

École doctorale n° 072 : Sciences Pour l'Ingénieur

THÈSE DE DOCTORAT

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Lille 1

Spécialité : Génie Civil

présentée et soutenue publiquement par

Mouhamadou Al Amine AMAR

le 13 Décembre 2017

Traitement des sédiments de dragage pour une valorisation dans les matrices cimentaires

JURY D'EXAMEN

Rose-Marie DHEILLY	Professeur, Université de Picardie	Rapporteur
Salim MEZAZIGH	HDR, CNRS de Caen Normandie	Rapporteur
Eric WIRQUIN	Professeur, Université d'Artois	Examinateur
Catherine GONZALEZ	Professeur, IMT Mines Alès	Examinateur
Mahfoud BENZERZOUR	Professeur, IMT Lille Douai	Directeur de thèse
Nor-Edine ABRIAK	Professeur, IMT Lille Douai	Co-directeur de thèse

IMT - Institut Mines Télécom - Lille Douai
Département Génie Civil et Environnemental
Laboratoire Génie Civil et géo-Environnement (LGCgE).

ABSTRACT

In France, construction sector annual needs for granular materials are close to 400 million tons, of which 96% are natural origin. Therefore it becomes highly necessary to find alternatives solutions, particularly in the valorisation of industrial by-products (IBP) such as dredging sediments. Marine sediments are designated as a secondary raw material in this study. However, the latter may present varying levels of pollution, with the presence of organic matter (5% to 30%), relatively high water content (50% to 200%) and a fairly fine granulometry ($\leq 300\mu m$). Currently, research target to use them as a supplementary mineral addition in concrete after efficient methods of treatment that improve some physico-chemical properties. The aim of this this study is to establish a profitable methodology for the use of sediments in cementitious matrix. In this report, we present first a bibliographical review on this subject. At the experimental level, a physico-chemical characterization was carried out, determining the major parameters to be considered, the effects of the treatment on material properties, the likely impact of the presence of sediments in the cementitious matrix, and an experimental methodology to quantify these various effects. The cementitious materials formulated will be analysed and characterized at four scales : physico-chemical, mechanical, durability and the environmental impact. The analysis of the mechanical results makes possible to assess the activity of this material and to implement adapted formulation laws.

Key words : Dredged sediments - Characterization - Treatment - Formulation - Durability



RÉSUMÉ

En France, les besoins annuels en matériaux granulaires pour le secteur du BTP sont proches de 400 Millions de tonnes dont 96 % sont d'origine naturelle. Il est donc inéluctablement nécessaire de trouver des solutions alternatives dites éco-responsables notamment par la valorisation de sous-produits industriels (SPI) tels que les sédiments de dragage. Les sédiments de dragage marins sont désignés comme matière première secondaire dans le cadre de cette étude. Cependant, ces derniers peuvent présenter des niveaux de pollution variables, avec présence de matières organiques (5% à 30%), une teneur en eau relativement élevée (50% à 200%) et une granulométrie assez fine ($\leq 300\mu m$). Ce qui requiert, de mettre en place en vue d'une utilisation efficiente, des procédés de traitement qui permettront in fine d'améliorer certaines propriétés physico-chimiques du matériau. L'objectif de nos travaux porte sur le traitement physique et thermique des sédiments de dragage puis leur valorisation dans les matrices cimentaires. Nous présentons dans ce présent rapport, une étude bibliographique autour de la problématique posée. Au plan expérimental, une caractérisation physico-chimique a été effectuée, déterminant ainsi les paramètres majeurs à considérer, les effets du traitement sur les propriétés des sédiments, l'impact probable de la présence des sédiments dans les matrices cimentaires ainsi qu'une méthodologie expérimentale pour quantifier ces divers effets. Les matériaux cimentaires formulés seront par la suite analysés et caractérisés à quatre échelles : physico-chimique, mécanique, durabilité et environnementale. Une analyse des résultats mécaniques permet de suivre l'activité des sédiments et d'implémenter des lois de formulation adaptées.

Mots clés : Sédiments de dragage - Caractérisation – Traitement - Formulation – Durabilité



REMERCIEMENTS

Mes remerciements iront à l'endroit de tous ceux et celles, qui, de près ou de loin ont **M**contribué à l'aboutissement de ce travail.

Je remercie très vivement ma famille, ma très chère épouse et mon petit garçon *Mouhamadou Moustapha* à qui je dédie ce travail, mes parents, mes frères et sœurs, mes amis, etc.

