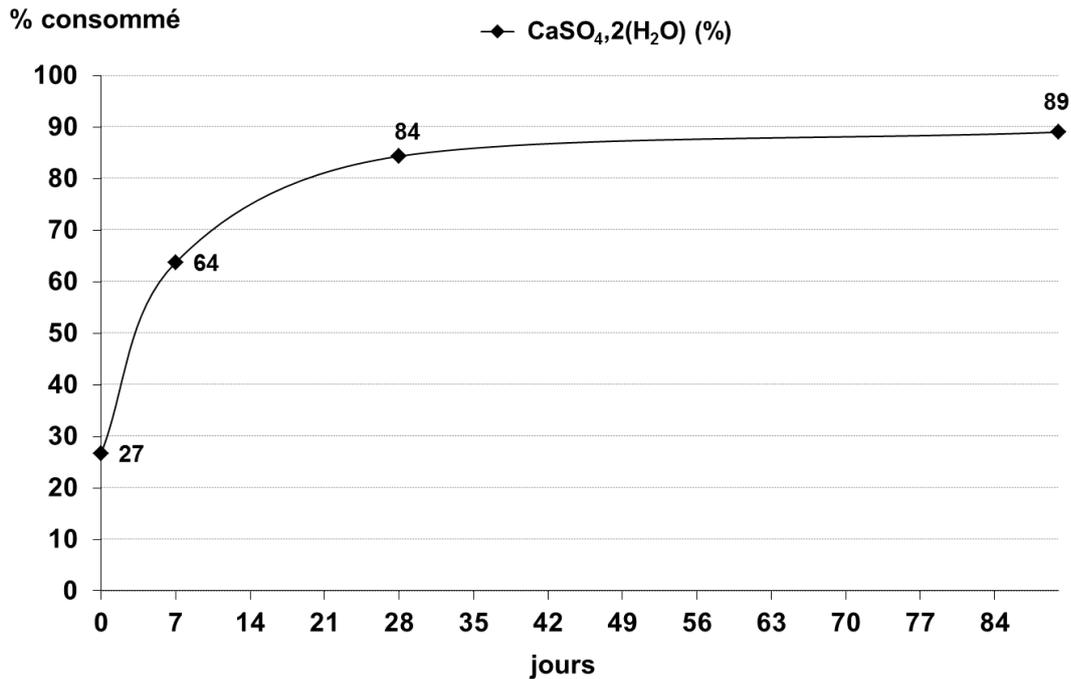


Figure III- 13 : Evolution des pourcentages de chaux et de gypse dans la pâte à base de CVP fabriquée dans les proportions optimisées

La Figure III- 13 montre que la consommation du gypse ajouté dans la pâte optimisée est quasiment complète même s'il reste encore un peu de gypse dans la pâte au bout de 90 jours. Comme dans le cas de la chaux introduite dans la pouzzolane, nous avons décidé d'introduire la quantité maximale de gypse consommable dans cette pâte. Dans l'optique de formuler des LHR, il conviendrait d'être prudent sur les quantités de gypse ajoutées. Ainsi, il faudrait introduire une quantité moindre de sulfates dans les mélanges pour être sûr qu'il ne reste pas de sulfates disponibles à long terme risquant de causer des désordres notamment par cristallisation tardive d'ettringite.

VI CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudié la réactivité de trois matériaux aux comportements très différents vis-à-vis de la chaux et du gypse:

- un filler siliceux inerte que nous avons utilisé comme témoin,
- une pouzzolane naturelle qui réagit essentiellement à la chaux mais dont la réactivité peut être améliorée avec l'ajout d'une faible quantité de gypse,
- une cendre volante de papeterie, hydraulique, qui au contact du gypse développe rapidement des sulfo-aluminates hydratés.

Ces trois matériaux nous ont permis de valider en partie la méthode proposée. Effectivement, si la quantification de la chaux consommée sur les pâtes de matériaux testés est cohérente, le dosage du gypse avec une dissolution à l'eau durant 15 minutes a posé certains problèmes. En effet, pour une partie des matériaux testés, les résultats que nous avons obtenus sont cohérents (filler siliceux, pouzzolane 11000 cm²/g et CVP) alors que pour les pouzzolanes plus grossières, nous avons montré que cette méthode de dissolution ne suffisait pas à dissoudre la totalité du gypse contenu dans les pâtes. Nous ne sommes pas aujourd'hui en mesure d'expliquer ces différences de comportement en fonction du type de matériau testé. Des études complémentaires seront nécessaires pour répondre à ces questions et parfaire la méthode de dosage du gypse.

Malgré ce problème, les premiers résultats obtenus avec cette méthode de quantification sont prometteurs. Des études complémentaires devront être réalisées pour régler et affiner la précision de cette méthode ainsi que pour l'appliquer à d'autres types de matériau (sols argileux, métakaolin, cendres volantes de centrale thermique, ...).

La précision absolue sur les quantités de constituants est relativement faible (5 %) mais elle peut être considérée comme acceptable pour la formulation de LHR : rappelons que l'objectif de cette méthode était avant tout d'aider à la formulation de Liants Hydrauliques Routiers sans avoir à « tâtonner » comme cela était pratiqué par le passé.

Cette étude a permis de formuler deux liants : 80 % pouzzolane + 15 % chaux + 5 % gypse et 80 % CVP – 20 % gypse. Ces mélanges sont optimisés du point de vue chimique mais cela ne signifie pas forcément que ce seront les mélanges les plus performants en tant que LHR : il est par exemple possible que des interactions avec le sol traité modifient le comportement de ces liants ou que des expansions apparaissent du fait de la formation importante d'ettringite dans les mélanges (notamment pour le liant CVP-gypse). L'étude des propriétés de ces liants optimisés fera l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 4: Caractérisation des liants hydrauliques routiers et applications au traitement de sols

<i>I Introduction</i>	136
<i>II Performances sur mortiers</i>	138
II.1 Procédures et mélanges étudiés	138
II.1.1 Matériaux et procédures.....	138
II.1.2 Mélanges étudiés	139
II.2 Maniabilité et résistance en compression des mortiers.....	139
II.2.1 Résultats sur mortiers composés de liant à base de pouzzolane	139
II.2.2 Résultats sur mortiers composés de liant à base de CVP	145
II.3 Conclusions	150
<i>III Applications au traitement de sols</i>	152
III.1 Procédures et mélanges étudiés	153
III.1.1 Procédures	153
III.1.2 Mélanges étudiés	156
III.2 Résistance en compression sur sols traités aux liants à base de pouzzolane et de CVP ..	156
III.2.1 Liants à base de pouzzolane.....	156
III.2.2 Liant à base de CVP.....	159
III.2.3 Comparaison avec des liants du commerce	161
III.3 Essais complémentaires sur sol A2 traité aux liants à base de CVP	162
III.3.1 Délai de maniabilité	162
III.3.2 Essai d'aptitude au traitement accéléré, tenue à l'immersion et stabilité volumique ...	163
III.4 Conclusions	167
<i>IV Etude environnementale du liant à base de CVP</i>	169
IV.1 Procédures	170
IV.1.1 Mélange étudié.....	170
IV.1.2 Essais de lixiviation normalisés	170
IV.1.3 Essai de percolation axiale	171
IV.2 Analyses chimiques des solutions de lixiviation et de percolation	176
IV.2.1 Essais de lixiviation normalisés	176
IV.2.2 Essai de percolation.....	178
IV.2.3 Comparaison entre les essais de lixiviation et de percolation	182
IV.3 Conclusions	183
<i>V Conclusion</i>	185

I INTRODUCTION

Dans l'optique de valider des LHR à base des matériaux caractérisés dans les chapitres II et III, nous avons procédé à deux types d'essais appliqués : sur mortiers et sur sols.

L'étude sur mortiers a été dictée par la norme sur les LHR. En effet, bien que les LHR soient utilisés dans des applications routières, les essais permettant d'évaluer les performances mécaniques de ces liants sont issus de la culture « ciment » : le critère est la résistance à la compression mesurée sur des mortiers normalisés (3 parts de sable pour une part de liant et un rapport Eau/Liant égal à 0,5).

Nous avons choisi ensuite de travailler sur sol traité car cette utilisation des LHR est celle qui est actuellement la plus répandue. De plus, comme nous l'avons montré lors de l'introduction générale de ce travail et dans la bibliographie (chapitre I), les critères économiques et écologiques (économie des ressources naturelles et réduction des transports de matières premières) font que les traitements des sols en place par de la chaux couplée ou non à des LHR se développeront fortement dans la prochaine décennie.

Les liants testés dans cette partie reposent pour la plupart sur les « mélanges optimisés » obtenus grâce aux études de réactivité à la chaux et au gypse du chapitre III. Des formules plus classiques de LHR contenant du ciment ont aussi été étudiées, le but poursuivi restant toujours d'incorporer le maximum de matériaux à valoriser au sein des futurs LHR.

Ce quatrième chapitre sera scindé en trois parties. Dans la première partie, nous testerons les LHR formulés sur mortiers. Les principales caractéristiques mesurées sur ce type de matériaux sont bien sûr la résistance à la compression mais aussi la consistance des mélanges. Nous verrons que ce dernier point est problématique et que le rapport Eau/Liant imposé par la norme est difficile à concilier avec une mise en place correcte des mortiers fabriqués avec les LHR que nous avons étudiés.

La seconde partie sera consacrée à l'étude des performances des LHR utilisés dans le traitement de sols. Deux sols seront utilisés (un sol de type A1 et un de type A2). Nous nous intéresserons essentiellement dans cette partie à la résistance des sols traités. La stabilité dimensionnelle des sols traités sera étudiée pour certains mélanges contenant du gypse qui peuvent présenter des risques d'expansion par formation excessive d'ettringite.

Enfin, la troisième partie de ce chapitre sera dédiée à l'évaluation de l'impact environnemental des LHR formulés à partir de la CVP. En effet, durant la caractérisation de cette cendre (chapitre II), nous avons montré que son comportement à la lixiviation mettait en évidence des relargages importants de certains éléments nocifs (au sens des réglementations en vigueur). L'objectif des essais réalisés dans cette partie est de venir

compléter ces premiers essais de lixiviation sur cendre non-traitée et de voir si les propriétés liantes des LHR contenant la CVP permettent de stabiliser une partie des polluants contenus dans la cendre. Pour cela, deux types d'essais sur liant composé de CVP et de gypse ont été utilisés : de la lixiviation sur pâte de liant broyée et monolithique et de la percolation sur des échantillons de pâte monolithique.

II PERFORMANCES SUR MORTIERS

La norme consacrée aux LHR [NF P 15-108] classe les LHR en trois catégories selon leurs performances mécaniques en compression sur mortiers normalisés. Dans cette étude, nous avons retenu une performance minimale de 10 MPa après 56 jours correspondant à la classe 10 de la norme. Le projet de normes PR NF EN 13282-1, 13282-2 et 13282-3 à paraître en 2012 classera les LHR en deux types : ceux à durcissement rapide (E) [PR NF EN 13282-1] et ceux à durcissement normal (N) [PR NF EN 13282-2]. Ces derniers auront comme minimum requis une résistance mécanique en compression à 56 jours sur mortier normalisé de 5 MPa (cf. chapitre I).

Dans le cadre de cette validation technologique sur mortier des liants à base de pouzzolane ou de cendre volante de papeterie, nous avons étudié le comportement de ces liants au sein de mortiers. Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord les maniabilités des mélanges en fonction de leur rapport Eau/Liant (E/L) puis les résistances mécaniques en compression obtenues.

II.1 Procédures et mélanges étudiés

II.1.1 Matériaux et procédures

Les matériaux composants les liants testés sont :

- la CVP telle qu'elle a été reçue (cf. chapitre II),
- la pouzzolane après broyage au broyeur semi-industriel à barres, l'échantillon utilisé sera spécifié par sa finesse Blaine (cf. chapitre II),
- du ciment CEM I 52,5 N,
- de la chaux utilisée sur chantier fournie par la société Eiffage Travaux Publics, préalablement calcinée une heure à 900°C afin de limiter l'influence éventuelle de la carbonatation et de l'hydratation durant le stockage,
- du gypse fourni par la société Eiffage Travaux Publics,
- un superplastifiant (glénium sky 537).

La confection d'éprouvettes de mortier suit les recommandations de la norme NF EN 196-1 pour ce qui concerne les proportions de chaque élément (sable, liant et eau), le malaxage, la mise en place et le mode de conservation des éprouvettes (après démoulage dans de l'eau à 20°C jusqu'à échéance d'essai), la mesure de la maniabilité des mélanges et des résistances mécaniques en compression. Deux différences importantes par rapport aux conditions définies dans la norme NF EN 196-1 ont été appliquées à nos mélanges.

Nous avons été, dans certains cas, contraints d'augmenter le rapport E/L pour permettre la mise en place des mortiers dans les moules, car certains mélanges contiennent de la chaux vive qui nécessite de l'eau pour son hydratation et/ou des éléments poreux. Ainsi, pour ne pas avoir de problème d'expansion à court terme lié à l'extinction de la chaux vive, nous avons attendu 25 minutes avant de mettre les mortiers en place. Dans certains cas, nous avons mesuré la maniabilité immédiatement après le malaxage et au bout de 25 minutes, avant de mettre les mortiers en place.

II.1.2 Mélanges étudiés

▪ A base de pouzzolane

Deux types de liant à base de pouzzolane ont été testés sur mortier :

- des mélanges binaires composés de pouzzolane et de CEM I : les teneurs en pouzzolane dans les liants varient entre 60 et 80 % et trois finesses de pouzzolane ont été testées (2000, 4200 et 11000 cm²/g),
- des mélanges ternaires faits de pouzzolane, de chaux et de gypse: dans ces mélanges, la pouzzolane la moins fine (2000 cm²/g) n'a pas été testée.

▪ A base de Cendre Volante de Papeterie

A cause de la demande en eau importante liée aux caractéristiques de la CVP (morphologie et présence de 5 % de CaO) et de leurs conséquences sur la maniabilité des mortiers, un superplastifiant a parfois été utilisé lors de la confection de mortier à base de CVP.

Trois types de mélange à base de CVP ont été testés sur mortier :

- des mélanges binaires de CVP et de CEM I (teneurs en CVP de 60 à 80 %),
- deux mélanges ternaires de CVP, de gypse et de CEM I (dont un avec du superplastifiant),
- des mélanges binaires de CVP et de gypse avec des teneurs en eau variables et parfois usage de superplastifiant.

II.2 Maniabilité et résistance en compression des mortiers

Pour faciliter les interprétations, les résultats de maniabilité seront distinctement présentés des résistances mécaniques obtenues.

II.2.1 Résultats sur mortiers composés de liant à base de pouzzolane

▪ Liants pouzzolane-CEM I

Le Tableau IV- 1 présente les mélanges de pouzzolane à différentes finesses et de ciment CEM I, les rapports E/L utilisés lors de la confection de ces mélanges ainsi que les maniabilités obtenues. En guise de référence, la maniabilité obtenue sur un mortier normalisé confectionné avec un ciment CEM I 52,5 N est d'environ 5 s.

Tableau IV- 1 : Maniabilité des mortiers à base de pouzzolane et de CEM I

Pouzzolane (%)	60		80		
Finesse Blaine (cm ² /g)	2000	4200	2000	4200	11000
CEM I (%)	40		20		
E/C	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Maniabilité (s)	7	5	10	8	8

Le Tableau IV- 1 permet de mettre en évidence que la finesse de la pouzzolane sur les mélanges pouzzolane-CEM I n'a quasiment pas d'effet sur la consistance des mélanges. En effet, pour des teneurs élevées de pouzzolane (entre 60 et 80 %), nous avons obtenu des consistances voisines de celles d'un mortier normalisé de CEM I 52,5 N (5 s) avec un rapport normal E/L de 0,5. Ces mortiers sont donc tous normaux au sens de la norme NF EN 196-1.

Le Tableau IV- 2 présente les résultats des résistances mécaniques en compression obtenues sur les mortiers composés de liant pouzzolane-CEM I décrits dans le Tableau IV- 1, et la Figure IV- 1 récapitule les résistances en compression obtenues à 56 jours de ces mêmes mortiers composés de liant à base de pouzzolane en fonction du taux de ciment dans le liant (a) ou de la finesse de pouzzolane testée (b).

Tableau IV- 2 : Résistances en compression des mortiers à base de pouzzolane et de CEM I

	Pouzzolane (%)	60		70		80		
	CEM I (%)	40		30		20		
	Finesse Blaine (cm ² /g)	2000	4200	2000	4200	2000	4200	11000
	Maniabilité (s)	7	5	-	-	10	8	8
R _c (MPa)	28 j	18	19	9	13	4	5	7
	56 j	19	19	10	12	5	7	10
	90 j	19	19	9	13	5	5	13
	1 an	15	22	12	18	9	9	12

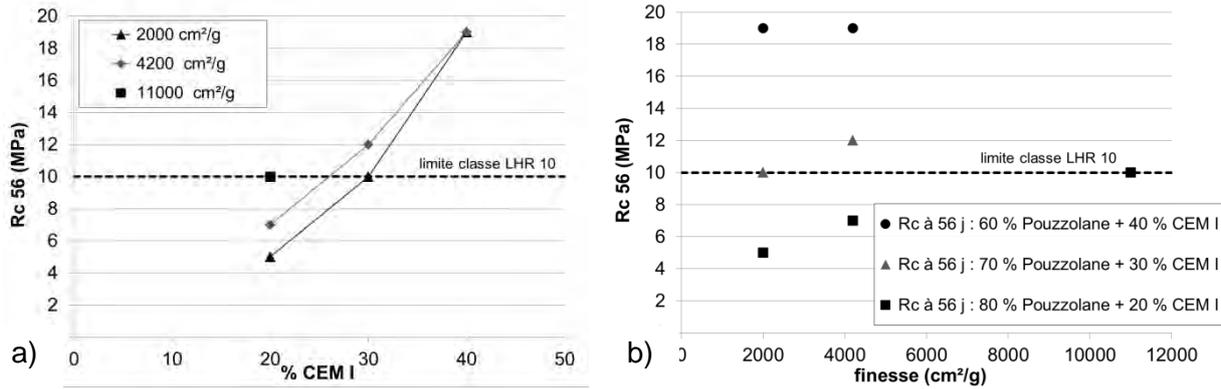


Figure IV- 1 : Résistances en compression à 56 jours en fonction :

- a) du taux de ciment dans le liant
- b) de la finesse de pouzzolane testée

La première partie du tableau (80 % de pouzzolane, 3 finesses étudiées) et la Figure IV-1 (a) montrent que la réactivité de la pouzzolane augmente avec sa finesse. Cette augmentation est très marquée pour la pouzzolane la plus fine (11000 cm²/g). Pour les autres mélanges, l'amélioration des performances mécaniques avec l'augmentation de la finesse (de 2000 à 4200 cm²/g) est relativement limitée. Dans l'ensemble, pour ces liants binaires composés de pouzzolane et de CEM I, les résistances en compression obtenues sont tout à fait satisfaisantes. Le minimum de 5 MPa requis par le projet de norme sur les liants hydrauliques routiers à durcissement normal [PR NF EN 13282-2] a toujours été atteint au bout de 56 jours. Des résistances en compression de 10 MPa sont facilement obtenues soit avec l'utilisation de la pouzzolane de 11000 cm²/g soit avec les pouzzolanes les plus grossières associées à au moins 30 % de CEM I (Figure IV-1 (b)). L'utilisation du ciment n'étant pas une solution très économique et très écologique du point de vue du bilan carbone, l'étude de ces mélanges lors des essais sur sols traités dans la partie suivante a été limitée au mélange contenant le moins de ciment mais respectant le critère des 10 MPa à 56 jours (avec une marge de sécurité) à savoir sur un mélange 70 % de pouzzolane - 30 % de CEM I.

Nous proposons donc comme mélange optimisé pour obtenir un LHR 10 avec ce type de composition :

70 % pouzzolane (4000 cm²/g) + 30 % CEM I

▪ Liants pouzzolane-chaux-gypse

Le Tableau IV- 3 présente la maniabilité obtenue pour un rapport E/L de 0,6 pour des mélanges de pouzzolane, de chaux et de gypse. Les mélanges testés contiennent tous une quantité de CaO égale à 15 %. Les 15 % de chaux (CaO) sur les 450 g de liant intégrant le mortier consomme environ 40,5 g d'eau d'après la procédure d'extinction de la chaux vive [TC51, 2006]. Si nous faisons l'hypothèse que les 15 % de chaux introduits ont effectivement consommé 40,5 g d'eau, cela ramène le rapport E/L de nos mélanges à 0,51 (valeur très proche de 0,50). De plus, les deux premiers mélanges testés ont été préparés avant d'avoir les résultats de l'étude de réactivité (cf. chapitre III, liant optimisé : 80 % pouzzolane, 15 % CaO et 5 % gypse).

Tableau IV- 3 : Maniabilité du mortier pouzzolane, de chaux et de gypse

Pouzzolane (%)	70	75	80	80
Finesse Blaine (cm ² /g)	4200	4200	4200	11000
Chaux (%)	15	15	15	15
Gypse (%)	15	10	5	5
E/L	0,6	0,6	0,6	0,6
E/L (après extinction de la chaux)	0,5	0,5	0,5	0,5
Maniabilité (s)	4	9	7	8

Comme nous l'avons observé pour les mélanges pouzzolane-ciment, les maniabilités des mélanges pouzzolane-chaux-gypse avec des teneurs élevées en pouzzolane sont comparables à celles d'un mortier normalisé de CEM I et ceci, même dans le cas de la pouzzolane la plus fine.