J'aimerais aussi adresser mes plus sincères et vaillants remerciements à l'endroit de mes responsables de thèse : *Mr Mahfoud BENZERZOUR* et *Mr Nor-Edine ABRIAK*. Ces derniers après m'avoir fait pleine confiance, on mit à ma portée dans le cadre de cette thèse de doctorat, un ensemble de moyens et de conditions de réussite. Je leur adresse donc ma plus saillante reconnaissance pour leur encouragements, compréhension, accompagnement, bienveillance,... ; leur conseils, remarques avisées sur ce manuscrit et ce travail.

J'adresse aussi mes plus sincères remerciements à la Région des Hauts de France et à l'ensemble des partenaires de la chaire ECOSED, pour le financement partiel de cette thèse. J'adresse aussi ma reconnaissance a Mr. WIRQUIN et Mme. GONZALEZ pour avoir accepté d'examiner ce travail ainsi qu'à l'ensemble des membres du jury notamment Mme. DHEILLY et Mr. MEZAZIGH pour la pertinence de leurs critiques et remarques constructives formulées.

Je salue également l'aide technique de l'ensemble de l'équipe du département Génie civil de l'École des Mines de Douai. Merci à tous les techniciens des pôles physique et chimie, pour vos conseils, formations, etc. Je remercie également l'ensemble des enseignants-chercheurs, doctorants, secrétaires, avec qui j'ai pu entretenir des échanges très souvent fructifs, sinon enrichissants.



« Un problème sans solution est un problème mal posé. »

Einstein (1879 - 1955)



SOMMAIRE

ABSTRACT	3
RÉSUMÉ	4
REMERCIEMENTS	5
INTRODUCTION GÉNÉRALE	17

Partie I – SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre 1 – Contextualisation, Objectifs et Méthodologie	21
1.1 Enjeux et stratégies	23
1.2 Objectifs et méthodologie	27
1.3 Visées de la thèse	27
1.4 Méthodologie	27
1.5 Matériaux	29
1.6 Le traitement des sédiments	29
1.7 Formulation	29
1.8 Caractérisation - Analyse et exploitation	30
Chapitre 2 – Les sédiments de dragage et les matrices cimentaires	33
2.1 Les sédiments de dragage	34
2.2 Le Prétraitement et le Traitement	43
2.3 Réglementation relative aux sédiments	52
2.4 Les matériaux cimentaires	58
2.5 Le Ciment et sa fabrication	58
2.6 Hydratation du ciment	59
2.7 La porosité dans les matrices cimentaires	64
2.8 L'interface matrice-granulat	66

Partie II – MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Chapitre 3 – Méthodes de formulation	70
3.1 La méthode de FERET (1892)	72
3.2 La méthode de BOLOMEY (1925)	72
3.3 La méthode d'ABRAMS (1920)	75
3.4 Méthode de POWERS (1946)	77
3.5 Méthode de FAURY (1942)	77
3.6 La méthode de DREUX – GORISSE (1970)	77
3.7 Le modèle d'empilement compressible (MEC)	78
Chapitre 4 – Étude de l'impact de la présence des sédiments	84
4.1 Généralités	85
4.2 Activité physique et chimique des additions	86
4.3 Étude de la demande en eau des sédiments	105
4.4 Durabilité et impact environnemental	109

Partie III – RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Chapitre 5 – Études et caractérisation	120
5.1 Matériaux	121

5.2	Méthodes de caractérisation	122
5.3	Demande en eau des sédiments	135
5.4	Optimisation des techniques de traitement	138
Chapitre 6	– Activité physique et chimique des additions	167
6.1	Détermination de l'activité des matériaux	168
6.2	Indice mécanique (Bolomey modifié) et la méthode cinétique (De Larrard)	168
6.3	Méthode d'analyse physico-chimique	170
6.4	Méthode de mesure de la conductivité	170
6.5	Méthode CHAPELLE dite "accélérée"(1958)	176
6.6	La méthode de FRATTINI (NF EN 195-5)	178
6.7	Quantification de l'hydratation par ATG	182
6.8	Influence sur les cinétiques d'hydratation	185
6.9	Méthodologie de quantification des apports d'ordre physique et chimique à la résistance mécanique globale	193
Chapitre 7	– Vers des lois de formulation adaptées	199
7.1	Programme expérimental	200
7.2	Résistance mécanique	202
7.3	Effet du rapport E/L et de la substitution	204
7.4	Effet de la compacité	206
7.5	Adaptation numérique des lois de formulation	207
7.6	Validation expérimentale	212
7.7	Influence du type de ciment	213
Chapitre 8	– Durabilité des mortiers à base de sédiments	219
8.1	Étude de la résistance mécanique	220
8.2	Étude de la porosité	224
8.3	Résistance au gel-dégel	230
8.4	Attaque sulfatique externe	233
8.5	Réaction alcali-granulat	235
8.6	Pénétration des ions chlorure	236
8.7	Acceptabilité environnementale	239
CONCLUSION GÉNÉRALE		243
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES		248
TRAVAUX SCIENTIFIQUES		267
ANNEXES		268
Chapitre A	– Détermination du taux de carbonates	269
Chapitre B	– Mesure de la pouzzolanité par conductimétrie	271
Chapitre C	– Essai de la pâte lisse	272
Chapitre D	– Méthode de traitement chimique des sédiments	273
Chapitre E	– Méthodologie d'étude de formulations cimentaires	274
Chapitre F	– Méthodologie d'étude de la durabilité	275
Chapitre G	– Fiches descriptives des tests de durabilités réalisés	276
Chapitre H	– Résultats complémentaires des tests par ATG	283
Chapitre I	– Résultats complémentaires du test de porosité mercure	287
Chapitre J	– Résultats complémentaires des tests environnementaux	288
INDEX		289

LISTE DES FIGURES

1.1	Quantités de matériaux dragués dans les divers ports Français [28]	23
1.2	Schématisation des interactions dans le cadre du principe 3R	24
1.3	Schéma méthodologique de travail adopté	28
1.4	Schéma méthodologique (non exhaustif) de caractérisation des sédiments	28
1.5	Critères importants lors du choix d'une addition minérale [47]	30
2.1	Origine des sédiments marins ou fluviaux [60]	35
2.2	Classification des sédiments dans le diagramme de Keil-Rankine	35
2.3	Structure des sols limoneux argileux [62]	36
2.4	Les différentes structures des minéraux argileux [58]	37
2.5	Les catégories d'eau dans le sol [65]	39
2.6	Principales phases d'évolution de la matière organique [69]	41
2.7	Unité de calcination traditionnelle (Thèse AMAR, 2017)	45
2.8	Méthodologie de calcination "DIRECTE"	46
2.9	Image d'une unité pilote et schéma de principe de l'unité de calcination flash	48
2.10	Unité principale pour la calcination flash (cyclone)(Thèse AMAR, 2017)	49
2.11	Évolution de la masse volumique lors du frittage [76]	50
2.12	Processus de frittage [76]	51
2.13	Organisation réglementaire sur la gestion des sédiments [32]	52
2.14	Équilibre de fabrication du ciment par voie sèche [95] (CEMBUREAU, 2006)	59
2.15	Représentation schématique du gel C-S-H [96]	61
2.16	Représentation moléculaire de la Tobermorite [103]	61
2.17	Modèle colloïde du gel C-S-H [107]	62
2.18	Modèle cristal du C-S-H [107]	62
2.19	Modèle moléculaire et structure de portlandite [96]	62
2.20	Cinétique d'hydratation du ciment	63
2.21	Distribution de la porosité relativement à E/C (VERBECK et HELMUTH [93]).	64
2.22	Variation de la résistance et du module élastique en fonction de la porosité (FELDMAN et BAUDOIN [93]).	65
2.23	Porométrie et phases d'une matrice cimentaire(MEHTA (1986)).	65
2.24	Modèle de l'ITZ selon ZIMBELMANN [116]	67
2.25	Modèle de l'ITZ selon BARNES[115])	67
3.1	Courbe granulaire de référence de Dreux [118]	78
3.2	Représentation schématique des effet de paroi et de desserement [113]	81
3.3	Représentation schématique de la notion de compacité virtuelle (BetonLab)	82
4.1	Courbes de résistance en compression des bétons et mortiers selon la formule réelle et celle approchée de BOLOMEY (Thèse AMAR, 2017)	89
4.2	Montage pour mesures conductimétriques [145]	91
4.3	Schéma de montage de l'essai CHAPELLE (Thèse AMAR, 2017)	93
4.4	Schéma de montage de l'essai FRATTINI	94
4.5	Courbes ATG et température de décomposition des produits d'hydratation dans un béton (d'après [149])	95
4.6	Chaleur d'hydratation de composées cimentaires	98
4.7	Schéma de découplage des effets physiques et chimiques (d'après CYR et al.[160])... ..	100
4.8	Effet d'une addition minérale lors de l'hydratation [165]	101
4.9	Mécanismes de transport et percolation des polluants [173]	102
4.10	Interaction entre polluants et les particules cimentaires [107]	103
4.11	Solidification/Stabilisation de polluants autour d'un grain cimentaire [107].	104
4.12	Mécanisme d'inhibition de l'hydratation par les polluants [179]	104
4.13	Essai de pâte homogène [41]	105
4.14	Évolution du dosage en eau par essai à la sonde Vicat	106
4.15	Les différentes phases lors d'un essai d'évaporométrie [181]	107
4.16	Comparaison des effets de substitution volumique et massique	108
4.17	Montage de principe de l'essai de carbonatation accélérée (Thèse AMAR, 2017)	112