Le Tableau IV- 4 présente les résultats des résistances à la compression mesurées sur différents liants à base de la pouzzolane d'une finesse de 4200 cm²/g, de chaux et de gypse. Dans les mortiers décrits ici, l'utilisation de la finesse Blaine de 4200 cm²/g a été privilégiée car elle représente le meilleur compromis finesse/réactivité qui serait réalisable industriellement. En effet, la finesse de 11000 cm²/g est difficile à atteindre industriellement avec des coûts et des temps de broyage rentables, et la finesse de 2000 cm²/g est quant à elle trop grossière (voir chapitre II où nous avons montré que cette finesse limitait la proportion de pouzzolane utilisable dans les LHR à 30 % pour respecter les exigences de finesse de la norme NF P 15-108).

Tableau IV- 4 : Résistance en compression des mortiers à base de pouzzolane-chaux-gypse (4200 cm²/g)

	Pzz 4200 cm ² /g (%)	70	75	80
	Chaux (%)	15	15	15
	Gypse (%)	15	10	5
	E/L	0,6	0,6	0,6
	E/L (après extinction de la chaux)	0,5	0,5	0,5
R _c (MPa)	28 j	< 1	< 1	3
	56 j	< 1	4	4
	90 j	< 1	5	4
	1 an	n.m.	n.m.	9

La comparaison des trois formulations testées à base exclusivement de pouzzolane, de chaux et de gypse montre que la composition optimisée par notre méthode d'étude (chapitre III) obtient effectivement les meilleures résistances. En effet, nous avons pu mesurer des résistances mécaniques en compression à 28 jours de 3 MPa, alors que les deux premières formulations n'atteignaient pas 1 MPa à cette même échéance. Néanmoins, la « composition optimisée » avec la pouzzolane 4200 cm²/g ne permet pas de formuler un LHR de classe N ($R_{C56} < 5$ MPa) [PR NF EN 13282-2]. Cependant les résistances en compression augmentent ensuite de manière importante entre 90 et 365 jours, et ces liants permettent d'obtenir d'excellents résultats sur sol traité (tableau IV-11).

Les proportions « optimisées » du liant pouzzolane-chaux-gypse déterminées à l'aide de notre méthode de réactivité à la chaux et au gypse développée dans le chapitre III ont été testées sur la pouzzolane de finesse 11000 cm²/g. Les résistances mécaniques en compression acquises par ces mortiers élaborés avec le « liant optimisé » sont présentées dans le Tableau IV- 5.

Tableau IV- 5 : Résistances en compression des mortiers à base du mélange "optimisé" de pouzzolane (4200 et 11000 cm²/g)-chaux-gypse

	Pouzzolane	80	
	Chaux (%)	15	
	Gypse (%)	5	
	Finesse Blaine (cm ² /g)	4200	11000
	E/L	0,6	0,6
	E/L (après extinction de la chaux)	0,5	0,5
R _c (MPa)	28 j	3	8
	56 j	4	10
	90 j	4	11
	1 an	9	18

Comme nous l'avons vu dans le Tableau IV- 4, le liant optimisé avec la pouzzolane 4200 cm²/g ne permet pas de formuler un LHR ($R_{C56} < 5$ MPa). Par contre, le fait de passer de 4200 cm²/g à 11000 cm²/g augmente de manière très importante les résistances obtenues sur le mélange pouzzolane-chaux-gypse (les résistances ont plus que doublé). Ainsi, le mélange optimisé à base de pouzzolane 11000 cm²/g atteint les critères pour l'obtention d'un LHR10. Comme nous l'avons vu pour les mélanges pouzzolane-CEM I, la finesse de la pouzzolane est donc un paramètre très important dans la réactivité et donc la formulation d'un liant à base de ce matériau.

Nous proposons donc comme mélange optimisé pour formuler un LHR avec ce type de composition :

80 % pouzzolane (11000 cm²/g) + 15 % chaux + 5 % gypse

II.2.2 Résultats sur mortiers composés de liant à base de CVP

La fabrication de mortier avec des liants composés de CVP a été plus délicate que lors de la confection des mortiers à base de pouzzolane. En effet, la CVP augmente de manière considérable la demande en eau des mortiers. Ceci est dû à la morphologie poreuse de la CVP mais aussi à la présence initiale de 5 % de chaux au sein de ce matériau (chapitre II). Pour conserver une mise en place suffisante pour la confection des éprouvettes de mortier, nous avons été contraints d'augmenter le rapport E/L et nous avons testé l'utilisation d'un superplastifiant.

- Liants CVP-CEM I

Nous avons testé sur mortier des liants composés de CVP et d'une teneur en CEM I variant entre 20 % et 40 %. Le Tableau IV- 6 présente les rapports E/L et les maniabilités (en secondes) de ces mortiers.

Tableau IV- 6 : Maniabilités des mortiers à base de CVP et de CEM I

% CVP	60	70	80
% CEM I	40	30	20
E/L	0,6	0,7	0,8
Maniabilité (s)	21	3	11

Les mortiers contenant entre 60 et 80 % de CVP n'ont pas pu être mis en place dans les conditions normalisées strictes telles que définies dans la norme NF EN 196-1. Dans le Tableau IV- 6, nous pouvons observer que la demande en eau varie avec l'augmentation du pourcentage de CVP dans le liant. Pour avoir une maniabilité acceptable, le rapport E/L a dû être augmenté entre 0,6 et 0,8 pour des teneurs en CVP dans le liant comprises entre 60 et 80 %. Le fait d'augmenter le rapport E/L va être fortement défavorable du point de vue des résistances mécaniques car la porosité des mélanges augmente avec le rapport E/L (ce qui entraîne une diminution des résistances mécaniques en compression).

Le Tableau IV- 7 présente les résistances en compression obtenues sur les mortiers de CVP-CEM I et les observations faites sur la stabilité des éprouvettes après 24 heures de conservation.

Tableau IV- 7 : Résistances en compression des mortiers à base de CVP et de CEM I

	% CVP	60	70	80
	% CEM I	40	30	20
	E/L	0,6	0,7	0,8
Rc (MPa)	28 j	18	12	3
	56 j	20	13	4
	90 j	14	12	6
Gonflement à 24h		+	+	++

Les études de réactivité (chapitre II et III) ont montré que la CVP a des propriétés hydrauliques. Nous pouvons donc penser obtenir des résistances plus élevées sur des mélanges CVP-CEM I mais deux phénomènes réduisent considérablement la résistance des mortiers à base de CVP. Le premier est le rapport E/L nécessaire pour pouvoir mettre en place correctement les mortiers. Les CVP augmentent considérablement la demande en eau des mortiers et le fait de devoir accroître le rapport E/L pénalise fortement la résistance des mortiers durcis. Le second phénomène qui entraîne des réductions importantes de résistance est l'apparition de gonflement à court terme (dans les premières 24 heures). Ces expansions ont été observées au moment de démouler les éprouvettes. En effet, après 24h, la surface supérieure arasée des éprouvettes n'est plus plane et des gonflements en forme de « soufflet » sont observables dans la partie supérieure des éprouvettes. Des expansions similaires avaient été observées durant des travaux antérieurs [Aubert, 2002] et avaient été attribués à la présence d'aluminium métallique dans les matériaux étudiés. Du fait de la présence de ciment dans les mortiers, les conditions de pH peuvent être atteintes pour dissoudre l'aluminium métallique et provoquer un dégagement gazeux de dihydrogène. Le gaz voulant s'échapper d'un mélange pâteux « pousse » le mortier vers le haut donnant ce faciès de gonflement tout à fait caractéristique. Ces expansions aux jeunes âges sont souvent accompagnées de fissures transversales qui fragilisent les mortiers durcis.

Malgré ces deux phénomènes qui conduisent à une diminution forte des résistances, les résistances obtenues avec la CVP et du CEM I sont du même ordre de grandeur que celles obtenue avec la pouzzolane 4200 cm²/g. Il semble donc bien que la réactivité propre des CVP compense en partie les problèmes de demande en eau et de gonflement aux jeunes âges.

Le mortier dont le liant contient la proportion maximale de CVP (80 %) n'atteint pas la valeur limite de 5 MPa au bout de 56 jours alors que les autres mélanges (30 et 40 % de CEM I) dépassent les 10 MPa à 56 jours. Nous avons aussi pu observer pour le mélange 60 % CVP

- 40 % CEM I (et dans une moindre mesure pour le mélange 70 % CVP - 30 % CEM I) une diminution de résistance entre 56 et 90 jours. Le nombre d'essais que nous avons réalisés sur mortiers est trop limité et cette diminution n'a pas pu être confirmée sur un nombre plus important d'échantillon. Si cette diminution de résistance se confirmait, il faudrait tenter d'expliquer son origine. Nous avons décidé dans le cadre de ce travail de ne pas pousser davantage les études sur mortiers, jugeant que cette méthode est mal adaptée à l'étude des LHR contenant ce type de matériau. Nous nous sommes alors limités à réaliser les essais normalisés en essayant d'être le plus proche de la norme sur les LHR.

Les résultats obtenus sur mortiers avec la CVP mélangée à du ciment ont montré qu'il est possible de confectionner un LHR 10 ne contenant que 30 % de CEM I, la stabilité à court terme peut être néanmoins être un handicap.

Nous proposons comme mélange optimisé pour formuler un LHR 10 avec ce type de composition :

70 % CVP+ 30 % CEM I

- Liants CVP-gypse et CVP-gypse-CEM I:

Le Tableau IV- 8 présente les maniabilités obtenues pour les liants CVP-gypse et CVP-gypse-CEM I avec parfois l'utilisation de superplastifiant (jusqu'à 2 %). L'utilisation de superplastifiant a été testée après avoir observé les quantités d'eau importantes que nécessitaient les mortiers pour être mis correctement en place. Les maniabilités ont été mesurées en deux temps : juste à la fin du malaxage du mortier comme le demande la norme (T = 0 min) et dans un second temps après avoir conservé 25 min les mortiers à l'abri de la dessiccation (T = 25 min). C'est après ce temps de repos que les mortiers ont été mis en place. Cette pause a été intégrée au protocole de fabrication des mortiers afin de permettre à la chaux présente dans le matériau de s'hydrater et éviter ainsi de provoquer d'éventuels gonflements dus à la transformation de CaO en Ca(OH)₂. Le symbole infini (∞) dans ce tableau signifie que le mortier est d'un aspect sec et qu'il a perdu toute maniabilité.

Tableau IV- 8 : Maniabilité des mortiers composés de liants à base de CVP, de ciment, de gypse et d'un superplastifiant

% CVP	70		80				
% Gypse	20		20				
% CEM I	10		-				
SP % (glénium sky 537)	0	2	0	0	1	1	2
E/C	0,75	0,6	0,8	0,7	0,5	0,6	0,6
Maniabilité (s) t=0min	4	5	2	8	∞	36	12
Maniabilité (s) t= 25min	5	∞	6	∞	∞	∞	∞

Comme nous l'avons vu lors de la confection de mortiers avec des liants composés de CVP et de CEM I (Tableau IV- 6), la mise en place des mortiers contenant une grande proportion de CVP nécessite plus d'eau.

Lors de la confection des mortiers à base du liant « optimisé » (chapitre III, 80 % CVP - 20 % gypse), le rapport Eau/Liant a été augmenté jusqu'à 0,80 afin d'obtenir une bonne maniabilité du mélange à la fin du malaxage (T= 0 min) et après la pause de 25 min (T= 25 min). Si ce rapport est abaissé à 0,70, le mortier perd toute maniabilité au bout de 25 min (∞). Afin de diminuer la teneur en eau nécessaire pour mettre en place correctement des mortiers à base du mélange 80 % CVP - 20 % gypse, nous avons utilisé entre 1 et 2 % de superplastifiant (glénium sky 537) et nous avons tenté de réduire les rapports E/L à des valeurs de 0,50 ou de 0,60. Lors de la confection du mortier avec un rapport E/L de 0,5 et 1 % de superplastifiant, nous n'avons pas obtenu une bonne consistance permettant une mise en place aisée du mélange. Par contre, quand le rapport E/L a été augmenté à 0,6 et la teneur en superplastifiant à 2 %, une maniabilité du mortier correcte a été obtenue après le malaxage (12 s) mais le mortier a perdu toute maniabilité pendant la pause de 25 min et la mise en place dans les moules n'était plus possible.

Nous n'avons pas pu étudier les résistances des mortiers 80 % CVP- 20 % gypse (Eau/Liant=0,80). En effet, le démoulage de ces mortiers a été possible bien que très délicat au bout de 48 heures mais lors de leur immersion dans les bacs de conservation, ces mortiers se sont désagrégés instantanément. Nous aurions pu tenter de conserver ces mélanges d'abord dans l'air pour laisser le temps au gypse de réagir avec les aluminates contenus dans la CVP puis mettre les éprouvettes dans l'eau au bout d'un certain temps. Cependant, compte tenu des difficultés rencontrées (notamment au niveau de la demande en eau), nous avons décidé de ne pas aller plus loin dans l'analyse des liants à base de CVP dans les mortiers. En effet, pour les LHR, les études sur mortier n'ont aucune cohérence si

ce n'est celle de respecter la norme sur les LHR. Etant donné que nous ne la respectons déjà pas à cause des problèmes de demande en eau, nous avons préféré nous consacrer à l'étude du comportement de ces liants dans des applications réelles tel que les traitements de sols.

Pour obtenir des résistances mesurables sur les mélanges à base de CVP et de gypse, nous avons tout de même préparé des mélanges dans lesquels nous avons ajouté une petite quantité de ciment CEM I (10 %). Pour préparer des mortiers à base du liant CVP (70 %) - gypse (20 %) - CEM I (10 %), nous avons dû augmenter la teneur en eau jusqu'à un rapport E/L de 0,75 afin d'obtenir une bonne maniabilité du mélange (après le malaxage et après la pause de 25 min). L'utilisation dans ce même mélange de 2 % de superplastifiant a permis d'abaisser le rapport E/L du mortier à 0,60 et d'obtenir après le malaxage une maniabilité de 5 s, mais après la pause de 25 min le mortier s'est figé et a perdu toute maniabilité (∞). Ce mortier a tout de même été mis en place difficilement en appliquant un effort à la taloche en plus de ceux appliqués par la table à chocs.

Le Tableau IV- 9 présente les résistances en compression acquises par les mortiers élaborés avec les liants composés de CVP-gypse-CEM I.

Tableau IV- 9 : Résistances en compression des mortiers à base de CVP, de gypse et de CEM I

70 % CVP + 20 % Gypse + 10 % CEM I			
%SP		0	2
E/L		0,75	0,60
Rc (MPa)	7 j	0,7	1,6
	28 j	0,9	1,4
	56 j	1,2	3
	90 j	3,7	11

L'ajout de 10 % de CEM I a permis de mesurer des résistances en compression sur un mélange proche du mélange optimisé. Cependant, les résistances mesurées sont très faibles. Nous constatons qu'elles sont légèrement améliorées en réduisant le rapport Eau/Liant grâce à l'utilisation de superplastifiant. Néanmoins, la mise en place très difficile de ce mortier (E/L=0,60) dans les moules pénalise certainement ses résistances en compression. Comme nous l'avons dit précédemment, nous ne sommes pas allés plus loin

dans l'étude de ces mortiers, le problème de mise en place des mortiers étant trop pénalisant pour ce type de matériau.

II.3 Conclusions

La norme sur les LHR impose de caractériser la résistance de ces liants par la mesure des résistances en compression de mortiers normalisés. Ces essais ont été réalisés sur plusieurs types de liants contenant la pouzzolane et la CVP caractérisées dans les chapitres précédents. Deux types de mélanges ont été étudiés : des liants composés de l'addition testée et de CEM I et des liants basés sur les mélanges optimisés étudiés durant le chapitre III.

Les mélanges à base de CEM I ont présenté des résultats permettant la fabrication de LHR10 avec 30 % de CEM I aussi bien dans le cas de la pouzzolane comme dans celui de la CVP.

Lors des essais avec des liants composés de pouzzolane, nous avons observé que la finesse était en faveur des résistances mécaniques sans avoir d'impact sur la demande en eau ni être préjudiciable à la maniabilité des mortiers.

Pour le liant à base de CVP, nous n'avons pas pu réaliser de mortiers avec un rapport E/L de 0,50 comme le stipule la norme NF P 15-108 et nous avons dû augmenter de manière très importante ce rapport. De plus, nous avons pu observer l'apparition d'expansion à court terme vraisemblablement attribuable à la présence de chaux vive et d'aluminium métallique dans la cendre. Malgré ces deux phénomènes, la réactivité propre de la CVP compense les pertes de résistance mécanique et permet d'obtenir les résistances à 56 jours requises pour avoir un LHR10. De toute manière, ces liants à base de CVP ne pourraient être normalisés au sens de la norme à cause de la demande en eau trop importante de la cendre (le rapport E/L devant être égal à 0,50 ce qui est impossible à atteindre, même en utilisant un superplastifiant).

Les mélanges dits optimisés (pouzzolane-chaux-gypse et CVP-gypse) connaissent le même type de problèmes. En effet, l'ajout de chaux vive dans le LHR consomme forcément une partie de l'eau de gâchage ce qui nous a obligé à toujours utiliser un rapport E/L supérieur à 0,50. Malgré la réactivité de la pouzzolane et de la CVP, les performances atteintes sur mortier pour ces mélanges optimisés sont trop faibles pour répondre aux niveaux d'exigence requis par la norme (sauf dans le cas de la pouzzolane la plus fine (11000 cm²/g)).

A la lumière des résultats obtenus dans ce chapitre, nous pouvons d'ores et déjà critiquer le fait de caractériser les LHR sur mortiers normalisés. En effet, cela pénalise fortement les liants qui ont une forte demande en eau alors que ces liants pourraient tout à fait être utilisés

en technique routière. Il est nécessaire que les mortiers aient une consistance suffisamment fluide pour pouvoir être mis en place de manière classique, mais ces mélanges demandent une quantité d'eau assez élevée pour que les mortiers atteignent cette fluidité (nous retrouvons la même problématique dans le cas des bétons). Par contre, les éprouvettes de sols traités (et ce serait la même chose dans le cas de graves traitées aux liants hydrauliques) contiennent globalement moins de liant (donc les effets sur la demande en eau sont plus limités) et surtout moins d'eau car ces mélanges humides sont mis en place par compression statique (ou vibro-compression dans le cas des graves). Si les LHR ont une demande en eau plus élevée, cela pose nettement moins de problème de mise en place dans le cas d'éprouvettes de sol traité que dans celui de mortiers normalisés. Pour ces raisons notamment, les études sur mortiers normalisés pour ce type de liants peuvent être remises en question.

La suite de ce chapitre sera consacrée à l'étude des performances des liants sur des matériaux routiers dans le cadre d'une utilisation réelle de ces LHR. Nous pourrons alors voir si ces liants présentent des performances plus intéressantes que celles mesurées ici sur mortiers.

III APPLICATIONS AU TRAITEMENT DE SOLS

Afin d'évaluer l'efficacité des LHR que nous avons formulés pour des applications routières, nous avons procédé à l'étude en laboratoire de traitements de sols argileux avec différentes formulations de liant à base de pouzzolane ou de CVP associés à un prétraitement à la chaux. L'efficacité de ces traitements a été évaluée en suivant l'évolution des résistances mécaniques obtenues sur des éprouvettes de sols de 5 cm de diamètre et de 5 cm de haut ($\phi 5h5$) après trois jours et jusqu'à un an de conservation. L'intérêt du suivi des résistances en compression sur sols traités est double car cela nous permet d'estimer à court terme (3-7 jours) le délai de remise en circulation du chantier ($R_c > 1$ MPa [CFTR, 2007]) et aussi d'évaluer la durabilité de la structure en suivant les gains de résistance mécanique à long terme. Nous avons choisi de travailler sur deux sols argileux caractéristiques de sols français nécessitant des traitements de stabilisation: un sol de type A1 de la région de Chevincourt (Antrope) et un sol de type A2 de la région parisienne (ADP).

Nous avons cherché ici à déterminer l'efficacité des liants en les comparant entre eux. Nous avons donc jugé préférable de mesurer les résistances mécaniques en compression même si la méthode normalisée de l'étude en laboratoire des sols traités aux liants hydrauliques associés à la chaux destinés aux assises de chaussée [NF P 98-114-3] préconise de mesurer le couple E_t-R_t . En effet à ce stade de notre travail, nous ne cherchons pas encore à faire du dimensionnement ce qui nécessiterait de connaître le couple E_t-R_t . De plus, la mesure par compression radiale sur des éprouvettes $\phi 5h5$ donne des résultats très imprécis compte tenu de la faiblesse des efforts et des déformations mesurées sur ce type de matériaux sur des éprouvettes ($\phi 5h5$) (dimension que nous avons choisi au démarrage de la thèse). Des essais dont les résultats ne seront pas présentés dans ce mémoire ont montré que les résultats mesurés en utilisant cette technique sont très imprécis. De l'avis même du fabricant de presse, il serait préférable pour avoir des résultats reproductibles sur ce type de matériau d'utiliser des échantillons de dimensions plus importantes ($\phi 10h10$ ou $\phi 10h20$). Compte tenu de ce problème métrologique et en considérant les objectifs de cette partie de notre travail, nous avons donc jugé préférable de continuer à mesurer les résistances en compression. Nous pensons néanmoins qu'une concertation entre les différents laboratoires (universitaires et des grands groupes de TP) sur cette question serait nécessaire en allant jusqu'à réaliser des campagnes d'essais croisés pour éventuellement participer à l'adaptation de la norme d'essai particulièrement importante puisque c'est elle qui est utilisée pour le dimensionnement.

Après avoir décrit les procédures de fabrication des éprouvettes de sols traités, les résultats des résistances en compression obtenues sur les 2 types de sol traités par les liants à base de pouzzolane ou de CVP seront présentés. Ensuite, du fait de leur spécificité, nous compléterons l'étude des liants à base de CVP par la détermination de caractéristiques particulières telles que le délai de maniabilité, la tenue à l'eau et le suivi des gonflements.