4.18	Montage de l'essai de migration des ions chlorures (Thèse AMAR, 2017)	113
4.19	Montage de l'essai de perméabilité aux gaz ((THÈSE AMAR, 2017))	114
4.20	Schéma réactionnel des attaques chimiques [138]	116
5.1	Nomenclature des matériaux utilisés pour la formulation des mortiers	121
5.2	Nomenclature des sédiments utilisés pour la formulation des mortiers	122
5.3	Observation MEB du ciment (CP1)	124
5.5	Observation MEB du sédiment brut (SB)	125
5.6	Analyse DRX du ciment CP1	126
5.7	Analyse DRX du sable normalisé (SN)	126
5.8	Analyse DRX du sédiment brut	127
5.9	Analyse granulométrique sur les matériaux CP1 et SN	128
5.10	Analyse granulométrique sur sédiments	128
5.11	Courbes granulométriques superposées	129
5.12	Limites d'Atterberg comparées	130
5.13	Valeurs de VBS comparées	130
5.14	Analyse ATG du sédiment brut (SB)	131
5.15	Montage de l'essai de consistance normalisée	136
5.16	Résultats du test de consistance normalisée	137
5.17	Montage de l'essai d'évaporimétrie	137
5.18	Courbe d'évolution de la masse dans le temps par évaporimétrie sur les sédiments	138
5.19	Schéma méthodologique du traitement physico-chimique adopté pour la calcination "DIRECTE" ([14])	140
5.20	Courbes granulométriques des sédiments non-calcinés	141
5.21	Courbe granulométrique des fractions calcinées	142
5.22	Évolution de la masse volumique et de la surface spécifique BET	144
5.23	Analyse DRX sur sédiment brut (SB120) et sur sédiment calciné (SC850T1) ([15])	145
5.24	Relation entre la résistance à la compression et la finesse (D_{max}) des sédiments à 28 jours de maturation	146
5.25	Résistance en compression comparées des serie MT, MSB et MSL	147
5.26	Variation de la résistance en compression en fonction de la température, du temps de calcination pour un taux de substitution de 8%	147
5.27	Évolution de la résistance en compression des mortiers à base des différents sédiments calcinés retenus – Taux de substitution 8%	148
5.28	Évolution de la résistance en compression des mortiers à base des différents sédiments calcinés retenus – Taux de substitution 15%	148
5.29	Analyse ATG - DSC sur sédiments traités par calcination flash	150
5.30	Identification qualitative des minéraux argileux sur SB120	151
5.31	Identification qualitative des minéraux argileux sur SF	152
5.32	Analyse MEB sur sédiments traités par calcination Flash	152
5.33	cessus de calcination flash [224]	153
5.34	Courbes granulométriques superposées du SB, SF et SC	154
5.35	Courbes granulométriques superposées du CP1, FC, MK	154
5.36	Résistance en compression du MT, MSC et MSF	155
5.37	Résistance en flexion du MT, MSC et MSF	156
5.38	Résistance en compression du MSF, MMK et MFC	157
5.39	Détermination du module dynamique sur les mortiers MT, MSC et MSF à 7, 14 et 28 jours	160
5.40	Courbes ATG superposées des fractions Brutes et Calcinées (450°C et 550°C par calcination traditionnelle au four statique de laboratoire)	163
5.41	Schéma de montage du Calcimètre de Bernard	164
5.42	Montage de l'essai de détermination taux de carbonates	165
6.1	(a) Indice d'activité (b) Résistance en compression des mortiers à base d'additions minérales divers substitués à p=25%	170
6.2	Courbes de conductivité de systèmes Chaux/Addition : $C_{LA}(t)$	171
6.3	Courbes de pH de systèmes Chaux/Addition	172
6.4	Courbes de conductivité et pH de systèmes Eau/Addition	172
6.5	Courbes des pertes absolues de conductivités des différentes additions étudiées : $C_{EP} = C_{LA}(t) - C_{WA}(t)$	173
6.6	Courbes des pertes absolues de pH des différentes additions étudiées	174
6.7	(a) Conductivité du SB/Chaux; (b) Conductivité du système SB/Eau; (c) Perte absolue C_{EP} avec (courbe c = courbe a - courbe b); (d) Perte effective LC	174
6.8	Pourcentage de perte efficace ou effective notée LC pour les différents matériaux (Voir Eq 4.8)	175
6.9	Montage utilisé pour la réalisation du test CHAPELLE	176
6.10	Résultats du test Chapelle : consommation de CH pour les différents matériaux [33]	177