III.1 Procédures et mélanges étudiés

III.1.1 Procédures

Les deux sols ont été traités dans les proportions chaux-liant usuellement rencontrées sur chantier à la densité sèche et à la teneur en eau définies par les conditions de l'optimum Proctor modifié [NF P 94-093] mesurées dans le laboratoire d'Eiffage Travaux Publics. Le prétraitement à la chaux est souvent recommandé pour améliorer l'efficacité des traitements aux LHR notamment car ce prétraitement permet la floculation des argiles [Cabane, 2004]. Selon les spécialistes du traitement des sols argileux, un sol prétraité à la chaux est ainsi mieux préparé et réagit mieux au traitement aux LHR. Nous avons donc décidé de suivre les pratiques couramment utilisées sur chantier et nous avons systématiquement prétraités les sols étudiés à la chaux. Le Tableau IV- 10 donne quelques caractéristiques géotechniques des sols étudiés et les conditions de traitement pour chacun des sols. Ces conditions ont été choisies car ce sont celles appliquées sur chantier avec des liants du commerce.

Tableau IV- 10 : Principales caractéristiques des sols et conditions de fabrication des éprouvettes de sols traités

		Sol A1 étudié (Antrope)	Sol A2 étudié (ADP)
Caractérisation [NF P 94-040]	classement GTR	A1	A2
	passant à 80 µm (%)	47	> 90
	VBS	2	3
Conditions Proctor [NF P 94-078, NF P 94-093]	ρ_d (g/cm ³)	1,76	1,65
	W_{opt} (%)	14,6	21
	IPI	55	25
Traitement classique	prétraitement chaux (%)	1	2
	liant (%)	3	6

Pour appréhender l'efficacité du traitement, différents types d'essai ont été menés sur les éprouvettes de sols traités :

- l'évaluation de leurs résistances mécaniques en compression à court et long terme,
- un « essai de maniabilité » non normé,
- le test d'aptitude d'un sol au traitement,
- les essais de mesures d'expansion et de tenue à l'eau.

Préparation et conservation des éprouvettes : les éprouvettes de sols traités $\phi 5h5$ ont été moulées par compactage statique double effet comme défini dans la méthode de confection décrite dans la norme NF EN 13286-53. Le stockage des éprouvettes a ensuite différé suivant le type d'essai :

- les éprouvettes de sols traités destinées aux mesures de résistances mécaniques en compression ont été conservées à l'abri de la dessiccation dans des tubes hermétiques jusqu'aux échéances de casse,
- pour les essais d'expansion volumique, les éprouvettes ont été conservées dans de l'eau à 20°C,
- lors des essais d'aptitude au traitement accéléré [NF P 94-100], les éprouvettes ont été conservées durant 7 jours dans de l'eau à 40°C.

Résistances en compression : les résistances mécaniques des éprouvettes de sols traités ont été mesurées sur une presse équipée de 3 capteurs de force de 10, 50 et 100 kN en fonction des efforts de rupture à mesurer. L'essai en compression a été réalisé suivant les recommandations de la norme NF EN 13286-41 définissant la méthode de détermination de la résistance en compression des mélanges traités aux liants hydrauliques. Les essais ont été faits à vitesse de charge constante de 0,2 KN/s et ont parfois duré plus longtemps que ce que préconise la norme (entre 30 et 60 secondes). Les résistances mécaniques en compression présentées sont la moyenne de trois essais.

Délai maniabilité : pour cette caractéristique, nous n'avons pas fait l'essai normalisé [NF P 13286-45] qui définit le temps de maniabilité W_{pc} du mélange traité aux LHR comme le temps qui correspond à une diminution de 2 % de la densité de compactage définie par l'essai Proctor [PR EN 13286-2]. En effet, les essais Proctor sont de très gros consommateurs de matériau et nous avons autant que possible évité de réaliser ce type d'essai. Pour évaluer la maniabilité des liants, nous avons comparé les résistances mécaniques obtenues sur des éprouvettes moulées normalement à la fin du mélange sol-

liant, à celles acquises par des éprouvettes mis en place tardivement. Par tardivement, nous entendons que le moulage des éprouvettes a été effectué 7 heures (durée estimée d'une journée de chantier) après la fin du traitement (en ayant pris soin de conserver le sol traité à l'abri de la dessiccation).

Test d'aptitude d'un sol au traitement : l'aptitude d'un sol au traitement associé à la chaux a été évaluée par les mesures des expansions volumiques et la détermination des résistances en traction indirecte par les normes NF P 94-100, NF EN 13286-49 et NF EN 13286-43. Les éprouvettes après confection ont été mesurées au pied à coulisse et conservées 20 heures dans une salle à plus de 90 % d'humidité. Elles ont ensuite été immergées durant 7 jours dans un bain à 40°C. Leur volume a alors été mesuré par pesées hydrostatiques et leur résistance à la traction par fendage a été mesurée avec la presse équipée du capteur de force 10 kN conformément à la norme NF EN 13286-42.

Expansion et tenue à l'eau : deux types d'essai ont été réalisés :

- des mesures d'expansion volumique à court terme après immersion: dans ce cas, les éprouvettes de sols traités ont été immergées dans de l'eau à 20°C après 24h de conservation à l'abri de la dessiccation. Les expansions ont alors été mesurées à 3, 7 et 28 jours,
- des mesures d'expansion volumique à plus long terme après une immersion tardive, dans ce cas, les éprouvettes de sols traités ont été immergées dans de l'eau à 20°C après 28 jours de conservation à l'abri de la dessiccation. Les expansions ont alors été mesurées à 56 et 90 jours.

Les mesures d'expansion ont été faites au pied à coulisse après confection, puis par pesées hydrostatiques aux différentes échéances tel que décrit dans les normes NF EN 13286-49 et NF P 94-100 sur l'étude des essais de gonflement accéléré. En parallèle aux mesures d'expansion volumique, les indices de tenue à l'immersion à différentes échéances ont pu être déterminés suivant la norme NF EN 14227-13. Dans cette norme, l'indice de résistance après immersion dans l'eau se calcule en faisant le rapport entre les résistances mécaniques en compression mesurées sur les éprouvettes immergées et celles conservées en atmosphère confinée. Pour cet essai, on retient habituellement une durée de cure de 28 jours suivie d'une durée d'immersion de 28 jours.

III.1.2 Mélanges étudiés

▪ Sol A2 (ADP, prétraité avec 2 % de chaux et traité avec 6 % de liant):

- Liants à base de pouzzolane : pour cette série d'essais sur le sol A2, nous nous sommes limités à l'utilisation de la pouzzolane d'une finesse Blaine de 4200 cm²/g. Les liants testés à base de pouzzolane ont été définis par les essais de validation sur mortier pour le mélange pouzzolane-CEM I et les proportions du mélange pouzzolane-chaux-gypse sont celles définies par l'essai de réactivité à la chaux et au gypse (chapitre III).

- Liant à base de CVP : lors des essais de traitement du sol A2 avec des liants à base de CVP, nous avons testé le liant 70 % CVP-30 % CEM I qui permettait de valider sur mortier un LHR 10 mais aussi des mélanges CVP-gypse et de CVP-gypse-CEM I. Le mélange optimisé (chapitre III) contient 80 % de CVP et 20 % de gypse. Nous avons voulu étudier la sensibilité des résultats obtenus sur ce mélange avec de faibles variations de composition. Nous avons donc réalisé plusieurs formulations composées de CVP et de gypse (Tableau IV- 14) autour des proportions optimisées.

▪ Sol A1 (Antrope, prétraité avec 1 % de chaux et traité avec 3 % de liant)

Lors de la fabrication des éprouvettes de sol A1 traité, nous nous sommes focalisés sur les différents liants dit optimisés afin de voir si les premiers résultats sur le sol A2 se confirmaient. Les trois liants testés sur ce sol sont :

- Pouzzolane (4200 cm²/g) 80 % + CaO 15 % + 5 % gypse : c'est le mélange à base de pouzzolane déterminé grâce à l'étude de réactivité sur pâte (chapitre III),
- Pouzzolane (4200 cm²/g) 65 % + CEMI 35 % : il s'agit du liant optimisé à base de pouzzolane et de CEM I déterminé grâce à l'étude sur mortier avec une marge de sécurité (le mélange 70 % pouzzolane – 30 % CEM I donnait des résistances à la compression à 56 jours de 12 MPa),
- CVP 80 % + gypse 20 % : ce liant a été défini par l'étude de réactivité sur pâte (chapitre III).

III.2 Résistance en compression sur sols traités aux liants à base de pouzzolane et de CVP

III.2.1 Liants à base de pouzzolane

▪ Résultats sur sol A2 (ADP, prétraité avec 2 % de chaux et traité avec 6 % de liant)

Dans le Tableau IV- 11 sont présentés les résistances mécaniques obtenues sur les éprouvettes de sol A2 traité avec des liants composés de pouzzolane. Deux finesses de

pouzzolane ont été testées sur le mélange pouzzolane (70 %) - CEM I (30 %). Deux formulations de liant pouzzolane-chaux-gypse ont été étudiées : la première (75-15-10) avait été formulée lors d'une étude préliminaire sur la faisabilité d'un liant ternaire à base de pouzzolane et le deuxième est le mélange optimisé définie par l'étude de réactivité sur pâte (chapitre III).

Tableau IV- 11 : Résistances en compression sur sol A2 traité avec des liants à base de pouzzolane

2 % prétraitement CaO + 6 % LHR					
Pouzzolane (%)		70	70	75	80
Finesse Blaine (cm ² /g)		2000	4200	4200	4200
Chaux (%)		-	-	15	15
Gypse (%)		-	-	10	5
CEM I (%)		30	30	-	-
R _c (MPa)	3 j	1,5	1,3	1,3	0,7
	7 j	1,4	1,3	1,6	1,3
	28 j	2,0	2,2	2,1	1,7
	56 j	2,8	3,5	3,2	3,6
	90 j	3,5	3,9	4,2	4,6
	365 j	6,2	6,6	6,3	n.m.

Les liants composés de 70 % pouzzolane et de 30 % CEM I, qui permettaient sur mortier de valider un LHR 10 avec les finesses de 2000 ou de 4200 cm²/g ont été testés sur le sol A2 et leurs résistances mécaniques ont été suivies entre 3 jours et 1 an. Dès 3 jours de conservation, ces deux mélanges atteignent la limite de 1 MPa, minimum requis pour la reprise du trafic sur chantier. Nous remarquons que l'effet positif de la finesse de la pouzzolane sur les performances mécaniques dans les mélanges avec 30 % de CEM I ne se révèle qu'à partir du 28^{ème} jour et que cet effet reste limité. Néanmoins, dans la suite des essais de traitement de sol, la pouzzolane d'une finesse de 2000 cm²/g n'a pas été valorisée car comme nous l'avons vu lors de sa caractérisation (chapitre II), le refus important à 90 µm limite son utilisation à 30 % au sein d'un LHR.

Les résultats obtenus avec les liants pouzzolane-chaux-gypse sont excellents puisqu'ils sont, à terme, au moins aussi bons que les résultats des mélanges pouzzolane-ciment (voir meilleurs à 90 jours). Nous constatons aussi que le mélange optimisé donne de meilleurs

résultats que l'autre mélange de pouzzolane-chaux-gypse. Par contre, ce mélange optimisé est un peu plus lent à réagir puisqu'il faut attendre 7 j pour atteindre 1 MPa.

Ces excellents résultats sur traitement de sols sont tout à fait différents de ce que nous avons pu observer sur mortiers. En effet, les mortiers confectionnés avec le mélange optimisé pouzzolane-chaux-gypse avec la pouzzolane de 4200 cm²/g n'atteignait que 4 MPa à 56 jours ce qui était insuffisant au regard de la norme sur les LHR. Malgré cela, les résultats obtenus avec ce liant pour le traitement du sol A2 étudié durant cette thèse sont très bons et permettraient tout à fait l'utilisation de ce liant en traitement de sol. Compte tenu du décalage entre les résultats obtenus sur mortiers et ceux obtenus sur sol traité de type A2, nous avons voulu confirmer ces bons résultats sur un autre type de sol. C'est notamment pour cette raison que nous avons travaillé aussi sur un sol de type A1.

▪ Résultats sur sol A1 (Antrope, prétraité avec 1 % de chaux et traité avec 3 % de liant)

Le Tableau IV- 12 présente les résistances mécaniques obtenues sur les éprouvettes de sol A1 traité avec des liants composés de pouzzolane d'une finesse de 4200 cm²/g. Deux formulations de liant à base de pouzzolane ont été testées sur le sol A1 :

- le mélange 65 % de pouzzolane et 35 % de CEM I,
- le mélange pouzzolane 80 %, chaux 15 % et gypse 5 %.

Tableau IV- 12 : Résistances en compression sur sol A1 traité avec des liants à base de pouzzolane d'une finesse de 4200 cm²/g

		1 % de prétraitement CaO + 3 % LHR	
Pouzzolane (%)		65	80
Chaux (%)		-	15
Gypse (%)		-	5
CEM I (%)		35	-
Finesse Blaine (cm ² /g)		4200	4200
R _c (MPa)	3	1,4	0,8
	7	2,0	1,5
	28	2,1	1,6
	56	2,6	1,6
	90	3,0	1,8

Pour le mélange contenant du ciment, nous retrouvons des résistances voisines de celles observées sur le sol de type A2, ces liants pouzzolane-ciment semblent du point de vue des résistances en compression (notamment à court terme) être adaptés pour le traitement de sols argileux.

Pour le liant pouzzolane-chaux-gypse, le bon comportement de ce liant est confirmé sur le sol de type A1. Comme dans le cas du sol A2, nous observons une faiblesse de réactivité à court terme. Les résistances à plus long terme sont toute de même bien plus faibles que dans le cas d'un sol de type A2. Au moins deux raisons peuvent expliquer ces différences :

- premièrement, la quantité de LHR utilisé dans le traitement du sol A1 est deux fois plus faible que celle utilisée pour le sol A2,
- deuxièmement, il est probable qu'il y ait des réactions entre les argiles contenues dans les sols et le LHR qui conduisent à des gains de résistance. C'est notamment la raison qui expliquerait les différences de comportement de certains liants entre les essais sur mortiers (squelette granulaire inerte) et les traitements de sol (argiles potentiellement réactives). Dans le cas présent, le sol A1 étant plus pauvre en argile que le sol A2, il est cohérent que ce sol soit moins réactif au traitement par les LHR. Nous n'avons pas pu dans le cadre de ce travail étudier les modifications minéralogiques des sols après traitement. Ce travail serait nécessaire pour aider à la compréhension des phénomènes et peut constituer des perspectives intéressantes à cette thèse.

III.2.2 Liant à base de CVP

Le Tableau IV- 13 présente les résistances mécaniques en compression obtenues sur les éprouvettes de sol A2 traité avec des liants à base de la CVP et de CEM I.

Tableau IV- 13 : Résistances en compression sur sol A2 traité avec des liants à base de CVP et de CEM I

Sol A2			
2 % prétraitement CaO + 6 % LHR			
CVP (%)		70	70
Gypse (%)		-	20
CEM I (%)		30	10
Rc (MPa)	3 j	1,9	1,7
	7 j	2,4	2,0
	28 j	n.m.	3,6

n.m. = non-mesuré

Ces deux liants à base de la CVP satisfont le critère de traficabilité (1 MPa de résistance en compression au bout de 3 jours) et obtiennent des résultats croissants par la suite. La première formulation (CVP-CEM I) avait permis de valider sur mortier un LHR 10, les bons résultats lors du traitement du sol A2 ne sont donc pas surprenants. Le liant ternaire présenté dans le Tableau IV- 13 a obtenu des résistances mécaniques en compression presque aussi bonnes que le liant CVP-CEM I alors que ce même liant n'avait obtenu sur mortier des résistances significatives qu'après 56 jours de conservation. Ainsi, sur éprouvettes de sol traité contrairement au cas des mortiers, il ne semble pas pertinent d'ajouter du ciment au mélange CVP-gypse.

Le Tableau IV- 14 présente les résistances mécaniques en compression obtenues sur les éprouvettes de sols A2 et A1 traités avec des liants composé de la CVP et de gypse autour des proportions optimisées sur pâtes (80 % de CVP et 20 % de gypse).

Tableau IV- 14 : Résistances en compression sur sols A2 et A1 traités avec des liants à base de CVP et de gypse

		Sol A2 (ADP) 2 % prétraitement CaO + 6 % LHR				Sol A1 (Antrope) 1 % prétraitement CaO + 3 % LHR	
		CVP (%)	75	80	85	100	80
		Gypse (%)	25	20	15	0	20
Rc (MPa)	3 j	2,2	1,3	1,7	0,5	1,1	
	7 j	1,9	1,6	2,5	0,7	1,3	
	28 j	2,5	2,4	1,9	1,6	2,5	
	56 j	3,5	3,3	2,9	1,8	2,1	
	90 j	n.m.	4,1	n.m.	n.m.	3,2	
	365 j	n.m.	7	n.m.	5,7	n.m.	

n.m. = non-mesuré

Le mélange optimisé (80 % CVP-20 % gypse) donne d'excellents résultats pour le traitement du sol A2. Nous constatons qu'à court terme, le gain de résistance est très important (supérieur à 1 MPa à 3 jours). Le fait de modifier légèrement les proportions relatives de CVP et de gypse (à ± 5 %) ne change globalement pas le comportement du LHR. Ceci est encourageant pour un éventuel développement industriel car cela montre que la formule du liant est assez souple et accepte des aléas de production sans perdre en efficacité.

Durant le chapitre II, nous avons montré que la CVP a une réactivité propre due à la présence de phases hydrauliques. Nous avons voulu vérifier si un traitement en utilisant la CVP seule comme LHR était possible (liant 100 % CVP). Le sol A2 prétraité à 2 % de CaO puis 6 % de CVP donne des résultats très intéressants à long terme. Le seul problème de ce liant sont les faibles résistances à court terme qui peuvent être gênantes pour certains chantiers. Néanmoins, dans un souci de valorisation de ce sous-produit et pour certaines applications particulières, ces résultats n'excluent pas l'utilisation de la cendre seule pour traiter efficacement des sols fortement argileux.

Enfin, comme nous l'avons observé dans le cas du mélange pouzzolane-chaux-gypse, les bons résultats obtenus sur sol A2 ont pu être confirmés sur sol A1 même si les résistances mesurées sont plus faibles lors du traitement du sol A1 à cause des plus faibles teneurs en liant et en argiles dans le sol.

III.2.3 Comparaison avec des liants du commerce

Le Tableau IV- 15 reprend les résistances en compression obtenues lors du traitement du sol A2 avec un prétraitement de 2 % à la chaux et de 6 % de certains liants à base de pouzzolane 4200 cm²/g ou de CVP. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus avec deux liants du commerce sur le même sol A2 dans les mêmes conditions de traitement et à la même densité de compaction : le Roc As produit par Holcim et le Sidmix R5 produit par Eiffage Travaux Publics dans la Région du Nord à partir de laitiers d'aciérie et de laitiers de Hauts Fourneaux.

Tableau IV- 15 : Résistances en compression sur sol A2 traité avec des liants du commerce et des liants optimisés à base de CVP et de pouzzolane 4200 cm²/g

		Roc AS (HRB 30)	Sidmix R5 (HRB 20)	80 % CVP + 20 % gypse	80 % Pzz + 15 % CaO + 5 % gypse	70 % Pzz + 30 % CEM I
Rc (MPa)	3 j	0,9	0,7	1,3	0,7	1,3
	7 j	1,5	1,3	1,6	1,3	1,3
	28 j	1,9	3,0	2,4	1,7	2,2
	56 j	2,5	3,6	3,1	3,6	3,5

La comparaison des valeurs de résistances en compression présentées dans le Tableau IV-15 montre que les liants que nous proposons pour le traitement d'un sol A2 sont aussi

efficaces que les deux liants du commerce que nous avons testés dans les mêmes conditions. En effet, tous les liants présentés dans ce tableau permettent une reprise du trafic en 7 jours (minimum requis de 1 MPa). Nous pouvons noter que deux des liants que nous avons testés autorisent une reprise du trafic dans un délai plus court de 3 jours (CVP/gypse et pouzzolane/CEM I). Les progressions dans le temps sont du même ordre de grandeur avec au bout de 56 jours des résistances supérieures à 3 MPa, sauf dans le cas du Roc As. Nous pouvons aussi remarquer que l'évolution des résistances du liant pouzzolane-chaux-gypse est légèrement différente des autres. En effet, c'est le liant qui a à la fois les résistances les plus faibles au bout de 28 jours et les plus élevées au bout de 56 jours. Ce gain de résistance différé dans le temps est très certainement lié à la réaction pouzzolanique tardive (qui se produit entre la chaux d'un côté et la pouzzolane et les argiles contenues dans les sols de l'autre).

Cette comparaison avec les liants utilisés couramment pour des traitements de sols montre que du point de vue des résistances en compression sur sol traité, les liants que nous avons formulés à base de pouzzolane ou de CVP peuvent tout à fait être utilisés pour cette application. Comme nous l'avons vu durant la caractérisation de ces deux matériaux, la CVP présente certaines particularités qui nous ont conduits à réaliser des essais complémentaires sur les liants l'incorporant.