6.11	Résultats du test Chapelle : degré de pouzzolanité relatif (/ 700 mg de $Ca(OH)_2$ relativement au NF P18-513 [33]	178
6.12	Principales étapes et montage expérimental du test FRATTINI	179
6.13	Résultats du test de FRATTINI à 8 jours [33]	180
6.14	Résultats du test de FRATTINI à 14 jours [33]	180
6.15	Corrélation entre la finesse (BET) et la fixation de la chaux	181
6.16	Courbes TG et DTG (Pâte P10)	183
6.17	Quantification de l'hydratation par ATG (Pâte P10; 28 jours)	184
6.18	Quantification de l'hydratation par ATG (Pâte P10; 60 jours)	185
6.19	Courbes superposées de chaleur totale d'hydratation Q des mortiers à base de sédiment brut (10%, 15% et 20%)	186
6.20	Courbes superposées de chaleur accumulée des mortiers à base de sédiment brut (10%, 15% et 20%)	186
6.21	Courbes de chaleur totale d'hydratation Q des séries MT, MSB, MSC, MSF (15%)	187
6.22	Courbe de chaleur accumulée dans le calorimètre des différents mortiers utilisés (substitution à 15%)	187
6.23	Courbes de chaleur totale d'hydratation Q des mortiers utilisés (substitution à 15%)	188
6.24	Détermination du temps de début de prise pour les pâtes à base de SB (substitution à 8% et 15%)	190
6.25	Détermination du temps de début de prise pour les pâtes cimentaires à base de SC et SF (substitution à 8% et 15%)	190
6.26	Détermination du temps de début de prise pour les les différents sédiments ; courbes superposées (substitution à 15%)	191
6.27	Détermination du temps de début de prise pour les différents matériaux ; courbes superposées (substitution à 15%)	192
6.28	Évolution des résistances en compression du MT, du MP120 et du MSC	194
6.29	Détermination de la contribution en terme d'effet CHIMIQUE du fait de la présence des sédiments dans une matrice cimentaire et Courbes d'écart de résistance entre le MT et le MSC	194
6.30	Évolution des résistances en compression du MT, du MR400 et du MSC	196
6.31	Détermination de la contribution en terme d'effet PHYSIQUE et CHIMIQUE du fait de la présence des sédiments dans une matrice cimentaire	196
7.1	Aspect visuel, à l'état frais, des différentes catégories de mortiers formulés	202
7.2	Courbe 3D de la résistance en compression à 28 jours en fonction du taux de substitution p(%) et du rapport $\frac{E}{L}$	203
7.3	Courbes de niveau - Résistance en compression à 28 jours en fonction du taux de substitution p(%) et du rapport $\frac{E}{L}$	203
7.4	Résistance en compression à 7j en fonction du taux de substitution p(%) pour chaque rapport $\frac{E}{L}$	204
7.5	Résistance en compression à 28j en fonction du taux de substitution p(%) pour chaque rapport $\frac{E}{L}$	205
7.6	Résistance en compression à 60j en fonction du taux de substitution p(%) pour chaque rapport $\frac{E}{L}$	205
7.7	Résistance en compression à 28j en fonction du rapport $\frac{E}{L}$ pour les différents taux de substitution	207
7.8	Loi de FERET modifiée ($x=E / L$ et $y = p * 100$)	208
7.9	Loi de BOLOMEY-1 modifiée ($x=E / L$ et $y = p * 100$)	209
7.10	Loi de BOLOMEY-2 modifiée ($x=E / L$ et $y = p * 100$)	209
7.11	Loi de ABRAMS modifiée ($x=E / L$ et $y = p * 100$)	210
7.12	Loi Exponentielle modifiée ($x=E / L$ et $y = p * 100$)	210
7.13	Loi de POWERS modifiée ($x=E / L$ et $y = p * 100$)	211
7.14	Corrélation entre la résistance théorique prédite par la formule Bolomey-1 et la résistance à la compression expérimentale issue de la bibliographie existante	212
7.15	Caractéristiques du RCS	213
7.16	Caractéristiques du CP2	214
7.17	Courbes de niveau - Résistance en compression à 28 jours en fonction du taux de substitution p(%) et du rapport $\frac{E}{L}$ pour le ciment CP2	214
7.18	Loi de Bolomey-1 modifiée ($x = E / L$ et $y = p * 100$) sur les formulations à base de CP2	215
7.19	Loi Exponentielle modifiée ($x = E / L$ et $y = p * 100$) sur les formulations à base de CP2	215
8.1	Nomenclature des mortiers utilisés pour l'étude comparative de durabilité	220
8.2	Résultats des tests de compression et de flexion sur MT et les séries MSC à 7, 28 et 60 et 90 jours	221

8.3	Module dynamique d'élasticité (en <i>GPa</i>) des séries de mortiers MSC à 7, 28, 60 et 90 jours (la ligne continue est sans aucune signification physique)	221
8.4	Résultats des tests de compression et de flexion sur MT et les séries MSF à 28 et 60 et 90 jours	222
8.5	Résultats des tests de compression et de flexion sur MT et les séries MSB à 28 et 60 et 90 jours	222
8.6	Module dynamique d'élasticité (en <i>GPa</i>) des séries de mortiers MSF et MSB à 28, 60 et 90 jours (la ligne continue est sans aucune signification physique)	223
8.7	Étude de la porosité par intrusion de mercure	226
8.8	Résultats du test de porosité mercure sur les séries de mortiers MSF et MSB à 28 et 60 jours	228
8.9	Corrélation entre la porosité accessible à l'eau et la porosité mercure des mortiers MSC	229
8.10	Corrélation entre la porosité accessible à l'eau et la porosité mercure des mortiers MSC	230
8.11	Résultats du test de gel-dégel	232
8.12	Résultats du test d'attaque sulfatique externe	234
8.13	Résultats du test alcali-granulat sur les séries MSC	235
8.14	Résultats du test RAG sur les mortiers MSF et MSB	236
8.15	Résultats du test de perméabilité aux ions chlorure; Courant (en mA) passant à travers l'échantillon à 28, 60 et 90 jours	237
8.16	Résultats du test de perméabilité aux ions chlorure; Charge électrique (en Coulomb) passant à travers l'échantillon de mortier MSC à 28, 60 et 90 jours	238
8.17	Résultats du test de perméabilité aux ions chlorure; Charge électrique (en Coulomb) passant à travers les échantillons de mortier à 28, 60 et 90 jours	239

LISTE DES TABLEAUX

1.1	Volumes de sédiments dragués en Europe (CEDA, 2008)	22
2.1	Proportions des éléments chimiques dans la matière organique [37]	42
2.2	Température de décomposition des principaux carbonates [72]	47
2.3	Divers méthodes de traitement chimiques et leurs impacts	52
2.4	Contaminants minéraux et seuils de pollution (en <i>mg/kg de MS</i>)	54
2.5	Contaminants organiques et autres (en <i>mg/kg de MS</i>)	54
2.6	Contaminants minéraux et seuils de pollution (en <i>mg/kg de MS</i>)	55
2.7	Seuils de pollution des contaminants minéraux (St Laurent)(en <i>mg/kg de MS</i>)[88] ..	56
2.8	Contaminants minéraux et seuils de pollution (en <i>mg/kg de MS</i>)[87]	56
2.9	Contaminants minéraux et seuils de pollution (en <i>mg/kg de MS</i>)[89]	57
2.10	Principales fractions chimiques dans le ciment hydraulique ainsi que leur proportions respectives [93]	59
3.1	Valeurs du coefficient $K_{Bolomey}$ [43]	73
3.2	Valeurs du coefficient N [43]	74
3.3	Calcul de l'eau de gâchage [43]	74
3.4	Valeurs des coefficients K_{Abrams} et A [121][122]	76
3.5	Valeurs du coefficient b [123]	76
3.6	Valeurs du coefficient de desserrement a_{ij} [113][129]	80
3.7	Valeurs du coefficient de paroi a_{ij} [113][129]	81
3.8	Valeurs du coefficient de serrage K [113]	82
4.1	Valeurs du coefficient d'activité selon l'EN 206-1/CN	87
4.2	Caractérisation du degré de pouzzolanicité	91
5.1	Caractéristiques physiques complémentaires des matériaux	129
5.2	Éléments chimiques en présence (en %) sur SB et CP1	132
5.3	Composition de BOGUE du ciment (en %)	132
5.4	Détermination de la quantité d'eau nécessaire pour une hydratation complète du ciment CP1	132
5.5	Oxydes en présence dans le MK et le CP1(en %)	133
5.6	Contaminants minéraux et seuils de pollution (en <i>mg/kg de MS</i>) selon le ISDI, France	134
5.7	Contaminants organiques et autres (en <i>mg/kg de MS</i>) selon le ISDI, France	134
5.8	Résultats du test de consistance normalisée sur le sédiment	136
5.9	Résultats du test de consistance normalisée sur le ciment.	136
5.10	Résultats du test d'évapométrie	138
5.11	Descriptif des notations utilisées pour la calcination traditionnelle.	139
5.12	Distribution granulométrique détaillé des fractions initiales et traitées	142
5.13	Détermination de masse volumique des matériaux étudiés	143
5.14	Détermination de la surface spécifique BET	143
5.15	Oxydes en présence dans les matériaux (en %)	145
5.16	Comparaison de la variation de résistance pour les mortiers substitués à base de sédiments calcinés à 28 jours	149
5.17	Oxydes en présence dans les matériaux (en %)	150
5.18	Identification quantitative des minéraux argileux (en %).	151
5.19	Détermination des caractéristiques physiques des matériaux	155
5.20	Production de ciment et rejet de CO_2 dans le monde	158
5.21	Principaux postes de dépense dans le cadre d'un processus de valorisation des sédiments	159
5.22	Résultats du test de porosité mercure (substitution à 8% et 15%)	161
5.23	Résultats des essais de traitement à l'eau oxygénée	161
5.24	Taux de pertes au feu dans les matériaux selon différentes méthodes.	162
5.25	Taux de carbonates pour les matériaux étudiés	165
6.1	Évaluation de l'indice d'activité des différentes additions testées.	169