III.3 Essais complémentaires sur sol A2 traité aux liants à base de CVP

III.3.1 Délai de maniabilité

Pour compléter la caractérisation des liants à base de CVP, nous avons évalué l'influence qu'aurait sur chantier la mise en place tardive des sols traités avec un liant composé à 100 % de CVP et un liant composé à 80 % de CVP et de 20 % de gypse. Nous avons effectué ce complément de caractérisation sur deux liants composés majoritairement de CVP car la caractérisation de ce matériau (chapitre II) a mis en évidence la présence d'aluminate de calcium (mayenite). Or, nous avons pu remarquer au cours d'autres expériences sur des matériaux riches en $C_{12}A_7$ que ce minéral s'hydrate très rapidement et que les temps de prise sont souvent assez courts, même en présence de gypse. Nous avons donc voulu nous assurer que cela ne pénaliserait pas l'utilisation de liant composé majoritairement de CVP.

Dans le Tableau IV- 16, les éprouvettes de sols des colonnes « mise en place immédiate » ont été confectionnées dès que le malaxage du sol traité était terminé, et les éprouvettes des

colonnes « mise en place tardive » ont été moulées 6 heures après la fin du malaxage du sol traité (en ayant pris soin de conserver le sol traité à l'abri de la dessiccation).

Tableau IV- 16 : "Délai de maniabilité" sur liants à base de CVP

CVP (%)		80		100	
Gypse (%)		20		0	
Mise en place		immédiate	tardive	immédiate	tardive
Rc (MPa)	3 j	1,3	1,5	0,5	0,6
	7 j	1,6	2,0	0,7	0,9
	28 j	2,4	2,8	1,6	1,4
	56 j	3,1	3,4	1,8	-
	90 j	4,1	4,5	-	2,7
	1 an	7,0	-	5,7	5,6

Cette série d'essais montre que la mise en place tardive des éprouvettes de sol traité n'est pas préjudiciable aux résistances mécaniques. Au contraire pour les deux liants ayant fait l'objet de ce test, un gain de performance mécanique est même souvent observé.

III.3.2 Essai d'aptitude au traitement accéléré, tenue à l'immersion et stabilité volumique

Les gains de résistances des liants à base de CVP et de gypse sont essentiellement dus à la formation d'ettringite. Ce minéral est connu pour être expansif et les liants CVP-gypse ont donc un potentiel de gonflement qui pourrait être préjudiciable à leur utilisation. Si la porosité du sol compacté est suffisamment importante pour absorber la totalité de l'ettringite formée alors le caractère expansif de l'ettringite est plutôt favorable au gain de performance : cela permet de combler la porosité du sol et ainsi d'augmenter sa compacité et donc ses résistances mécaniques. Par contre, si l'expansion engendrée par la formation d'ettringite est supérieure à la réserve d'espace fournie par la porosité du sol, le sol va subir des expansions qui peuvent conduire à sa fissuration et ainsi à une diminution de ses performances mécaniques.

Afin de vérifier que le sol ne subisse pas d'expansions trop élevées, nous avons réalisé des essais accéléré d'aptitude au traitement et à la tenue à l'immersion.

Le Tableau IV- 17 présente les résultats obtenus sur le sol A2 traité par les liants 100 % CVP et 80 % CVP-20 % gypse lors de l'essai de traitement accéléré [NF EN 13286-49].

L'interprétation des résultats se fait à l'aide des valeurs de gonflement volumique (G_v) et de résistances en compression diamétrale (R_{tb}) données en annexe A de la norme NF P 94-100.

Tableau IV- 17 : Essai d'aptitude au traitement accéléré (40°C) du sol A2 avec des liants à base de CVP et de gypse [NF EN 13286-49, NF P 94-100]

Type de traitement	Aptitude du matériau au traitement	Paramètres considérés	
		$G_v 7j$ (%)	R_{tb} (MPa)
Traitement avec un liant hydraulique (6 %) associé à la chaux (2 %)	Adapté	≤ 5	$\geq 0,2$
	Douteux	$5 \leq G_v 7j (\%) \leq 10$	$0,1 \leq R_{tb} \leq 0,2$
	Inadapté	≥ 10	$\leq 0,1$
100 % CVP	Inadapté	11,5	$\leq 0,1$
80 % CVP + 20 % gypse	Adapté	≤ 1	0,3

Ces résultats vont à l'encontre de ce que nous pouvions attendre. En effet, le mélange CVP-gypse pour lequel nous pouvions craindre des expansions consécutives à la formation d'ettringite ne gonfle pas alors que le mélange avec 100 % de CVP subit des expansions importantes. Si l'on s'en tient à la stricte interprétation de l'essai en comparant nos résultats aux valeurs de référence données dans la norme, le liant 80 % CVP- 20 % gypse est adapté alors que le liant 100 % CVP est inapte tant au niveau des gonflements (> 10 %) que des résistances diamétrales ($< 0,1$ MPa). Les forts gonflements observés sur le sol A2 traité à 100 % de CVP peuvent s'expliquer par l'expansion de l'argile contenue dans le sol A2 suite à l'absorption d'eau. Les argiles sont connues pour être fortement expansives et nous pouvons penser que le liant 100 % CVP réagit trop lentement pour empêcher ces expansions de se produire (voir l'évolution des résistances dans la section III.2.1). Par contre, dans le cas du liant 80 % CVP – 20 % gypse, le liant permet de stabiliser l'argile et empêche les gonflements.

De plus, des expansions d'origine ettringitique n'apparaissent pas au bout de 7 jours de traitement à 40°C. Plusieurs raisons peuvent expliquer cela :

- la quantité d'ettringite formée au bout de 7 jours à 40°C et les gonflements induits sont plus faibles que la porosité du sol et n'entraînent donc pas d'expansion,
- l'immersion des éprouvettes au bout de 24 heures est trop précoce et entraîne la dissolution du gypse qui n'a pas le temps de réagir « totalement » avec la CVP. Cette seconde interprétation est toutefois limitée car nous avons vu que les réactions entre

la CVP et le gypse permettaient tout de même de stabiliser le sol A2 (gonflements limités et R_{tb} suffisante).

Pour compléter ces premiers résultats, nous avons effectué des essais de tenue à l'immersion :

- à court terme (cure de 0 à 24h suivi d'une immersion de 28 jours) pour apprécier les éventuelles expansions à court terme tout en prenant le risque de dissoudre le gypse qui n'aurait pas eu le temps de réagir,
- à long terme (cure de 28 jours suivie d'une immersion allant jusqu'à 6 mois) : cette procédure est celle préconisée dans la norme NF EN 14227-13 dans laquelle le calcul de l'indice d'insensibilité à l'eau des éprouvettes se fait avec les résistances mesurées à 60 jours. Pour vérifier que des gonflements n'apparaissent pas à long terme, nous avons poursuivi sur certaines éprouvettes les mesures d'expansion après 60 jours.

Les Tableau IV- 18 et Tableau IV- 19 présentent les résistances mécaniques en compression, les variations volumiques ainsi que les indices d'insensibilité à l'eau pour différentes échéances obtenues sur des éprouvettes de sol A2 traité avec le liant composé à 80 % de CVP et 20 % de gypse. Le Tableau IV- 18 expose les résultats obtenus à court terme (immersion de 24h à 28 jours) et le Tableau IV- 19 ceux à long terme (immersion de 28 à 180 jours). Dans ces 2 tableaux ne sont présentés que les résultats des échéances pour lesquelles nous avons mesuré à la fois les résistances en compression et les variations dimensionnelles. D'autres résultats de mesures intermédiaires de variations dimensionnelles seront présentés sur la Figure IV- 2.

Tableau IV- 18 : Résultats de l'essai d'immersion à court terme

Sol A2				
2 % prétraitement CaO				
6 % : 80 % CVP + 20 % gypse				
Conservation	En tubes hermétiques	Immergé au bout de 24 h		I (j)
Echéances (j)	Rc (MPa)	Rc (MPa)	ΔGv (%)	Rci/Rc
3	1,3	-	0,2	-
7	1,6	-	0,3	-
28	2,4	2,1	0,6	0,89

Les résultats du Tableau IV- 18 confirment les premiers résultats de l'essai accéléré d'aptitude au traitement. Le mélange n'est pas expansif à court terme et, surtout, la

stabilisation est rapidement efficace puisqu'elle permet d'éviter l'expansion de l'argile suite à l'immersion dans l'eau. Une légère diminution de résistance est observable à 28 jours mais elle est trop faible pour pouvoir être prise en compte.

Tableau IV- 19 : Résultats de l'essai d'immersion à long terme

Sol A2				
2 % prétraitement CaO				
6 % : 80% CVP + 20 % gypse				
Conservation (j)	En tubes hermétiques Rc (MPa)	Immergé après 28 j		I (j)
échéances (j)	Rc (MPa)	Rc (MPa)	ΔGv (%)	Rci/Rc
28	2,4	-	-0,7	-
56	3,1	3,5	-0,9	1,11
90	4,1	4,0	0,1	0,98
180	-	-	-0,3	-

Après 28 jours de conservation en tube hermétique, les éprouvettes subissent un léger retrait. Les résultats montrent qu'ensuite les expansions subies par le matériau plongé dans l'eau sont très faibles (<1 %). De plus, le fait d'immerger les éprouvettes après 28 jours améliore les performances mécaniques en compression à 56 et 90 jours (indice d'insensibilité supérieur à 1). Le test est donc tout à fait conforme car selon la norme NF EN 14227-13, cet indice doit être supérieur à 0,70.

Pour compléter l'analyse des variations dimensionnelles, la Figure IV- 2 présente sur un même graphique les variations volumiques observées sur les éprouvettes de sol A2 traité avec 2 % de CaO et 6 % de liant (80 % CVP et 20 % de gypse) immergées dans de l'eau à 20°C après 24 h ou 28 j de conservation en tubes hermétiques.

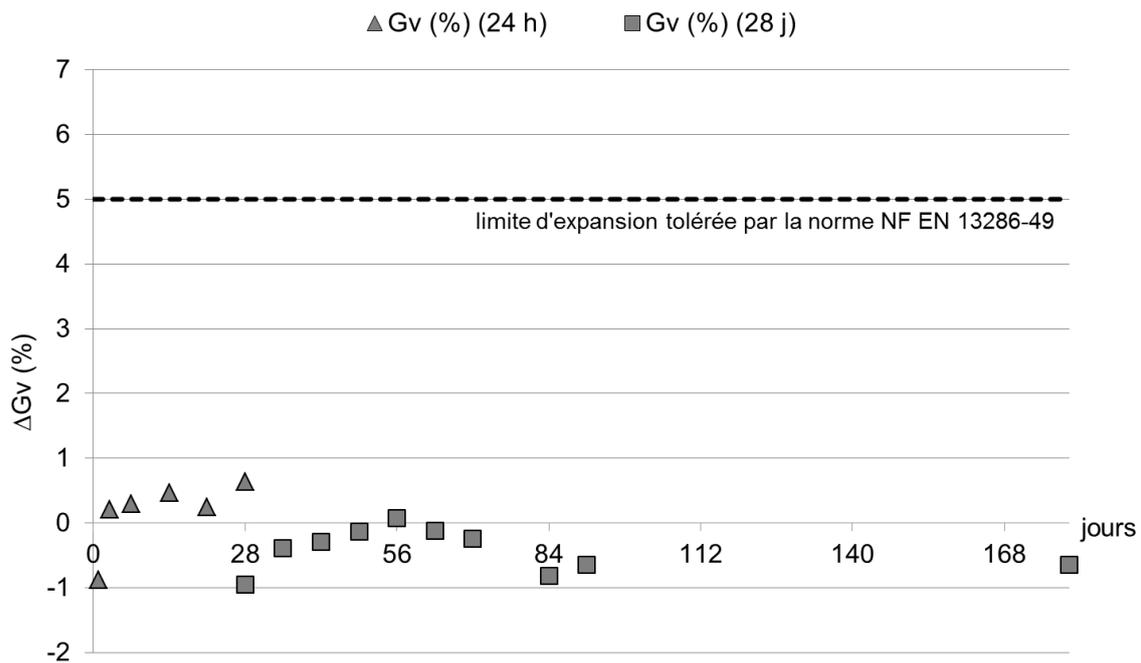


Figure IV- 2 : Variations dimensionnelles des éprouvettes de sol A2 traités au liant 80 % CVP- 20 % gypse

La Figure IV- 2 montre que les variations dimensionnelles des éprouvettes de sol A2 traité au liant 80 % CVP-20 % gypse sont très faibles et ce quel que soit l'échéance de mise en immersion (24h ou 28 jours). Les variations dimensionnelles sont faibles et varient entre -1 % et +1 % là où la norme NF EN 14227-13 préconise que le gonflement volumique des éprouvettes soit inférieur à 5 %.

III.4 Conclusions

Alors que les liants formulés à partir de la pouzzolane et de la CVP ne permettent pas toujours d'atteindre les exigences requises par la norme des LHR sur mortiers normalisés, les résultats obtenus lors des traitements de sol sont bons pour la totalité des liants que nous avons étudiés. Une comparaison avec des liants couramment utilisés en technique routière a montré que les résultats obtenus avec les liants pouzzolane-chaux-gypse et CVP-gypse étaient au moins équivalents à ceux des liants du commerce. De plus, ces bons résultats sont confirmés sur deux types de sol (un sol de type A1 et un sol de type A2). Plusieurs mélanges ont été testés avec la pouzzolane ou la CVP, et les résultats ont montré que les meilleures performances sont souvent atteintes par les proportions optimisées déterminées lors des essais de réactivité du chapitre III. Enfin, compte tenu de sa composition

particulière, le liant CVP-gypse pouvait présenter des risques d'expansion par formation excessive d'ettringite. Nous avons donc vérifié ce point uniquement sur ce liant à travers des essais de tenue à l'immersion. Les résultats ont été tout à fait concluants et les éprouvettes de sol A2 traité avec ce liant ne présentent pas, même à long terme, d'expansion anormale.

Ces bons résultats obtenus sur traitement de sols argileux mis en parallèle avec le comportement moyen à insuffisant de ces liants dans les mortiers normalisés soulèvent de nombreuses questions. Tout d'abord, il est probable que les argiles contenues dans les sols réagissent chimiquement avec les liants formulés alors que ce n'est pas le cas du sable inerte des mortiers normalisés ce qui pourrait en partie expliquer les différences de performances. Des études complémentaires à ce travail devront être menées afin de mieux étudier ces réactions et de quantifier quel apport elles peuvent avoir sur les performances mécaniques des éprouvettes de sol traité. De plus, ces différences flagrantes de comportement entre sol traité et mortier normalisé (et notamment au niveau du rôle de l'eau et du dosage en liant qui sont radicalement différents dans les deux types de matériau) soulèvent une fois encore la question de la pertinence de caractériser des LHR sur des mortiers normalisés qui sont des matériaux très éloignés des matériaux usuellement rencontrés en technique routière.

IV ETUDE ENVIRONNEMENTALE DU LIANT A BASE DE CVP

Après s'être intéressé aux performances mécaniques des liants à base de pouzzolane ou de CVP sur mortiers et sols traités, nous avons cherché à évaluer l'impact environnemental du liant « optimisé » composé à 80 % de CVP et à 20 % de gypse. En effet lors de sa caractérisation chimique et de son comportement en lixiviation (chapitre II), la CVP, sous-produit du recyclage de papier, présente des teneurs en éléments polluants non-négligeables, et nous avons voulu quantifier le potentiel polluant de la CVP dans le cadre de son utilisation au sein d'un liant. Pour rappel, en contenu total, les éléments polluants les plus concentrés dans la cendre sont le zinc (1389 mg/kg), le baryum (1238 mg/kg), le plomb (796 mg/kg), le strontium (585 mg/kg), le cuivre (313 mg/kg), le zirconium (192,1 mg/kg) et le chrome (117,5 mg/kg). Parmi les éléments analysés lors de lixiviation de la cendre, le baryum et le plomb étaient les éléments qui posaient le plus de problèmes (supérieurs aux seuils de mise en décharge des déchets inertes).

Il est à noter que cette étude constitue une première approche environnementale et n'a pas pour objectif de vouloir caractériser de manière exhaustive le comportement environnemental de la cendre volante de papeterie.

Pour étudier cette problématique, nous avons travaillé sur des éprouvettes cylindriques ϕ 5 cm x h 5 cm de liant pur âgées de 28 jours. Cette échéance a été choisie car même si les réactions d'hydratation ne sont pas terminées, elles sont bien avancées et nous pouvons apprécier l'efficacité de ce liant pour stabiliser les métaux lourds. Nous avons alors fait subir à ces échantillons des tests de lixiviation normalisés [NF EN 12457-1 ; XP X31-211] et un essai de percolation expérimental sur échantillon monolithique [Nguyen, 2008 ; Tribout, 2010]. Ces trois tests n'ont pas la prétention de simuler le scénario de l'application routière envisagée pour ce type de liant, mais d'avoir une première approche sur le risque de pollution ; les résultats obtenus seront mis en regard des seuils normalisés de la classification européenne de mise en décharge des déchets [1999/31/CE ; 2003/33/CE]. Nous sommes conscients que cette comparaison n'est pas forcément la plus représentative d'un scénario de recyclage mais en l'absence de texte réglementaire permettant cette évaluation, elle a le mérite d'en faire une première approche. De plus, nous avons vu dans le chapitre II, que le projet de guide d'acceptabilité des déchets en techniques routières s'appuie lui aussi sur les seuils de la directive décharge.

Pour pouvoir réaliser cette comparaison, nous avons essayé de respecter les conditions opératoires les plus proches possibles entre ces trois essais (durée de l'essai, rapport Liquide/Solide, ...) et des conditions d'obtention des seuils auxquels nous ferons référence.

IV.1 Procédures

IV.1.1 Mélange étudié

Cette série d'essais a été effectuée sur des éprouvettes de liant pur (80 % CVP- 20 % gypse) $\phi 5h5$ âgées de 28 jours. La teneur en eau et la densité sèche visées sont celles déterminées par l'essai Proctor [NF P 94-093] sur la cendre seule : $w = 40 \%$ et $\rho = 1,37 \text{ g/cm}^3$.

Les éprouvettes ont ensuite été confectionnées comme les éprouvettes de sols :

- avec une pause de 20 minutes entre la fin du malaxage et le moulage des éprouvettes pour permettre à la chaux de s'hydrater et ainsi diminuer les risques de gonflements précoces [TC51, 2006],
- mise en place par compression axiale [NF EN 13286-53],
- les éprouvettes ont ensuite été conservées à 20°C à l'abri de la dessiccation jusqu'à échéance.

Une préparation spécifique a parfois été nécessaire suivant le type de test, ces compléments de préparation seront spécifiés ci-après lors de la description de chacun des essais.

IV.1.2 Essais de lixiviation normalisés

De nombreux tests de lixiviation sont normalisés pour évaluer l'impact environnemental des déchets et des matériaux de construction. Le but de l'étude des lixiviats est d'évaluer la quantité d'éléments polluants extractible lors de la circulation d'eau au travers de l'échantillon (infiltration des eaux de pluie et contact avec les nappes phréatiques). Notre choix s'est porté sur deux essais de lixiviation complémentaires :

- le premier sur le liant réduit à une granularité inférieure à 4 mm ($L/S = 2$) [NF EN 12457-1], qui nous permet de simuler le cas le plus défavorable où le matériau traité se fragmenterait ou subirait un concassage après démolition de la route,
 - le deuxième, sur éprouvette de liant monolithique permet de représenter le comportement dans l'ouvrage et le cas où le matériau traité resterait monolithique ($L/S = 2$) [XP X31-211].
- **Essai de lixiviation sur matériau fragmenté âgé de 28 jours** [NF EN 12457-1].

Cette procédure a été choisie car c'est l'un des protocoles utilisé lors de la définition des seuils européens pour la classification des déchets lors de leur mise en décharge [1999/31/CE ; 2003/33/CE]. Les éprouvettes de liant pur $\phi 5h5$ âgées de 28 jours sont

concassées à une granularité inférieure à 4 mm, une masse de 175 g de matière sèche est introduit en présence d'eau déminéralisée pour atteindre un rapport L/S de 2 L/kg. Après 24h d'agitation par retournement, le lixiviat est filtré et acidifié à l'acide nitrique pour être conservé en attente d'analyses.

Cet essai sur matériau broyé présente l'avantage d'augmenter les surfaces d'échanges avec le lixiviant mais n'est pas représentatif de l'échantillon en place qui est naturellement monolithique.

- Essai de lixiviation sur matériau monolithique [XP X31-211].

Il s'agit d'un essai sur matériau monolithique ; quelques modifications ont été apportées par rapport au texte réglementaire : les dimensions retenues sont celles de l'éprouvette compactée (diamètre 5 cm x hauteur 5 cm) et non d'une éprouvette carottée ϕ 4cm x h 8cm.

D'autre part, cette éprouvette monolithique est placée en présence d'un volume d'eau déminéralisée choisi afin d'atteindre un rapport Liquide/Solide égal à 2 pour se rapprocher des conditions des deux autres essais. La durée de l'essai est fixée à 24 h.

Contrairement à l'essai précédent sur matériau broyé, la surface d'échange de l'échantillon est moindre et le relargage éventuel d'éléments polluants est essentiellement fonction de la surface extérieure. Il est alors probable que le cœur de l'échantillon participe moins au phénomène de lixiviation.

IV.1.3 Essai de percolation axiale

- Historique :

Il s'agit d'un essai de percolation sous pression d'un échantillon monolithique. Historiquement, cet essai a été développé au début des années 50 par le Laboratoire de Minéralogie de l'Université Paul Sabatier de Toulouse qui cherchait à prévoir le comportement à long terme (altération) des roches utilisées dans les ouvrages de Génie Civil. La problématique était d'accélérer en laboratoire les phénomènes se produisant dans la nature. Initialement pour accélérer l'essai, plusieurs facteurs ont été modifiés : température, agressivité du fluide percolant, augmentation de la surface de contact roche/fluide par broyage, Mais ces variations de conditions d'essai ne se révélèrent pas réalistes et les résultats ne pouvaient pas être extrapolés sur le terrain ; les réactions étaient modifiées de façon trop importante par rapport à l'altération naturelle des roches. De nombreux essais ont montré que l'accélération des réactions d'altération des roches était obtenue de façon satisfaisante en choisissant l'eau comme fluide percolant et en

augmentant le débit (augmentation elle-même obtenue par augmentation de la pression d'injection).