6.2	Évaluation de l'activité par la méthode physico-chimique	170
6.3	Consommation de CaO à travers le test FRATTINI après 14 jours	181
6.4	Quantification de l'hydratation par ATG à 28 jours (en %).....	182
6.5	Quantification de l'hydratation par ATG à 60 jours (en %).....	182
6.6	Températures des pics endothermiques et exothermiques des différents minéraux lors de la calcination d'un échantillon de mortier (Méthode LCPC N°58 [149])	183
6.7	Composition du MT et des mortiers substitués pour l'évaluation de la chaleur d'hydratation (NF EN 196-9 :2000) ; Masse en grammes	185
6.8	Composition du MT et des mortiers substitués (8% et 15 %) pour l'évaluation du temps de début de prise Vicat (NF EN 196-3) ; Masses en grammes	189
6.9	Temps (en minutes) de début de prise Vicat (NF EN 196-3) pour les différents matériaux utilisés	189
7.1	Composition des différentes séries de mortiers préparés à base du CP1 et du SC850T1	201
7.2	Composition des mortiers et résultats de la validation expérimentale	213
7.3	Comparaison des valeurs des paramètres des modèles proposés	216
8.1	Résultats du test de porosité mercure séries MSB	225
8.2	Résultats du test de porosité mercure séries MSC	225
8.3	Résultats du test de porosité mercure séries MSC	225
8.4	Résultats du test de porosité à l'eau des séries MSC	228
8.5	Coefficient de corrélation entre la porosité mercure et la résistance en compression des mortiers MSC	230
8.6	Résultats du test de gel-dégel sur les mortiers MSC	230
8.7	Contaminants minéraux et seuils de pollution (en mg/kg de MS) pour les matériaux SB, SC et SF	239
8.8	Teneur en chlorures, sulfates et fluorures (en mg/kg de MS)	239
8.9	Analyse des éléments chimiques dans le lixiviat ($L / S = 10$) des mortiers MSB, MSC et MSF à 28 jours (Valeurs en mg/kg de MS)	240
8.10	Teneur en chlorure, fluorure et sulfate des mortiers MSB, MSC et MSF à 28 jours (en mg/kg de MS)	240

LISTE DES ABRÉVIATIONS

χ ou k	Coefficient d'activité
R^2	Coefficient de détermination
ACI	American Concrete Institute
ASTM	American Standard for Testing Material
ATG	Analyse Thermo-Gravimétrique
C	Ciment
C-S-H	Silicates de Calcium Hydratés
CH	Portlandite ou Chaux éteinte ou Hydroxyde de Calcium
CP1	Ciment CEM I 52.5N
CP2	Ciment CEM I 42.5 R
DRX ou XRD	Diffraction aux Rayons X
E	Eau
E/C	Eau / Ciment
E/C	rapport Eau/Ciment
E/L	Eau / Liant
EDF	Électricité De France
FC	Filler Calcaire
FS	Fumée de Silice
FX	Fluorescence X
G	Granulats
H	Eau
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HB	Herschel Bulkley
IAM	Indice d'activité Mécanique
ISDD	Installations de Stockage de Déchets Dangereux
ISDND	Installations de Stockage de Déchets Non Dangereux
LOI	Loss Of Ignition ou Perte au feu
M.O	Matières Organiques
MEB ou SEM	Microscopie Électronique à Balayage
min	minutes