Au milieu des années 60, Thénosz a mis au point un percolateur permettant de faire percoler de l'eau au travers d'éprouvettes cylindriques de roches et ainsi pouvoir étudier la perméabilité des roches et leur altérabilité [Thenoz, 1966]. L'étanchéité le long de l'éprouvette de roche était assurée par une gaine de résine polyester, et l'eau sous pression était en contact avec la face supérieure de l'éprouvette. Ce système de percolation axiale était complété d'un système de collecte permettant d'enregistrer les débits et d'effectuer les dosages sur les fractions successives du filtrat. Cette étude a permis de mettre en évidence le phénomène de variation de perméabilité sous l'influence des circulations de liquide, ces variations pouvant être liées au colmatage du matériau (gonflement de certains minéraux présents dans le matériau...) ainsi que d'identifier les éléments relargués au cours de l'essai.

Vers la fin des années 70, Baudracco [Baudracco, 1978] fit évoluer la cellule de percolation en mode de percolation radiale divergente et convergente. Pour se faire, l'échantillon cylindrique est percé d'un trou axial, et deux disques en caoutchouc assurent l'étanchéité (dont l'un percé en son centre pour permettre la récupération du liquide percolé). Ce dispositif présente l'intérêt de permettre l'application de pressions importantes sans avoir de problèmes liés à l'étanchéité latérale. De plus, ce dispositif donne la possibilité d'utiliser des solutions de pH basique (NH_4OH , KOH et NaOH) ou acide (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 et CH_3COOH), ce qui permet d'étudier les roches à des pH plus ou moins agressifs, technique qui trouve un intérêt particulier pour des matériaux utilisés en Génie Civil. Nous pouvons souligner que les analyses des filtrats ainsi obtenus permettent de déterminer les ordres de mobilité des oxydes, l'influence de la composition minéralogique du matériau, du degré de microfissuration et la modification des cinétiques de mise en solution.

Récemment, l'essai de percolation des roches a été adapté pour suivre le relargage en éléments majeurs et mineurs de matériaux à base cimentaire. Durant les années 2000, Prince-Agbodjan et Rabreau [Rabreau et al, 2005] ont modifié la cellule de percolation initiale permettant de travailler sur une large gamme de pression (de 0,01 jusqu'à 40 MPa) et d'obtenir ainsi des débits convenables pour permettre le suivi des percolats dans le temps quel que soit l'état du matériau (pulvérulent, divisé ou monolithique). Cet appareillage que nous présentons dans la suite, a été ensuite adapté par Nguyen [Nguyen, 2008] et Tribout [Tribout, 2010] dans le cadre de valorisation de sédiments de dragage traités dans des matériaux d'assises de chaussée (sables et graves traités).

▪ Description de l'essai de percolation axial d'eau sous pression:

- Préparation des éprouvettes :

Comme dans le cas de sables et de graves traités [Nguyen, 2008 ; Tribout, 2010], le confinement latéral des éprouvettes a été obtenu par un résinage en deux étapes. En premier la surface rugueuse de l'éprouvette de pâte mis en place par compaction est lissée à l'aide d'une résine vinylester Atlac 580 Act (12h pour durcir). L'étanchéité est ensuite assurée par une couronne de 3 mm de résine polyuréthane de type Biresin® G26 (durcit en moins de 15 minutes après le coulage), cette dernière est appliquée au sein d'un tube PVC (D70H76) (étapes illustrées dans la Figure IV- 3). Les deux extrémités des éprouvettes cylindriques sont ensuite rectifiées pour laisser apparaître le matériau en surface.

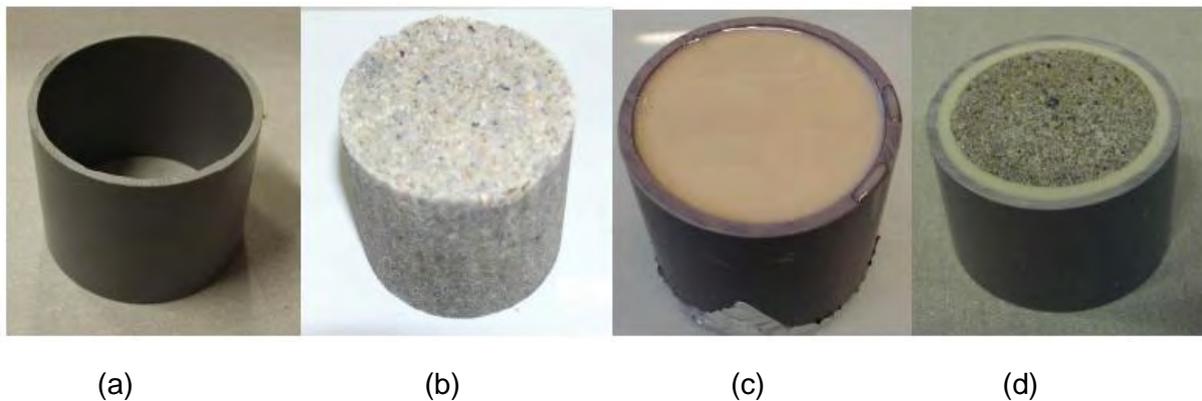


Figure IV- 3 : Différentes étapes de la préparation d'échantillon pour l'essai de percolation axiale [Tribout, 2010]

(a) : tube PVC utilisé comme moule et comme renfort de la résine,

(b) : éprouvette $\phi 5 \times h 5$ de Sable Traité aux Liants Hydrauliques durcie,

(c) : éprouvette résinée,

(d) : éprouvette résinée et rectifiée aux deux extrémités – prête pour l'essai de percolation.

- Cellule de percolation axiale :

Dans le cadre de l'évaluation environnementale de notre liant, nous avons effectué l'essai de percolation en mode axial. Le liquide percolant (eau déminéralisée) circule dans le sens longitudinal (l'étanchéité latérale étant assurée par la méthode de confinement décrite ci-dessus). La cellule présentée dans la Figure IV- 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) et relient les embases supérieures et inférieures. Cette cellule permet de travailler sur des échantillons de diamètre maximal de 70 mm et de hauteur maximale de 60 mm (une deuxième cellule d'un diamètre de 110 mm permet de travailler sur des échantillons de 50 à 100 mm de diamètre)

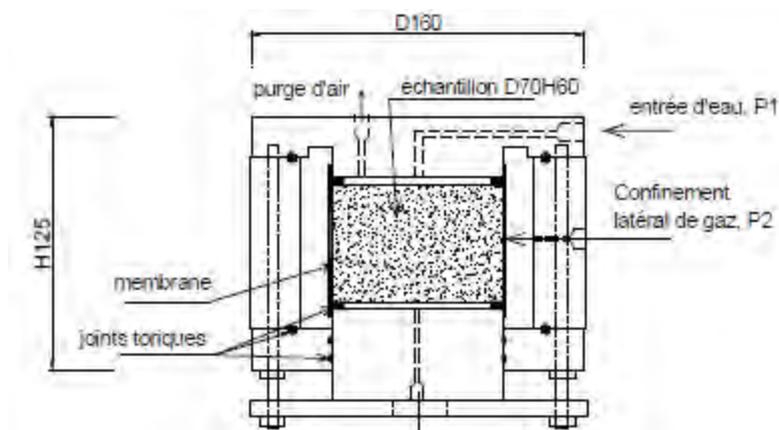


Figure IV- 4 : Schéma de la cellule de percolation en configuration axiale [Nguyen, 2008]

- Mode de mise sous pression :

Des essais préliminaires ont montré que la perméabilité des éprouvettes étudiées ne permettait pas de travailler avec une pression hydrostatique de 0,01 à 0,02 MPa (1 à 2 mètres de colonne d'eau).

Nous avons donc utilisé le système de mise sous pression développé au sein du Laboratoire Matériau et Durabilité des Constructions par Nguyen [Nguyen, 2008]. Nguyen a adapté un perméamètre à eau préexistant [Perlot, 2005] comme générateur de pression. Le principe de ce dispositif est présenté sur la Figure IV- 5. Il est constitué d'un réservoir sous pression d'une capacité de 20 L en liquide percolant ; la pression dans ce réservoir est maintenue constante grâce à la pression générée par une bouteille d'azote. Ce système permet de travailler dans des gammes de 0 à 4 MPa (au-delà de 0,4 MPa l'échantillon doit être soumis à une pression de confinement latérale). La source de pression étant stable, la pression d'eau P1 ne fluctue pas. Une sortie de cette bouteille permet d'alimenter la branche de confinement de gaz P2. Les pressions P1 et P2 mesurées séparément par des manomètres, sont réglées à l'aide d'un système de vannes d'ouverture et de fermeture du réseau. Tous les matériels (vannes, manomètres, tuyaux) en contact avec l'eau sont en matériau inoxydable et neutre dans nos analyses.

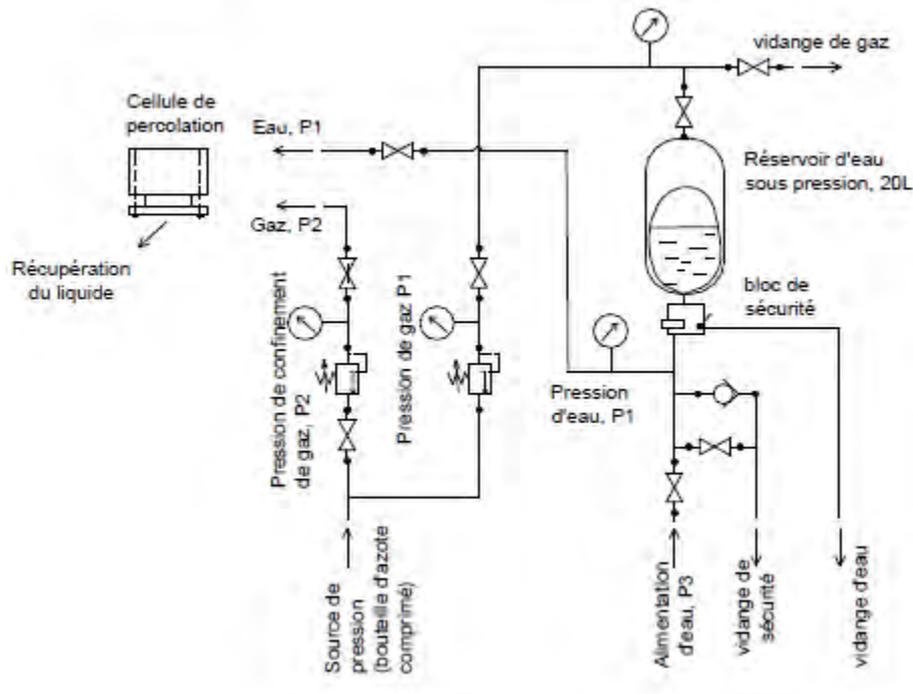


Figure IV- 5 : Schéma du système de mise en pression ($P < 40$ bars) [Nguyen, 2008]

La pression du test est choisie de façon à être minimale pour éviter d'abimer l'éprouvette mais suffisante pour obtenir un rapport L/S en un temps raisonnable.

Des essais préliminaires sont nécessaires pour choisir la pression adaptée au matériau étudié. Dans le cas du liant constitué de 80 % de CVP et de 20 % de gypse, la pression de percolation a été fixée à 0,075 MPa.

Lors de l'essai, la mise sous pression se fait en deux étapes :

- étape de saturation de l'échantillon : l'éprouvette est saturée en percolation verticale ascendante sous faible pression (de l'ordre de 1/3 de la pression de l'essai),
- quand les premières gouttes de percolat apparaissent sur la face supérieure, l'éprouvette est retournée et l'essai de percolation verticale descendante peut débuter à la pression définie lors de l'essai préalable.

La masse des percolats est enregistrée en continu et son suivi dans le temps permet d'en déduire les débits instantanés et cumulé.

IV.2 Analyses chimiques des solutions de lixiviation et de percolation

Les analyses chimiques ont été faites sur les fractions de liquide récupérées au terme des essais de lixiviation à 24 h ; d'autre part, des prélèvements de 10 ml ont été effectués à intervalles réguliers lors de l'essai de percolation et analysés également par ICP-AES au laboratoire GET (Géosciences Environnement Toulouse).

Les 13 éléments suivant ont été choisis pour analyse : Ca, Mg, Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Ti et Zn ; le dosage de ces éléments permet de suivre l'évolution des phases minérales du liant et d'évaluer le taux de relargage des éléments pouvant poser problème d'un point de vue environnemental.

Les concentrations de sept éléments n'ont pas pu être déterminées car en dessous du seuil de détection de l'appareillage. Seules les concentrations des éléments suivants Ca, Ba, Mg, Pb, Cr, Zn ont pu être mesurées.

Par ailleurs, le dosage des sulfates (SO_4^{2-}) contenus dans les solutions a été fait par chromatographie ionique sur un appareil Dionex ICS 3000 au Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions.

IV.2.1 Essais de lixiviation normalisés

Les essais de lixiviation étant menés en un seul batch de 24 heures, il n'est pas possible d'avoir un suivi cinétique des relargages. Seules les valeurs après 24 h de lixiviation sont accessibles ; les résultats sont donnés en mg / kg de matière sèche.

Le Tableau IV- 20 présente les compositions chimiques des lixiviats obtenus suivant les deux essais de lixiviation normalisés sur les éprouvettes de liant pur (80 % CVP + 20 % gypse) mûré 28 jours. Dans ce tableau, les résultats de la lixiviation effectuée sur la CVP lors de sa caractérisation (chapitre II) avec un L/S de 10 [NF EN 12457-2] sont également rappelés dans la dernière colonne. Pour chacun de nos essais nous indiquons la fourchette des valeurs des analyses. Enfin, nous avons en plus inséré les seuils de mise en décharge des déchets considérés comme inertes par la directive décharge [1999/31/CE ; 2003/33/CE].

Tableau IV- 20 : Résultats des essais de lixiviation (mg/kg ms)

L/S = 2					L/S = 10					
Référence	NF EN 12457-1		XP X31-210		2003/33/CE, NF EN 12457-1		NF EN 12457-2		2003/33/CE, NF EN 12457-2	
	liant : 80 % CVP + 20 % gypse		monolithe		inerte		CVP		inerte	
Matériau	< 4 mm				< 4 mm				< 4 mm	
Analyse (mg/kg)	ICP-OES				ICP-MS					
	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max
Ca	779	831	706	740	-	-	7835	8023	-	-
SO ₄	30		33		560		nm		1000	
Ba	4,2	4,2	2,5	2,5	7	7	141,3	145,1	20	20
Cr	0,168	0,172	0,052	0,054	0,2	0,2	0,11	0,12	0,5	0,5
Pb	0,001	0,036	0,026	0,036	0,2	0,2	2,807	2,868	0,5	0,5
Zn	0,029	0,031	0,018	0,018	2	2	0,97	0,99	4	4
FS	4400		1140		2500		20053		4000	
pH	12,7		12,3		-		12,4		-	

Lors de ces deux essais de lixiviation sur liant, le pH reste élevé, il est du même ordre de grandeur que lors de l'essai de lixiviation sur la cendre pure. Ces pH élevés qui se situent aux alentours de 12,5 s'expliquent par la présence de 4 % de chaux dans le liant (5 % initialement dans la cendre).

Les essais sur le liant et sur la cendre seule n'ont pas été réalisés avec les mêmes rapports L/S. Il n'est donc pas possible de comparer les résultats directement entre eux et ainsi d'apprécier les éventuels effets stabilisateurs du liant sur certains éléments. Par contre, il est possible de faire des comparaisons indirectes en comparant les résultats des essais de lixiviation sur échantillons broyés aux seuils de la directive décharge puisque des seuils existent pour les deux ratios L/S.

Ainsi, lors de l'essai de lixiviation de la CVP seule, nous avons constaté que les relargages du baryum et du plomb posaient problèmes puisqu'ils étaient supérieurs aux seuils de la directive. Dans le cas du liant 80 % CVP - 20 % gypse, les relargages de ces deux éléments passent largement en dessous des seuils de la directive décharge. Ceci peut s'expliquer en partie par la dilution de la cendre (80 % seulement dans le liant) mais compte tenu des relargages importants de baryum et de plomb par la cendre, la dilution seule ne suffit pas à passer en dessous des seuils. Cela montre que les réactions avec le gypse permettent de stabiliser ces deux éléments. Par contre, dans le cas du chrome, il semble que cet élément

soit davantage disponible en présence de gypse (concentrations comparables avec des rapports L/S très différents).

Il serait intéressant dans la suite de ce travail de refaire un essai de lixiviation de la cendre seule avec un ratio L/S de 2 ou une lixiviation sur le liant en visant un L/S de 10 qui permettraient d'aller plus loin dans les interprétations des effets du gypse sur la stabilisation des éléments contenus dans la cendre.

Comparées aux seuils du classement de mise en décharge des déchets, seules les valeurs de la fraction soluble empêchent le liant 80 % CVP- 20 % gypse d'être classé dans la catégorie des « inertes ». Ces valeurs importantes de la fraction soluble sont à mettre en parallèle avec les quantités importantes de calcium relarguées dues en grande partie à la dissolution de la chaux contenue dans la cendre qui n'a pas été consommée pour former de l'ettringite (voir chapitre III).

Enfin, nous pouvons nous intéresser à la comparaison des deux tests de lixiviation sur le liant à base de CVP (broyé et monolithique). Comme cela est observé fréquemment, les concentrations mesurées sur l'échantillon monolithique sont en général inférieures à celles sur l'échantillon réduit à une granularité inférieure à 4 mm. Cependant, dans le cas du liant CVP-gypse, les teneurs sont souvent très voisines entre les essais voir dans certains cas supérieures pour l'échantillon monolithique. Mais dans ce cas, il s'agit des analyses qui présentent le plus d'incertitudes.

IV.2.2 Essai de percolation

Comme indiqué plus haut, lors de cet essai de percolation, la masse et le débit d'eau percolé en fonction du temps ont été enregistrés. A intervalles réguliers, un prélèvement de percolats pour analyse a été effectué. Afin de pouvoir comparer les résultats avec ceux obtenus lors des essais de lixiviation, nous avons choisi de représenter la variation de débit en fonction du rapport liquide / solide (L/S) et non du temps.

La Figure IV- 6 présente la variation du débit en fonction du rapport L/S pour une pression de 0,075 MPa et situe les prélèvements effectués. Le premier prélèvement a eu lieu juste après la saturation de l'éprouvette, le deuxième au bout de 12 heures et les trois suivants 24, 48 et 72 heures après le début de l'essai. Le rapport L/S égal à 2 permettant une comparaison avec les essais de lixiviation a été atteint au bout de 29 heures.

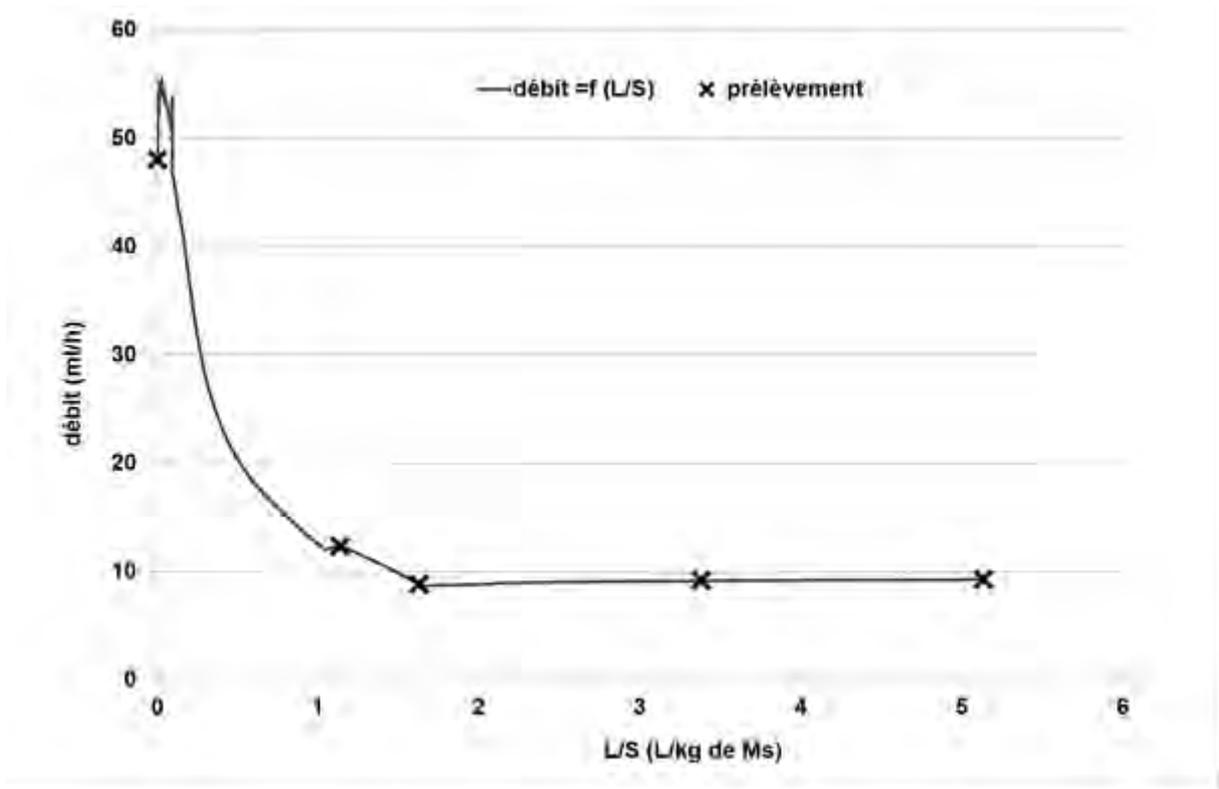


Figure IV- 6 : Variation du débit en fonction du rapport L/S et situation des prélèvements

L'allure de la courbe du débit en fonction du rapport L/S montre, comme cela a déjà été observé sur sables et graves traités [Nguyen, 2008 ; Tribout, 2010], un débit maximal en début d'essai, puis une décroissance avant d'atteindre un régime permanent. En l'état actuel de nos connaissances, l'existence de cette phase initiale variable n'est pas entièrement expliquée et des essais complémentaires sont en cours pour une connaissance plus approfondie des phénomènes intervenant lors de la percolation. La phase de préconditionnement de l'échantillon a une importance non négligeable sur le régime hydraulique : il semble que la phase de saturation initiale ne soit pas complète, le début de la courbe peut traduire l'existence de chemins préférentiels dans une matrice non saturée. Une saturation complète de l'échantillon telle que réalisée pour mesurer la porosité accessible à l'eau (saturation sous vide) permettrait de diminuer cette phase variable ; par contre, ce mode de saturation présente l'inconvénient de ne pas pouvoir analyser les éléments passant en solution lors de la phase de saturation. Il a donc été écarté.

Une autre hypothèse avancée est la dissolution de certains éléments en présence d'eau dans la partie supérieure de l'éprouvette, suivie d'une précipitation et cristallisation de nouveaux minéraux en partie inférieure. C'est ainsi que lors d'études antérieures sur matériaux d'assises de chaussée traités aux liants hydrauliques, l'observation au MEB des

phases présentes dans l'échantillon ont fait clairement apparaître une densité plus importante de fines aiguilles d'ettringite en partie inférieure : cette formation peut être à l'origine d'une diminution de la porosité et par voie de conséquence être en partie responsable de la diminution de débit. Un début de confirmation de ce phénomène dissolution / précipitation a été obtenu en réalisant une percolation au propanol, fluide lixiviant inerte vis-à-vis des minéraux présents dans le matériau.

Ces phénomènes mériteraient d'être précisés mais cela ne fait pas l'objet de ce travail de thèse. Ce test, que l'on peut qualifier de test de « conformité » permettant de comparer des matériaux entre eux, a été utilisé ici en tant qu'indicateur environnemental.

La Figure IV-6 présente les compositions chimiques des percolats en mg/kg de matière sèche en fonction du rapport liquide sur matière sèche (L/kg).

Les courbes de la Figure IV-6 (a, b, c) représentent les concentrations en éléments dosés lors des divers prélèvements durant l'essai de percolation. Le suivi des concentrations renseigne sur la cinétique de relargage des éléments mais aussi sur les quantités totales passées en solution.

L'élément se solubilisant de manière la plus importante est le calcium. Sa concentration dans la solution de percolation augmente au cours de l'essai. Le relargage semble s'appauvrir à la fin de l'essai (la pente entre les deux derniers prélèvements diminue). En suivant, ce sont les sulfates qui sont relargués de manière importante, leur lessivage est très rapide et arrive vite à épuisement. De plus, les quantités lessivées sont très faibles aux vues des quantités ajoutées dans le liant ce qui valide de nouveau les essais de réactivité mis en place dans le chapitre III.

Le plomb se mobilise rapidement dans la solution de percolation avant de s'épuiser. Ce type de mise en solution confirme la présence de cet élément dans une phase soluble comme l'est la chaux (cf. résultats des analyses microsonde dans le chapitre II).

Le baryum et le zinc sont mis en solution de manière continue (mise en solution par diffusion). A la fin de notre essai, le baryum qui lors de l'essai de lixiviation sur la CVP était apparu comme étant le principal polluant, est assez faiblement mobilisé durant l'essai de percolation ce qui confirme les premières tendances observées lors des essais de lixiviation effectués sur le liant où nous observions un piégeage de cet élément par la matrice.

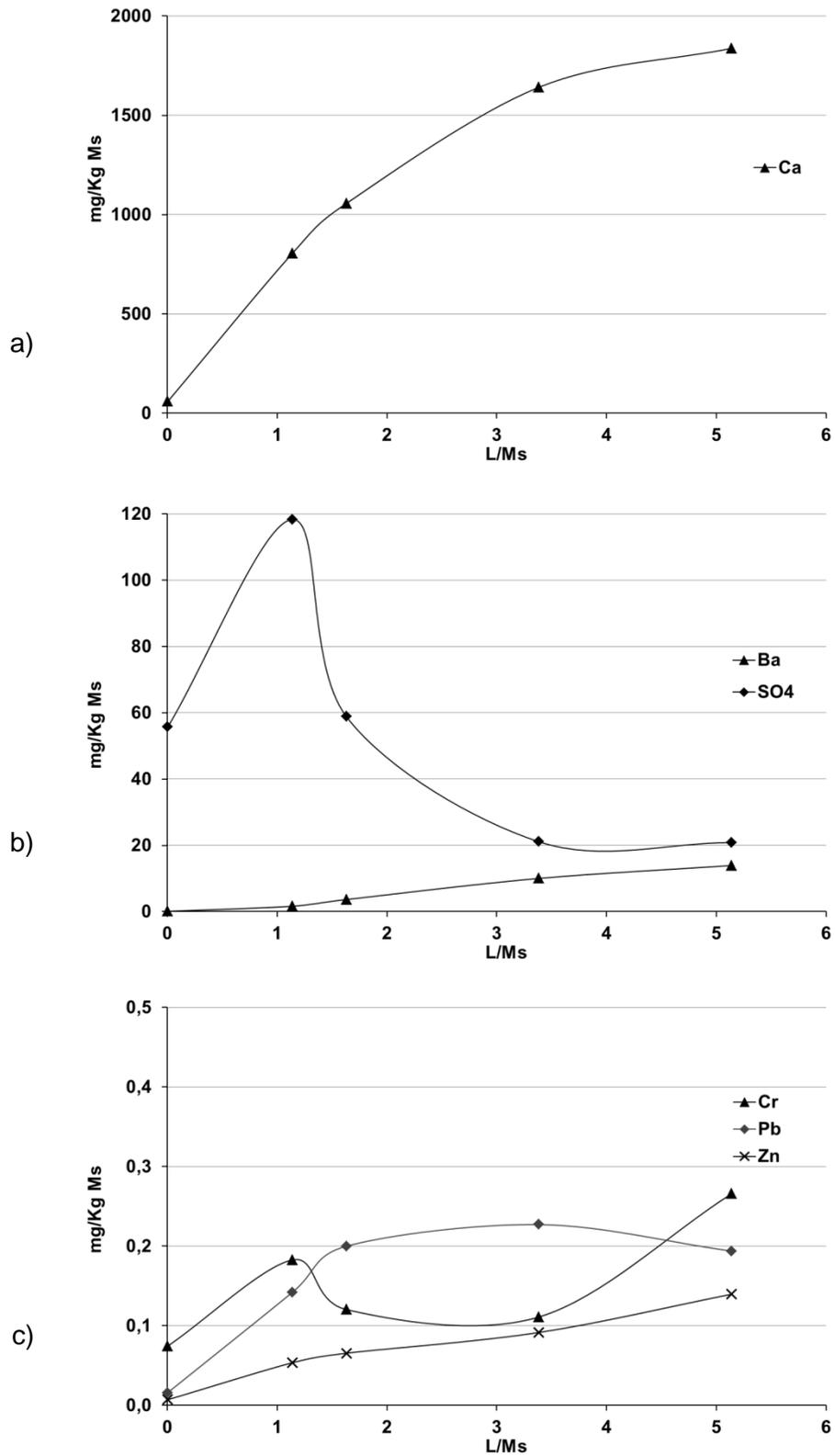


Figure IV- 6 : Evolution des concentrations élémentaires durant l'essai de percolation :
 a) pour le calcium,
 b) pour le baryum et les sulfates,
 c) pour le chrome, le plomb et le zinc

Enfin, il est difficile d'apprécier l'évolution du chrome. Nous pourrions voir deux épisodes de lessivage (un précoce et un deuxième plus tardif) ou un seul qui se stabiliserait autour de 0,15 mg/kg. Il serait intéressant de prolonger les essais pour voir si l'augmentation amorcée pour un rapport L/S de 5 se poursuit ou si le relargage reste constant autour d'une valeur voisine de 0,15 mg/kg.

IV.2.3 Comparaison entre les essais de lixiviation et de percolation

Le Tableau IV- 21 présente les résultats des tests de lixiviation effectués sur le liant composé à 80 % CVP et 20 % gypse exprimés en mg/kg de matière sèche et ceux de l'essai de percolation exprimé en cumulé jusqu'à atteindre un rapport L/S de 2 (soit au bout de 29 heures ce qui est tout à fait comparable à la durée des tests de lixiviation). Les données de percolation cumulée ont été calculées en faisant la moyenne entre deux prélèvements pour le rapport L/S intermédiaire jusqu'à un L/S de 2.

Tableau IV- 21 : Résultats des tests de lixiviation et de percolation cumulé (L/S = 2)

Type d'essai	L/S = 2						
	Lixiviation				Percolation cumulée (0,75 bar)		
Référence	NF EN 12457-1		XP X31-211		[Nguyen, 2005 ; Tribout, 2010]		
Matériaux	< 4 mm		monolithe		monolithe		
Analyse	min	max	min	max	min	max	
mg/Kg (Ms)	Ca	779	831	706	740	356	276
	SO ₄	30		33		93	
	Ba	4,2	4,2	2,5	2,5	0,8	0,8
	Cr	0,168	0,172	0,052	0,054	0,135	0,131
	Pb	0,001	0,036	0,026	0,036	0,071	0,055
	Zn	0,029	0,031	0,018	0,018	0,025	0,023
	FS	4400		1140		n.m.	
	pH	12,7		12,3		n.m.	

n.m. = non-mesuré

Il est difficile d'extraire des résultats présentés dans le Tableau IV- 21 une tendance permettant de comparer les résultats des essais de lixiviation à ceux de percolation sur matériau monolithique. Dans certains cas, les concentrations en éléments sont plus faibles

pour l'essai de percolation mais ce n'est pas systématique. On peut tout de même remarquer que globalement nous retrouvons, dans le cas de ce matériau, des ordres de grandeur comparables pour les 3 essais. Il est important de remarquer que les ratios L/S sont les mêmes pour les 3 essais et que les durées de contact avec l'eau sont tout à fait comparables (24 h pour les lixiviations, 29 h pour la percolation). Les différences entre ces 3 essais vont donc essentiellement se situer au niveau des surfaces de contact entre le solide et l'eau. Ceci mériterait d'être étudié plus en détail mais ce n'est pas l'objet du présent travail.

IV.3 Conclusions

L'étude du comportement environnemental du liant 80 % CVP – 20 % gypse a été réalisée à l'aide de 3 essais différents sur des éprouvettes $\phi 5h5$ ne contenant que du liant hydraté durant 28 jours : un essai de lixiviation sur matériau broyé, un essai de lixiviation sur matériau monolithique et un essai de percolation sur matériau monolithique. Les résultats des essais de lixiviation sur matériau broyé ont montré que :

- l'ajout de gypse permet de stabiliser le baryum et le plomb qui posaient tous deux des problèmes lors des essais de lixiviation réalisés sur cendre seule,
- le liant peut être considéré comme « inerte » au sens de la directive décharge (hormis pour la fraction soluble qui est excédentaire).

Les résultats sur éprouvettes monolithiques (lixiviation ou percolation) ont confirmé ces bons résultats, les résultats de percolation permettant en plus d'appréhender les cinétiques de relargage des différents éléments. Par contre, les comparaisons pour des rapports L/S identiques des résultats obtenus à partir de ces 3 essais s'est avérée complexe et nécessiterait des compléments d'investigation.

Ces bons résultats en lixiviation et percolation sur liant nous démontre l'efficacité du liant formulé vis-à-vis d'un relargage éventuel : les éléments potentiellement dangereux contenus par la cendre semblent piégés dans la matrice de façon satisfaisante.

Cette série d'essais mériterait d'être complétée par des tests sur le liant aux jeunes âges. En effet, lors d'une utilisation sur chantier de ce type de liant, la mise en eau des sols traités par la circulation des eaux naturelles (pluie et eaux souterraines) peut naturellement se dérouler dans des délais beaucoup courts que celui de 28 jours. Il serait alors pertinent de vérifier que la stabilisation observée après 28 jours est aussi efficace à plus court terme. Enfin, ces premiers essais ont été réalisés sur le liant seul ; une validation de ces premiers résultats pourrait aussi être réalisée sur des éprouvettes de sol traité avec le risque de ne pas pouvoir

mesurer des concentrations trop faibles du fait de la dilution importante du liant (6 %) et d'éventuels effets stabilisateurs des argiles contenues dans les sols.

V CONCLUSION

Ce quatrième et dernier chapitre constitue l'aboutissement de ce travail de thèse. En effet, l'objectif de ce travail est de formuler des LHR à partir de pouzzolane ou de cendre volante de papeterie. Les études réalisées dans les chapitres précédents ont permis d'atteindre cet objectif, le présent chapitre avait alors pour but d'évaluer les performances des LHR ainsi formulés.

La norme sur les LHR impose de caractériser ces liants en réalisant des essais sur mortiers normalisés comme cela est pratiqué pour les ciments courants. Nous avons donc dans un premier temps caractérisé différents LHR riches en pouzzolane ou en CVP en étudiant principalement la maniabilité des mélanges en fonction de leur rapport E/L ainsi que les résistances mécaniques en compression. Les résultats obtenus dans cette partie ne sont pas à la hauteur de nos espérances. Hormis dans le cas des mélanges contenant du ciment (pour lesquels il est possible de fabriquer un LHR10 contenant 70 % de pouzzolane ou de CVP et 30 % de ciment), les résistances obtenues avec les pouzzolanes de finesse inférieure ou égale à 4200 cm²/g et surtout les mélanges optimisés à base de cendre volante de papeterie sont souvent très faibles. Pour la majorité des mélanges, nous avons rencontré de gros problèmes de mise en place et nous avons été contraints d'élever le rapport E/L ce qui a eu pour conséquence une diminution des résistances en compression. Ceci est notamment très marqué pour la CVP du fait de sa porosité et de sa teneur élevée en CaO. Même l'utilisation d'un superplastifiant n'a pas permis de compenser l'augmentation de la demande en eau. Ainsi, les mélanges dits optimisés (pouzzolane-chaux-gypse et CVP-gypse) n'ont pas permis d'atteindre des résistances suffisantes sur mortier.

Malgré cela, nous avons tout de même souhaité tester ces liants sur des applications réelles et nous avons étudié les performances de sols traités de type A1 et A2. Les résultats obtenus sur ces deux sols prétraités à la chaux et traités aux liants formulés durant cette étude ont obtenu d'excellentes performances mécaniques. Une comparaison de ces liants avec des liants couramment utilisés en technique routière a d'ailleurs montré qu'ils sont au moins aussi performants que les LHR du commerce. De plus, les essais de tenue à l'immersion du liant CVP-gypse pour lequel des expansions étaient à craindre du fait de la quantité élevée de gypse ajoutée n'ont pas révélé de gonflements anormaux même après 180 jours d'immersion.

Enfin, le comportement environnemental du liant CVP-gypse a aussi été évalué à cause des problèmes de relargage important de la cendre seule observés notamment pour le baryum et le plomb (chapitre II). Des essais de lixiviation classiques (sur échantillon broyé et sur échantillon monolithique) ainsi que des essais plus originaux de percolation sous pression

sur des éprouvettes $\phi 5 \times 5$ de pâte de liant CVP-gypse âgée de 28 jours ont montré que l'utilisation de gypse dans le liant permettait de diminuer considérablement les relargages de baryum et de plomb dont les concentrations en solution passent alors en dessous des seuils de la classe des déchets inertes de la directive décharge.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

L'objet de ce travail de thèse était d'étudier la possibilité de valoriser un matériau naturel (pouzzolane de Saint-Thibéry) et un sous-produit industriel (cendre volante de papeterie(CVP)) en vue de l'élaboration de nouveaux liants hydrauliques (LHR), ceci afin de trouver des solutions innovantes et écologiques pour répondre localement aux besoins du marché français en LHR qui est aujourd'hui en constante progression du fait de la pression économique et écologique. En vue de la valorisation des matériaux retenus comme constituants principaux dans la composition de LHR, nous avons cherché à mettre à profit la réactivité propre de chacun de ces matériaux. En premier lieu, nous avons procédé à la caractérisation approfondie des deux matériaux (physique, chimique et minéralogique) ainsi qu'à la qualification de leur réactivité. Pour ce dernier point de caractérisation, nous avons développé une méthode de quantification de réactivité à la chaux et au gypse des matériaux. Le développement de cette méthode avait pour objectif d'être une aide en vue de la formulation de LHR. Cela a permis de sélectionner quelques mélanges optimisés chimiquement que nous avons par la suite testés sur mortiers et sur éprouvettes de sol traité.

La pouzzolane étudiée durant cette thèse provient de la carrière de Saint-Thibéry (34). Même si chaque pouzzolane est différente, nous n'avons pas approfondi la caractérisation de cette dernière étant donné la richesse de la littérature sur ce type de matériau. Nous nous sommes essentiellement intéressés pour la pouzzolane à l'étude des propriétés qui jouent un rôle sur sa réactivité. La caractérisation minéralogique de la pouzzolane a notamment mis en évidence la présence d'environ 30 % de phase amorphe propice à des réactions pouzzolaniques en présence de chaux. Les essais de broyage et la définition d'indices de broyabilité a révélé que la pouzzolane est un matériau énergivore ce qui aura des conséquences non négligeables sur la production d'un filler pouzzolanique correspondant aux critères de finesse exigés par la norme sur les LHR. Enfin, la caractérisation de sa réactivité à la chaux et au gypse a permis de définir des proportions de mélanges optimisés de 80 % de pouzzolane, 15 % de chaux et 5 % de gypse.

La cendre volante de papeterie est un matériau plus original que ne l'est la pouzzolane et nous avons donc passé beaucoup plus de temps à caractériser ce matériau. La caractérisation chimique a montré que c'est un matériau riche en calcium, silicium et aluminium, avec une concentration de l'ordre de 5 % de magnésium. Ce matériau composé majoritairement de gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) minéral a priori inerte en présence d'eau, présente la particularité de contenir des minéraux hydrauliques : la chaux (CaO), la mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) et un silicate de calcium (α' - Ca_2SiO_4). La composition minéralogique de la CVP

est donc favorable dans l'optique d'une valorisation en technique routière. Par contre, la caractérisation minéralogique de cette cendre a mis en évidence la présence de 0,2 % d'aluminium métallique qui est sans doute à l'origine de gonflements aux jeunes âges observés sur des mortiers confectionnés à partir de CVP et de ciment après 24 heures. De plus, la caractérisation physique de la cendre a souligné deux points importants :

- une proportion en éléments grossiers importante dans la cendre ce qui pose problème pour atteindre le critère de finesse imposé par la norme sur les LHR,
- la présence de particules très poreuses qui entraîne une augmentation marquée de la demande en eau des mortiers contenant des quantités importantes de CVP ce qui nous a considérablement gêné lors de nos études sur mortiers.

La cendre volante de papeterie étant considérée comme un sous-produit industriel, nous nous sommes intéressés à l'éventuel impact environnemental que pourrait avoir sa valorisation. Pour cela, nous avons caractérisé la CVP du point de vue environnemental par un essai de lixiviation classique. Les résultats ont montré des taux de relargage élevés pour le baryum et le plomb empêchant le classement de ce matériau dans la catégorie des déchets inertes. Enfin, comme la caractérisation minéralogique le laissait présager, l'étude de réactivité sur la CVP a montré que ce matériau est hydraulique et que la réactivité de la CVP pouvait être exacerbée en présence de gypse. L'étude quantitative de réactivité a permis de définir les quantités maximales de gypse que pouvait consommer la CVP (les proportions optimisées obtenues sont 80 % CVP – 20 % de gypse).

Pour compléter la caractérisation de la cendre volante de papeterie, une étude de variabilité effectuée sur une douzaine d'échantillon a montré des résultats homogènes sur la production testée et ce malgré la diversité des matériaux entrant dans la chaudière.

Pour finaliser ce travail, nous avons cherché à caractériser l'efficacité des LHR formulés. Pour cela, nous avons procédé à deux types d'essai :

- sur mortiers en étudiant la maniabilité des mélanges confectionnés puis en mesurant les résistances mécaniques en compression à 56 jours comme le stipule la norme consacrée aux LHR,
- sur sols traités afin d'être plus proche de l'utilisation réelle des LHR.

Lors des essais sur mortiers, nous avons pu valider des LHR 10 avec 70 % des deux matériaux étudiés et 30 % de CEMI. Dans le cas de la pouzzolane, nous avons observé que sa finesse n'était pas préjudiciable à la consistance des mélanges et qu'elle avait des effets bénéfiques sur les résistances mécaniques. Dans le cas de la CVP, nous avons été

contraints d'augmenter le rapport Eau/Liant pour pouvoir mettre en place correctement les mortiers et nous avons observé des expansions aux jeunes âges. Malgré cela, la réactivité propre de la CVP a permis de compenser les pertes de résistance et l'obtention d'un LHR 10 avec 30 % de ciment a été possible.

Pour les mortiers confectionnés à partir des proportions optimisées obtenues par l'étude de caractérisation de la réactivité des deux matériaux (80 % pouzzolane-15 % chaux-5 % gypse et 80 % CVP-20 % gypse) nous avons de nouveau rencontré des problèmes de demande en eau excessive des mélanges. Les résistances en compression obtenues sur ces mélanges ont été décevantes et hormis la pouzzolane la plus fine (11000 cm²/g) les performances requises d'un LHR10 n'ont pas été atteintes.

Ces mêmes liants ont alors été testés pour une application réelle dans le traitement de 2 sols argileux (un de type A1 et un de type A2). Le contraste avec les résultats obtenus sur mortiers est dans ce cas édifiant. L'ensemble des liants formulés permet d'obtenir des performances tout à fait convenables au moins équivalentes à celles de LHR du commerce. De plus, une étude de la tenue à l'immersion des éprouvettes traitées au liant CVP-gypse a montré que ce liant ne présentait pas de caractère expansif malgré ses teneurs fortes en gypse et un risque non négligeable d'expansion ettringitique.

Enfin, le comportement environnemental du liant à base de CVP et de gypse a été évalué à l'aide d'essais de lixiviation et de percolation sur pâte de liant pure. Les résultats ont démontré l'efficacité de ce liant : d'une part, la quantité de sulfates relargués est faible par rapport à celle introduite initialement dans le liant et d'autre part, les quantités de baryum et de plomb qui posaient problème lors des essais de lixiviation sur la cendre seule ont fortement diminué. La capacité de piégeage du liant semble être efficace et permet (à la fraction soluble près) de considérer le liant CVP-gypse comme « inerte » au sens de la directive décharge.

Ce travail de thèse a donc permis de formuler plusieurs types de liant à base de pouzzolane et de cendre volante de papeterie.

- Des liants contenant du ciment (30 %) qui, d'un point de vue économique et écologique (bilan carbone), ne sont pas les plus prometteurs. Ils ont tout de même le mérite d'atteindre les performances requises par la norme actuelle sur les LHR tout en contenant une quantité importante de pouzzolane ou de cendre.

- Les deux autres liants mis au point durant ce travail (80 % pouzzolane-15 % chaux-5 % gypse et 80 % CVP-20 % gypse) sont tout à fait prometteurs pour l'utilisation en traitement de sols argileux. Le mélange CVP-gypse est très intéressant pour plusieurs raisons : il permet de valoriser une quantité importante de cendres, ses performances dans les traitements de sols sont bonnes, il est intéressant du point de vue économique (le gypse étant beaucoup moins cher que la chaux ou le ciment), les éprouvettes de sols traitées avec ce liant ne subissent pas d'expansions et, enfin, une première étude (à confirmer) semble montrer son innocuité environnementale. Le principal problème de ces deux derniers liants est qu'ils ne respectent pas dans l'état la norme sur les LHR [NF P 15-198] telle qu'elle existe aujourd'hui.

Perspectives :

Les perspectives à ce travail de thèse sont nombreuses. Tout d'abord, comme nous l'avons vu durant l'étude des LHR, il existe des incohérences sur la réglementation et les essais associés aux Liants Hydrauliques Routiers. En effet, ces nouveaux liants qui vont très certainement connaître un développement important dans les prochaines années sont testés comme des ciments courants alors que leur utilisations diffèrent singulièrement de celles des ciments courants (bétons hydrauliques). Ce travail a notamment montré que les tests sur mortiers pénalisent trop lourdement des liants qui conviendraient tout à fait dans des applications routières telle que la stabilisation des sols. Trop de différences importantes existent entre les deux matériaux (mise en place, teneurs en eau et en liant, ...). Pour ces raisons, les études des LHR sur mortiers normalisés pour ce type de liants doivent être remises en question et nécessiteraient une concertation des acteurs de ce domaine pour définir un nouvel essai plus représentatif des utilisations réelles de ces liants.

Concernant les résultats de notre étude, nous avons constaté que la méthode de quantification de la réactivité des liants à la chaux et au gypse que nous avons développée pouvait être encore améliorée. Le principal problème que nous avons rencontré concerne la dissolution du gypse présent dans les pâtes. Pour certains essais (pouzzolane 11000 cm²/g, CVP et filler siliceux), la méthode retenue a donné entière satisfaction alors que pour les derniers essais que nous avons réalisés sur d'autres échantillons de pouzzolane, la durée de dissolution du gypse a semblé être insuffisante. Nous ne sommes pas en mesure d'expliquer ces différences de comportement ni de dire quelle devrait être la durée de lavage pour s'assurer de la dissolution complète du gypse. Des études complémentaires devront être réalisées pour régler et affiner la précision de cette méthode de quantification prometteuse

Conclusion générale et perspectives

pour l'étude de la réactivité d'autres types de matériaux (sols argileux, métakaolin, cendre volante de centrale thermique, ...).

Enfin des perspectives existent sur les deux types de matériaux étudiés durant ce travail de doctorat. Concernant la pouzzolane, il est difficile d'entrevoir des améliorations de ce matériau autre que celle qui consisterait à la broyer plus finement comme nous l'avons montré dans ce travail. Ce matériau a largement été étudié par le passé et les perspectives de recherche le concernant sont assez restreintes. Les principales perspectives à ce travail portent essentiellement sur l'application industrielle de nos recherches.

Par contre, il existe de nombreuses perspectives de recherche sur la Cendre Volante de Papeterie plus originale et qui a moins été étudiée par le passé. Nous avons par exemple observé que la CVP était relativement grossière ce qui pouvait poser des problèmes quant aux critères de finesse de la norme sur les LHR. Des traitements physiques visant à réduire la taille des particules pourraient être envisagés (broyage ou cyclonage) et pourraient encore augmenter la réactivité de ces cendres. Ces traitements pourraient aussi avoir des effets sur le comportement environnemental de la cendre qu'il faudrait alors étudier.

Enfin, il conviendrait d'approfondir davantage la caractérisation environnementale de ces cendres et des liants produits à partir de ces matériaux. Les premiers résultats obtenus dans cette thèse sont encourageants mais montrent aussi combien il est difficile d'interpréter les résultats de par la complexité des phénomènes mis en jeu. Il pourrait aussi être intéressant d'arriver à relier la présence d'éléments polluants aux matériaux qui entrent dans la chaudière. Cela permettrait alors de réaliser un tri en amont et d'éventuellement réduire l'impact environnemental de cette cendre.

Bibliographie

Normes	
ASTM C618	Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete, 1999
NF P 94-093	Sols – Reconnaissance et essai de compactage Proctor – Détermination des références de compactage d'un matériau – Essai Proctor normal – Essai Proctor modifié, 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, 2009
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, 2009
NF P 98-234-1	Essais relatifs aux chaussées – Comportement au gel des matériaux traités aux liants hydrauliques – Partie 1: essai de résistance au gel/dégel des graves et sables traités, 1992
NF EN 196-1	Méthodes d'essais des ciments - Partie 1 : détermination des résistances mécaniques, 2006
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), 1996
NF EN 1097-2	Essais pour déterminer les caractéristiques mécaniques et physiques de granulats - Partie 2 : méthodes pour la détermination de la résistance à la fragmentation, 2010
NF EN 12457-1	Caractérisation des déchets - Lixiviation - Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues - Partie 1: essai en bûchée unique avec un rapport liquide-solide de 2 l/kg et une granularité inférieure à 4 mm (sans ou avec réduction de la granularité), 2002
NF EN 12457-2	Caractérisation des déchets - Lixiviation - Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues - Partie 2: essai en bûchée unique avec un rapport liquide-solide de 10 l/kg et une granularité inférieure à 4 mm (sans ou avec réduction de la granularité), 2002
NF EN 12620	Granulats pour béton, 2008
NF EN 12878	Pigments de coloration des matériaux de construction à base de ciment et/ou de chaux - Spécifications et méthodes d'essai, 2005
NF EN 13263-1	Fumée de silice pour béton - Partie 1 : définitions, exigences et critères de conformité, 2009
NF EN 13286-2	Mélanges traités et non traités aux liants hydrauliques - Partie 2: Méthode d'essai pour la détermination en laboratoire de la masse volumique de référence et de la teneur en eau - Compactage Proctor, 2010
NF EN 13286-41	Mélanges traités et 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, 2003
NF EN 13286-42	Mélanges traités et non traités aux liants hydrauliques - Partie 42: Méthode d'essai pour la détermination de la résistance à la traction indirecte des mélanges traités aux liants hydrauliques, 2003
NF EN 13286-43	Mélanges traités et non traités aux liants hydrauliques – Partie 43: Méthode d'essai pour la détermination du module d'élasticité des mélanges traités aux liants hydrauliques, 2003.
NF EN 13286-45	Mélanges traités et non traités aux liants hydrauliques - Partie 45: Méthode d'essai pour la détermination du délai de maniabilité, 2004
NF EN 13286-47	Mélanges traités et non traités aux liants hydrauliques - Partie 47: Méthode d'essai pour la détermination de l'indice portant Californien (CBR), de l'indice de portance immédiate (IPI) et du gonflement, 2004
NF EN 13286-49	Mélanges traités et non traités aux liants hydrauliques - Partie 49: Essai de gonflement accéléré pour les sols traités à la chaux et/ou aux liants hydrauliques, 2004

NF EN 13286-53	Mélanges traités et non traités aux liants hydrauliques - Partie 53: Méthode de confection par compression axiale des éprouvettes de matériaux traités aux liants hydrauliques, 2005
NF EN 14216	Ciment - Composition, spécifications et critères de conformité des ciments à très faible chaleur d'hydratation, 2004
NF EN 14227-11	Mélanges traités aux liants hydrauliques - Spécifications - Partie 11: Sol traité à la chaux, 2006
NF EN 14227-13	Mélanges traités aux liants hydrauliques - Spécifications - Partie 13: Sol traité au liant hydraulique routier, 2006.
NF EN 15167-1	Laitier granulé de haut-fourneau moulu pour utilisation dans le béton, mortier et coulis - Partie 1 : définitions, exigences et critères de conformité, 2006
NF EN 15167-1	Laitier granulé de haut-fourneau moulu pour utilisation dans le béton, mortier et coulis - Partie 1 : définitions, exigences et critères de conformité, 2006
NF EN 1744-1	Essais visant à déterminer les propriétés chimiques des granulats - Partie 1 : analyse chimique, 2010
NF EN 196-2	Méthodes d'essais des ciments - Partie 2 : analyse chimique des ciments, 2006
NF EN 196-3	Méthodes d'essais des ciments - Partie 3 : détermination du temps de prise et de la stabilité, 2009
NF EN 196-5	Méthodes d'essais des ciments - Partie 5 : essai de pouzzolanité des ciments pouzzolaniques, 2006
NF EN 196-6	Méthodes d'essais des ciments - Détermination de la finesse, 1990
NF EN 196-8	Méthodes d'essai des ciments - Partie 8 : chaleur d'hydratation - Méthode par dissolution, 2010
NF EN 196-9	Méthodes d'essai des ciments - Partie 9 : chaleur d'hydratation - Méthode semi-adiabatique, 2010
NF EN 197-1	Ciment - Partie 1: Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants, 2001
NF EN 206-1	Béton - Partie 1 : spécification, performances, production et conformité, 2006
NF EN 450-1	Cendres volantes pour béton Partie 1: Définition, spécifications et critères de conformité, 2005
NF EN 459-1	Chaux de construction - Partie 1: Composition, spécification et critères de conformité, 2002
NF EN 459-2	Chaux de construction - Partie 2: Méthodes d'essai, 2002
NF P 11-300	Exécution des terrassements - Classification des matériaux utilisables dans la construction des remblais et des couches de forme d'infrastructures routière, 1992
NF P 15-108	Liants hydrauliques - Liants hydrauliques routiers - Composition, spécifications et critères de conformité, 2000
NF P 15-431	Liants hydrauliques - Technique des essais - Détermination du temps de prise sur mortier normal, 1994
NF P 18-513	Métakaolin, addition pouzzolanique pour bétons - Définitions, spécifications, critères de conformité, 2010
NF P 94-048	Sols : reconnaissance et essais - Détermination de la teneur en carbonate - Méthode du calcimètre, 2003
NF P 94-064	Sols : reconnaissance et essais - Masse volumique sèche d'un élément de roche - Méthode par pesée hydrostatique, 1993
NF P 94-078	Sols - Reconnaissance et essais - Indice CBR après immersion - Indice CBR immédiat - Indice Portant immédiat - Mesure sur échantillon compacté dans le moule CBR, 1997
NF P 94-117-1	Sols - Reconnaissance et essais - Portance des plates-formes - Partie 1: Module sous chargement statique à la plaque (EV2), 2000
NF P 94-117-2	Sols - Reconnaissance et essais - Portance des plates-formes - Partie 2: Module sous chargement dynamique, 2004
NF P 94-118	Chaussée - Terrassements - Exécution des terrassements - Caractérisation des sols en place - Essai à la dynaplaque
NF P 94-430-2	Roches - Détermination du pouvoir abrasif d'une roche - Partie 2 : essai avec un outil en rotation, 2000

Bibliographie

NF P 98-101	Assises de chaussées - Chaux aérienne calcique pour sols et routes – Spécifications, 1991
NF P 98-104	Assises de chaussées - Essai de réactivité des pouzzolanes à la chaux, 1991
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, 2009
NF P 98-114-3	Assises de chaussées - Méthodologie d'étude en laboratoire des matériaux traités aux liants hydrauliques - Partie 3: Sols traités aux liants hydrauliques associés à la chaux, 2009
NF P 98-231-1	Essais relatifs aux chaussées — Comportement au compactage des matériaux autres que traités aux liants hydrocarbonés — Partie 1 : Essai Proctor modifié adapté aux graves et sables utilisés en assise de chaussées, 1992
NF P 98-234-2	Essais relatifs aux chaussées - Comportement au gel - Partie 2: Essai de gonflement au gel des sols et matériaux granulaires traités ou non de D inférieur ou égal 20 mm, 1996
NF P 98-732	Matériels de construction et d'entretien des routes - Fabrication des mélanges : centrales de malaxage pour matériaux traités aux liants hydrauliques ou non traités, 2001
NF P 98-736	Matériels de construction et d'entretien des routes - Machines de répandage des mélanges granulaires - Machines à coffrage glissant pour la mise en place du béton de ciment - Terminologie – Prescriptions, 1994
NF P 98-744	Matériels de construction et d'entretien des routes - Calibrage et vérification des réglages sur chantier des doseurs continus des centrales de production de matériaux: débitmètre de bande pour courroie transporteuse, 2009
NF P 98-760	Matériel de construction et d'entretien des routes - Compacteurs à pneumatiques - Évaluation de la pression de contact au sol, 1991
NF P 98-761	Matériels de construction et d'entretien des routes - Compacteurs - Évaluation du moment d'excentrique, 1991
NF P 98-772	Matériels de construction et d'entretien des routes - Module d'acquisition de données pour centrales de fabrication des mélanges granulaires - Description et spécifications fonctionnelles - Partie 1 : module pour la fabrication en continu, 2004
PR NF EN 13282-1	Liants hydrauliques routiers - Composition, spécifications et critères de conformité des liants hydrauliques routiers à durcissement rapide, 2010
PR NF EN 13282-2	Liants hydrauliques routiers - Composition, spécifications et critères de conformité des liants hydrauliques routiers à durcissement normal, 2010
PR NF EN 13282-3	Liants hydrauliques routiers - Partie 3: Evaluation de la conformité, 2010
XP P 18-545	Granulats - Éléments de définition, conformité et codification, 2008
XP X31-211	Déchets - Essai de lixiviation d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification, 2000

#	
1999/31/CE	<i>Directive 1999/31/CE du conseil du 26 avril 1999 concernant la mise en décharge des déchets</i> , Journal Officiel des Communautés Européennes, 1999
2000/76/CE	<i>Directive 2000/76/CE du Parlement européen et du Conseil du 4 décembre 2000 sur l'incinération des déchets</i> , Journal Officiel des Communautés Européennes, 2000
2003/33/CE	<i>Décision n° 2003/33/CE du 19/12/02 établissant des critères et des procédures d'admission des déchets dans les décharges, conformément à l'article 16 et à l'annexe II de la directive 1999/31/CE</i> , Journal Officiel des Communautés Européennes, 2003
A	
ADEME, 2001	ADEME , <i>Industrie papetière française: gestion et traitement des déchets</i> , 2001
ADEME, 2002	ADEME , <i>Recyclage et récupération des produits de papier et carton</i> , Cercle National du recyclage, 2002
Ahmadi, 2001	Ahmadi B., Al-Khaja W. , <i>Utilization of paper waste sludge in the building construction industry</i> , Resour. Conserv. Rec. 32 (2) p105–113, 2001.
Ambroise, 1984	Ambroise J. , <i>Elaboration de liants pouzzolaniques à moyenne température et étude de leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques</i> , thèse de doctorat de l'INSA de Lyon, 1984
Ambroise, 1987	Ambroise J., Gniewiek J., Dejean J., Pera J. , <i>Hydration of synthetic pozzolanic binders obtained by thermal activation of montmorillonite</i> , American Ceramic Society Bulletin, vol. 66(12), p1731-1733, 1987
AP 92-1-430	Arrêté préfectoral 92-1-430, Concernant l'installation de broyage-concassage sur le site de la carrière des Roches Bleues
AP 95-1-2186	Arrêté préfectoral 95-1-2186, Concernant l'exploitation de la pouzzolane sur le site du Mont Ramus de la carrière des Roches Bleues
Aubert, 2002	Aubert JE. , <i>Valorisation d'une cendre d'incinérateur d'ordures ménagères traitée par le procédé Revasol® dans des bétons hydrauliques</i> , Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, 2002
Aubert, 2004	Aubert JE., Husson B., Vaquier A. , <i>Metallic aluminum in MSWI fly ash: quantification and influence on the properties of cement-based products</i> , Waste Management 24, p589–596, 2004
Aubert, 2006	Aubert JE., Husson B., Sarramone N. , <i>Utilization of Municipal Solid Waste Incineration (MSWI) fly ash in blended cement. Part 1: Processing and characterization of MSWI fly ash</i> , Journal of Hazardous Materials, vol. 136, p624-631, 2006
Aubert, 2007	Aubert JE., Husson B., Sarramone N. , <i>Utilization of Municipal Solid Waste Incineration (MSWI) fly ash in blended cement. Part 2: Mechanical strength of mortars and environmental impact</i> , Journal of Hazardous Materials, vol. 146, p12-19, 2007
B	
Bai, 2003	Bai J., Chaipanich A., Kinuthia JM., O' Farrell M., Sabir BB., Wild S., Lewis MH. , <i>Compressive strength and hydration of wastepaper sludge ash-ground granulated blastfurnace slag blended pastes</i> , Cement and Concrete Research 33(8), p1189–1202, 2003
Banfill, 2007	Banfill P., Frías M. , <i>Rheology and conduction calorimetry of cement modified with calcined paper sludge</i> , Cement and Concrete Research 37(2), p184–190, 2007
Bastide, 1992	Bastide JC., Pliskin L. , <i>la fabrication du ciment</i> , Edition Eyrolles, 1992
Baudracco, 1978	Baudracco J. , <i>Contribution à l'étude de l'altérabilité des roches sous l'action des eaux naturelles</i> , Thèse de l'Université de Toulouse, 1978

Bibliographie

Belas, 2003	Belas Belaribi N., Semcha M., Laoufi L., <i>Influence of the Beni-saf pozzolona on the mechanical characteristics of the concretes</i> , National Research Council of Canada, vol. 30(3), p580-584, 2003
Bich, 2005	Bich C., <i>Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique</i> , Thèse de doctorat l'INSA de Lyon, 2005
Boiron, 2007	Boiron T., <i>Caractérisation de sous-produits industriels et de matériaux naturels en vue de leur valorisation routière</i> , Rapport de stage de Master 2-Pro, Matériaux, 2007
Bond, 1961	Bond FC., <i>Crushing and grinding calculation</i> , British chemical Engineering, vol. 6(8) p543-548, 1961
C	
Cabane, 2004	Cabane N., <i>Sols traités à la chaux et aux liants hydrauliques : Contribution à l'identification et à l'analyse des éléments perturbateurs de la stabilisation</i> , Thèse de doctorat de l'Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2004
CFTR, 2007	<i>Traitement des sols à la chaux et/ou aux liants hydrauliques – Application à la réalisation des assises de chaussées</i> , guide technique CFTR, 2007
Chan, 2000	Chan C., Kirk D., Marsh H., <i>The behavior of Al in MSW incinerator fly ash during thermal treatment</i> , Journal of Hazardous Materials, Vol.76(1), p103-111, 2000
Cimbéton, 2009	Cimbéton, <i>Traitement des sols aux liants hydrauliques</i> , 2009
Coutand, 2007	Coutand M., <i>Etude technologique et environnementale des résidus d'incinération de farines animales valorisés dans la matrice cimentaire</i> , Thèse de Doctorat de INSA de Toulouse, 2007
Cyr, 1999	Cyr M., <i>Contribution à la caractérisation des fines minérales et à la compréhension de leur rôle joué dans le comportement rhéologique des matrices cimentaires</i> , Thèse de l'université Paul Sabatier, 1999
D	
Day, 1990	Day RL., <i>Pozzolans for Use in Low-Cost Housing: A State-of-the-Art Report</i> , CRDI, Ottawa, 1990
Day, 1994	Day RL., Shi C., <i>Influence of the fineness of pozzolan on the strength of lime natural-pozzolan cement pastes</i> , Cement and Concrete Research, Vol. 24(8), p1485-1491, 1994
DPPR, 1994	<i>Circulaire DPPR/SEI/BPSIED n° 94-IV-1 du 09/05/94 relative à l'élimination des mâchefers d'incinération des résidus urbains</i> , 1994
F	
Frias, 2008	Frias M., Garcia R., Vigil R., Ferreira S., <i>Calcination of art paper sludge waste for the use as a supplementary cementing material</i> , Applied Clay Science, 42(1-2), p189-193, 2008
G	
Garcia, 2008	Garcia R., Vigil de la Villa R., Vegas I., Frias M., Sanchez de Rojas MI., <i>The pozzolanic properties of paper sludge waste</i> , Construction and Building Materials, Vol.22(7), p1484-1490, 2008
GTR, 1992	<i>Réalisation des remblais et des couches de forme (GTR)</i> , guide technique SETRA-LCPC, 2e édition, 1992
GTS, 2000	<i>Traitement des sols à la chaux et/ou aux liants hydrauliques – Application à la réalisation des remblais et des couches de forme (GTS)</i> , guide technique SETRA-LCPC, 2000
H	
Heiri, 1999	Heiri O., Lotter AF., Lemcke G., <i>Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results</i> , Journal of Paleolimnology, vol. 25, p101-110, 1999

I

IBM, 2010	Info Buro Mag , <i>Publication inscrite à la Commission Paritaire des Papiers de Presse</i> , Infoburomag Éditions, N° ISSN: 1264-6253, 2010
ICDD	International Centre for Diffraction Data (ICDD) , http://www.icdd.com/

J

Jillavenkatesa, 2001	Jillavenkatesa A., Dapkunas S.J., Lum LSH. , <i>Particle Size Characterization</i> , NIST Recommended Practice Guide, 2001
----------------------	---

K

Kaid, 2010	Kaid N., Ayed K., Abidelah A., Khelafi H., Kerdal D. , <i>Etude de la durabilité des mortiers pouzzolaniques face aux milieux agressifs</i> , SICZS-2010 Symposium International sur la Construction en Zone Sismique, Algérie, 26-27 octobre 2010
Koshikawa, 2004	Koshikawa M., Isogai, A. , <i>Analyses of incinerated ash of paper sludge: comparison with incinerated ash of municipal solid waste</i> , Journal Mater. Cycles Waste Management, vol. 6, p64-72, 2004

L

Lea's, 2004	Hewlett P. et al , <i>Lea's, Chemistry of Cement and concrete</i> , 4ème édition, 2004.
-------------	--

M

Mahieux, 2009	Mahieux P.Y., Aubert J.E., Escadeillas G. , <i>Utilization of weathered basic oxygen furnace slag in the production of hydraulic road binders</i> , <i>Construction and Building Materials</i> , Vol. 23(2), p 742-747, 2009
Mahmood, 2006	Mahmood T., Elliott A. , <i>A review of secondary sludge reduction technologies for the pulp and paper industry</i> , <i>Water Research</i> , vol. 40, p2093-2112, 2006
Malquori, 1960	Malquori G. , <i>Portland-Pozzolan Cement</i> , International Symposium on the Chemistry of Cement, 4, Washington, D.C, <i>Paper VIII-3, 2</i> , p983-1006, 1960
Mison, 2010	Mison D. , <i>Définition et chiffrage d'une installation de fabrication de liants hydrauliques routiers à base de pouzzolane</i> , Rapport de projet de fin d'étude de l'Ecole des Mines d'Alès, 2010
Monte, 2009	Monte M.C., Fuente E., Blanco A., Negro C. , <i>Waste management from pulp and paper production in the European Union</i> , <i>Waste Management</i> vol. 29, p293-308, 2009
Mozaffari, 2006	Mozaffari E., O'Farrell M., Kinuthia J.M., Wild, S. , <i>Improving strength development of wastepaper sludge ash by wet-milling</i> , <i>Cement and Concrete Composites</i> , vol.28, p144-152, 2006
Mozaffari, 2009	Mozaffari E., Kinuthia J.M., Bai J., Wild S. , <i>An investigation into the strength development of Wastepaper Sludge Ash blended with Ground Granulated Blastfurnace Slag</i> , <i>Cem. Conc. Res.</i> , vol.39, p942-949, 2009

N

Nguyen, 2008	Nguyen T.B. , <i>Valorisation des sédiments de dragage traités par le procédé NOVOSOL® dans des matériaux d'assises de chaussée - Comportement mécanique et environnemental</i> , Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, 2008
--------------	--

O

Ochoa de Alda, 2008	Ochoa de Alda J.A.G. , <i>Feasibility of recycling pulp and paper mill sludge in the paper and board industries</i> , <i>Resources, Conservation and Recycling</i> Vol. 52(7), p965-972, 2008
---------------------	--

P

Pecqueur, 2001	Pecqueur G., Crignon C., Quénée B. , <i>Behaviour of cement-treated MSWI bottom ash</i> , <i>Waste Management</i> , Vol.21(3), p229-233, 2001
----------------	--

Bibliographie

Pera, 1997	Pera J., Coutaz L., Ambroise J., Chababbet M., <i>Use of incinerator bottom ash in concrete</i> , Cement and Concrete Research, Vol.27(1), p1-5, 1997
Pera, 1998	Pera, J., Amrouz, A., <i>Development of highly reactive metakaolin form paper sludge</i> , Adv. Cem. Based Mater., Vol.7, p49-56, 1998
Perlot, 2005	Perlot C., <i>Influence de la décalcification de matériaux cimentaires sur les propriétés de transfert: application au stockage profond de déchets radioactifs</i> , Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, 2005
Pézenas, 1978	Carte géologique de Pézenas au 1/50000, BRGM, 1978
Pichon, 1994	Pichon H., <i>Le système «pouzzolanes naturelles-chaux-eau» à 38 et 100RC. Relations entre la réactivité chimique, les phases néoformées et les conséquences mécaniques (application aux matériaux volcaniques du Massif Central Français)</i> , Thèse de doctorat de l'Université de Grenoble, 1994
Pichon, 1996	Pichon H., Gaudon P., Benhassaine A., Eterradosi O., <i>Caractérisation et quantification de la fraction réactive dans les pouzzolanes volcanique</i> , Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, 1996
Q	
Quinones, 1993	Quinones J., Day R., <i>Maisons de cendres</i> , CRDI (http://hdl.handle.net/10625/22062), 1993
R	
Rabreau, 2005	Rabreau L., Prince-Agbodjan W., <i>Développement d'un essai de lixiviation par percolation d'eau sous pression sur des matériaux de génie civil</i> , Rapport d'activité intermédiaire de thèse, Spécialité Génie Civil, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2005
Revipap, 2005	Revipap, <i>Le recyclage des papiers & cartons et le développement durable</i> . Http://www.revipap.com/upload/brochure%20revipap%20rdd%202005.pdf , 2005
S	
Schéma départemental 63, 2008-2017	Schéma départemental des carrières du Puy-de-Dôme 2008-2017. (p 18 et 20 historique des lois minières en France).
Sétra, 2010	Sétra, <i>Guide méthodologique ; Acceptabilité de matériaux alternatifs en technique routière</i> , Collection « les outils », nov 2010
Shi, 1999	Shi C., Day RL., <i>Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators. Part I. Reaction Kinetics</i> , Cement and Concrete Research, Vol.30, p51-58, 1999.
Shi, 2001	Shi C., <i>An overview on the activation of reactivity of natural pozzolans</i> , Canadian journal of civil engineering, vol. 28(5), p778-786, 2001
T	
Tavares, 2007	Tavares LM., Carvalho RM., <i>Impact work index prediction from continuum damage model of particle fracture</i> , Minerals Engineering, Vol.20(15), p1368-1375, 2007
Taylor, 1997	Taylor HFW., <i>Cement chemistry</i> , Thomas Telford Publishing, 2nd edition, 1997
TC51, 2006	Technical Committee, TC51 WG14 TG3: <i>Slaking procedure</i> , European Committee for standardization, 2006
Thenoz, 1966	Thenoz B., <i>Contribution à l'étude de perméabilité des roches et de leur altérabilité: application à des roches granitiques</i> , thèse d'état en science physique, Université de toulouse, 1966
TI-C352, 2007	Heraud H., Durville JL., <i>Description des roches et des massifs rocheux</i> , Techniques de l'ingénieur, 1995
TI-C921, 2009	Abdo J., <i>Liants hydrauliques routiers</i> , Techniques de l'ingénieur, 2009
Tribout, 2010	Tribout C., <i>Valorisation de sédiments traités en techniques routières : contribution à la mise en place d'un protocole d'acceptabilité</i> , Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, 2010

U

UNICEM, 2008	UNICEM , <i>Statistiques 2008</i> , http://www.unicem.fr/documentation/bibliotheque/les_statistiques_2008_de_lactivite_brochure_
USIRF, 2009	USIRF , <i>Système d'Evaluation des Variantes Environnementales, 2009</i>

V

Van Gerven, 2005	Van Gerven T., Geysen D., Stoffels L., Jaspers M., Wauters G., Vandecasteele C. , <i>Management of incinerator residues in Flanders (Belgium) and in neighbouring countries. A comparison</i> , Waste Management, Vol.25(1), p75-87, 2005
Vegas, 2009	Vegas I., Urreta J., Frías M., García R. , <i>Freeze-thaw resistance of blended cements containing calcined paper sludge</i> , Construction and Building Materials, vol.23, p2862-2868, 2009
Verastegui, 1986	Verastegui J. , <i>Ciment à base de pouzzolane (Guatemala)</i> , magazine CRDI Explorer, Vol. 21(2), 1993
Vigil, 2007	Vigil de la Villa R., Frías M., Sánchez de Rojas MI., Vegas I., García R. , <i>Mineralogical and morphological changes of calcined paper sludge at different temperatures and retention in furnace</i> , Appl. Clay Sci.' vol.36, p279-286, 2007

Listes des figures et des tableaux

Liste des figures

Figure I- 1 : Coupe d'une chaussée (d'après UNICEM).....	21
Figure I- 2 : Classification des pouzzolanes présentée lors du 6 ^{ème} congrès international sur la chimie du ciment de Moscou en 1974 [Lea's, 2003].....	28
Figure I- 3 : Répartition de la production de pouzzolane dans le puy de Dôme en 2005 [schéma départemental des carrières du Puy de Dôme 2008-2017, 2007].	33
Figure I- 4: Les étapes du recyclage du papier [Revivap, 2005].....	35
Figure II- 1 : Courbe étalon du dosage en calcite d'une poudre	51
Figure II- 2 : Evolution de la surface spécifique Blaine (cm ² /g) de la pouzzolane en fonction du temps de broyage.....	58
Figure II- 3 : Analyses granulométriques laser de la pouzzolane broyée pendant 1h, 3h et 6h	59
Figure II- 4 : Diagramme de rayons X de la pouzzolane	63
Figure II- 5 : Observations de grains de pouzzolane au MEB en mode électrons-rétrodiffusés, grossissement (a x 60 et b) x 550	64
Figure II- 6 : Granulométrie laser de la CVP	67
Figure II- 7 : Morphologie de la CVP (observation au MEB en mode électrons-rétrodiffusés, grossissement x 150)	68
Figure II- 8 : Diffractogramme de la cendre volante de papeterie	72
Figure II- 9 : Thermogramme de la CVP	74
Figure II- 10 : Résultats des analyses à la microsonde dans un diagramme ternaire (SiO ₂ -CaO-Al ₂ O ₃)	79
Figure II- 11 : Diffractogrammes de 4 échantillons de CVP échantillonnés en 2008 et 2009.....	88
Figure II- 12 : Diffractogrammes de la CVP anhydre et hydratée à 28 jours (avec et sans gypse).	90
Figure III- 1 : Diffractogrammes de la pâte 60% pouzzolane, 20% chaux hydratée et 20% gypse âgée d'un an :	103
Figure III- 2 : Courbes étalons de calcite pure pour les essais sur poudre et sur pâte humide	106
Figure III- 3 : Evolution des pourcentages de chaux et de gypse consommés dans la pâte de pouzzolane 11000 cm ² /g.	112
Figure III- 4 : Diffractogrammes des pâtes de pouzzolane 11000 cm ² /g à différentes échéances	113
Figure III- 5 : Diffractogrammes des pâtes de pouzzolane (11000 cm ² /g)/chaux/gypse le jour de sa fabrication et après 1 an de conservation	114
Figure III- 6 : Pourcentage de chaux et de gypse consommés à 90 jours par la pouzzolane en fonction de sa finesse.....	118
Figure III- 7 : Diffractogrammes des pâtes de pouzzolane 42000 cm ² /g à différentes échéances	119
Figure III- 8 : Diffractogrammes de pâte de pouzzolane 4200 cm ² /g à 180 jours et des culots après filtrations	120
Figure III- 9 : Evolution des pourcentages de chaux et de gypse dans la pâte de CVP	123
Figure III- 10 : Diffractogrammes des pâtes de CVP entre 0 et 365 jours	124
Figure III- 11 : Diffractogrammes des pâtes de CVP à 0 et 90 jours.....	125

Figure III- 12 : Evolution des pourcentages de chaux et de gypse dans la pâte à base de la pouzzolane 11000 cm²/g fabriquée dans les proportions optimisées 131

Figure III- 13 : Evolution des pourcentages de chaux et de gypse dans la pâte à base de CVP fabriquée dans les proportions optimisées..... 133

Figure IV- 1 : Résistances en compression à 56 jours des mortiers composés de liant à base de pouzzolane en fonction du taux de ciment dans le liant (a) ou de la finesse de pouzzolane testée (b) 141

Figure IV- 2 : Variations dimensionnelles des éprouvettes de sol A2 traités au liant 80% CVP- 20 % gypse 167

Figure IV- 3 : Différentes étapes de la préparation d'échantillon pour l'essai de percolation axiale [Tribout, 2010]..... 173

Figure IV- 4 : Schéma de la cellule de percolation en configuration axiale [Nguyen, 2008] 174

Figure IV- 5 : Schéma du système de mise en pression (P < 40 bars) [Nguyen, 2008] 175

Figure IV- 6 : Variation du débit en fonction du rapport L/S et situation des prélèvements 179

Liste des tableaux

Tableau I- 1 : Caractéristiques des LHR définis dans la norme (NF P 15-108).....	22
Tableau I- 2 : Classement des LHR "à durcissement rapide" (E) et des LHR "à durcissement normal" (N) en fonction des résistances mécaniques en compression (MPa).....	23
Tableau I- 3 : Paramètres d'aptitude au traitement d'un sol pour une couche de forme par la norme [NF P 94-100]	24
Tableau I- 4 : Principaux LHR commercialisés en France	26
Tableau I- 5 : Compositions Chimiques (%) de quelques pouzzolanes [Lea's, 2004].....	30
Tableau I- 6 : Composition chimique de cendres de papeterie.....	39
Tableau II- 1 : Indices de broyabilité déterminés sur la pouzzolane	57
Tableau II- 2 : Données bibliographiques concernant les indices Los Angeles et Microdeval humide [TI-C352, 2007] et les work index [Bond, 1961 ; Tavares, 2007].....	57
Tableau II- 3 : Caractéristiques granulométriques de la pouzzolane broyée pendant 1, 3 et 6h.....	60
Tableau II- 4 : Composition chimique de la pouzzolane	61
Tableau II- 5 : Caractéristiques physiques de la CVP.....	68
Tableau II- 6 : Analyse chimique élémentaire des majeurs des CVP	70
Tableau II- 7 : Analyse chimique élémentaire des mineurs de la CVP	71
Tableau II- 8 : Dosage en CaCO ₃ , CaO et Al métal	75
Tableau II- 9 : Résultats des analyses à la microsonde réalisées sur la CVP	78
Tableau II- 10 : Résultats des essais de lixiviation sur la CVP (mg/kg ms)	83
Tableau II- 11 : Caractéristiques granulométriques moyennes des CVP	85
Tableau II- 12 : Caractéristiques chimiques moyennes des CVP	86
Tableau III- 1 : Dosages de chaux, de calcite et de gypse pour 100 g de pâte à base du filler siliceux	109
Tableau III- 2 : Pourcentage de gypse et de chaux retrouvés à chacune des échéances	109
Tableau III- 3 : Dosages de gypse de chaux et de calcite pour 100 g de pâte (pouzzolane 11000 cm ² /g).....	111
Tableau III- 4 : Mélanges optimisés à chacune des échéances pour le mélange ternaire à base de la pouzzolane 11000 cm ² /g	115
Tableau III- 5 : Pourcentage de chaux et de gypse consommés par la pouzzolane en fonction de sa finesse	117
Tableau III- 6 : Dosages de chaux, de calcite et de gypse pour 100 g de pâte de CVP.....	122
Tableau III- 7 : Mélange optimisé à chacune des échéances pour le mélange ternaire à base de CVP	126
Tableau III- 8 : Essais de reproductibilité sur les pâtes de filler siliceux à 0 et 7 jours	127
Tableau III- 9 : Quantités de chaux et de gypse pour trois dosages effectués sur une pâte de pouzzolane 3000 cm ² /g	129
Tableau III- 10 : Dosages de chaux, de calcite et de gypse pour 100 g de pâte optimisée de pouzzolane 110000 cm ² /g	130

Tableau III- 11 : Dosages de chaux, de calcite et de gypse pour 100 g de pâte optimisée de CVP ..	132
Tableau IV- 1 : Maniabilité des mortiers à base de pouzzolane et de CEM I	140
Tableau IV- 2 : Résistances en compression des mortiers à base de pouzzolane et de CEM I	140
Tableau IV- 3 : Maniabilité du mortier pouzzolane, de chaux et de gypse	142
Tableau IV- 4 : Résistance en compression des mortiers à base de pouzzolane-chaux-gypse (4200 cm ² /g).....	143
Tableau IV- 5 : Résistances en compression des mortiers à base du mélange "optimisé" de pouzzolane (4200 et 11000 cm ² /g)-chaux-gypse	144
Tableau IV- 6 : Maniabilités des mortiers à base de CVP et de CEM I	145
Tableau IV- 7 : Résistances en compression des mortiers à base de CVP et de CEM I	146
Tableau IV- 8 : Maniabilité des mortiers composés de liants à base de CVP, de ciment, de gypse et d'un superplastifiant	148
Tableau IV- 9 : Résistances en compression des mortiers à base de CVP, de gypse et de CEM I...	149
Tableau IV- 10 : Principales caractéristiques des sols et conditions de fabrication des éprouvettes de sols traités.....	153
Tableau IV- 11 : Résistances en compression sur sol A2 traité avec des liants à base de pouzzolane	157
Tableau IV- 12 : Résistances en compression sur sol A1 traité avec des liants à base de pouzzolane d'une finesse de 4200 cm ² /g	158
Tableau IV- 13 : Résistances en compression sur sol A2 traité avec des liants à base de CVP et de CEMI.....	159
Tableau IV- 14 : Résistances en compression sur sols A2 et A1 traités avec des liants à base de CVP et de gypse	160
Tableau IV- 15 : Résistances en compression sur sol A2 traité avec des liants du commerce et des liants optimisés à base de CVP et de pouzzolane 4200 cm ² /g	161
Tableau IV- 16 : "Délai de maniabilité" sur liants à base de CVP	163
Tableau IV- 17 : Essai d'aptitude au traitement accéléré (40°C) du sol A2 avec des liants à base de CVP et de gypse.....	164
Tableau IV- 18 : Résultats de l'essai d'immersion à court terme	165
Tableau IV- 19 : Résultats de l'essai d'immersion à long terme	166
Tableau IV- 20 : Résultats des essais de lixiviation (mg/kg ms)	177
Tableau IV- 21 : Résultats des résultats des tests de lixiviation et de percolation cumulé (L/S = 2)..	182

Elaboration de liants hydrauliques routiers à base de pouzzolane naturelle ou de cendre volante de papeterie.

Nos préoccupations modernes nous poussent à entretenir et développer nos voies de communication tout en préservant les ressources naturelles. Dans cette optique, l'emploi de Liants Hydrauliques Routiers (LHR) lors des travaux de terrassement permet l'usage des matériaux en place aux comportements géotechniques initialement médiocres.

Dans ces travaux de thèse, nous avons cherché à valoriser une cendre volante de papeterie (CVP), sous-produit industriel issu du recyclage de papier, et une pouzzolane naturelle comme principaux constituants de nouveaux LHR.

Une caractérisation physique, chimique et minéralogique approfondie de ces matériaux a été effectuée, puis leur réactivité à la chaux et au gypse a été évaluée à l'aide d'une nouvelle méthode de quantification par voie chimique élaborée en vue d'aider à la formulation de LHR. Cette méthode qui reste à optimiser a néanmoins permis de dégager des formulations de LHR à partir de la pouzzolane ou de la CVP sans clinker.

Pour finir, les performances des LHR, formulés grâce à la méthode développée ou avec une part de CEM I, ont été caractérisées sur mortier et en traitement de deux sols argileux. Une évaluation environnementale d'un liant contenant une majorité de CVP termine ce travail.

Mots clés : *liant hydraulique routier (LHR), cendre volante de papeterie (CVP), pouzzolane, réactivité, traitement de sol, étude environnementale.*

Development of hydraulic road binders containing natural pozzolan or wastepaper sludge ash.

Modern concerns lead us to maintain and expand our communication routes while preserving natural resources. In this context, the use of hydraulic road binders (HRB) during excavation works allows the use of in place materials having initially poor geotechnical properties.

This thesis work deals with the valorization of a wastepaper sludge ash (WSA), industrial by-product from recycled paper, and a natural pozzolan as key components of new HRB.

Physical, chemical and mineralogical characterization of these materials was carried out. Their reactivity with lime and gypsum was evaluated using a new chemical test method developed to assist the HRB design. If this method remains to be optimized, it allows the design of HRB using pozzolan or WSA without clinker.

Finally, the performance of HRB, formulated by the developed chemical test method or with a part of CEM I, were characterized on mortars and treatment of two clay soils. An environmental assessment of a binder containing a majority of WSA finishes the study.

Keywords: *hydraulic road binder (HRB), wastepaper sludge ash (WSA), pozzolan, reactivity, soil treatment, environmental study.*