MK	MétaKaolin
MPa	Méga Pascals
MSB	Mortier à base de Sédiments Bruts
MSC	Mortiers à base de Sédiments Calcinés
MSF	Mortiers à base de Sédiments Flash
MT	Mortier Témoin
NF	Norme Française
p	Taux ou pourcentage de substitution du ciment par le sédiment ou une autre addition
PCB	Polychlorobiphényles
pH	potentiel Hydrogène
Rc	Résistance en compression
RMSE	Root Mean Square Error = erreur quadratique moyenne
S	Sable
SB	Sédiments Bruts
SC	Sédiments Calcinés
SF	Sédiments Flash
SN	Sable Naturel
SPI	Sous Produits Industriels
TBT	Tributylétain
TOC	Total Organic Carbon ou Carbone Organique Total

INTRODUCTION GÉNÉRALE



La problématique des sédiments de dragage s'inscrit dans le cadre d'une problématique plus large qui est celle de l'environnement. A l'aube du *XXI^{ème}* siècle, la problématique environnementale est désormais considérée comme étant d'ordre majeur (COP21, Paris, 2015). La 21^{ème} conférence de l'environnement tenue en 1992 au Brésil précédée par le célèbre rapport BRUNDTLAND intitulé « Our Common Future » en ont posé les principes officiellement fondateurs. Présentement, le besoin de trouver des solutions alternatives en vue de la préservation de l'environnement et des ressources est plus que nécessaire : il est d'ordre vital. Dans cette optique, la substitution des matériaux naturels par des matériaux valorisés se présente comme une solution du moins partielle vis-à-vis de ce défi socio-économique et environnemental. Désormais, la loi des **3R** "Reduce, Recycle, Reuse" (Réduire, Recycler, Réutiliser) [1][2](Fig. 1.2) semble prévaloir dans bon nombre de secteurs et la gestion durable des déchets est plus que jamais fortement encouragée, sinon exigée (Directive UE 2008/98/EU, Loi de transition énergétique (2015), etc)[3]. Ce principe constitue une articulation et une synergie entre les ressources actuelles et les potentielles ressources futures (Fig 1.2).

Un sédiment est constitué par la réunion de particules plus ou moins grosses ou de matières précipitées ayant, séparément subies un certain transport [4]. En France, environ 50 millions de m^3 de sédiments sont dragués annuellement, stockés, traités et/ou rélargués en mer [5]. Les sédiments, selon leur degré de pollution (teneur en métaux lourds, hydrocarbures : HAP, PCB, TBT, etc.), peuvent être considérés comme des déchets et posent alors le problème de leur devenir. Plusieurs filières de traitement et donc de valorisation sont aujourd'hui explorées. Parmi celles-ci, la valorisation en technique routière en tant que couche de base ou couche de forme [6][7], la fabrication de briques de construction [8], la mise en place de butes paysagères [9], ainsi que leur utilisation en tant que matériaux de substitution du ciment et/ou du sable dans le béton [10][11][12][13][14][15].

Force est de constater d'ailleurs leur utilisation dans certains pays dans des ouvrages importants : Port de Rotterdam, l'île des palmiers à Dubaï, théâtre national de Londres, ou encore l'île artificielle de Chek Lap Kok où est située l'aéroport de Hong Kong, etc [16]. Selon SAN NICOLAS [17], la production industrielle de ciment est particulièrement polluante (1 T Clinker \cong 1 T CO_2), coûteuse en énergie (8000 Joules / 1 T Clinker) et relativement chère (150 €/ 1 T Clinker) [18]. Pour MEYER [19], l'industrie cimentaire, quelque peu victime de son succès produit environ 7% des émissions de CO_2 dans le monde [20]. Dans le secteur du BTP, les besoins en granulats furent de 349 Millions de tonnes en France en 2014 dont 96 % sont d'origine naturelle [21][22]. Le chiffre d'affaire du secteur a atteint à la même période 3664 millions d'euros [21] et celui du béton prêt à l'emploi (BPE) s'établissait à 3770 millions d'euros [21]. La consommation cimentière en France s'est quant à elle élevée à près de 15,6 millions de tonnes en 2015. Ce qui représente une manne financière conséquente et un poids pour l'environnement [23].

Eu égard à ces enjeux économiques et écologiques, les sédiments sont potentiellement valorisables en tant que matériaux de construction. Ces derniers se sont d'ailleurs montrés efficaces en tant que produit de substitution dans le béton [24][10]. En effet, face à des ressources naturelles déclinantes et des réglementations environnementales de plus en plus contraignantes, l'utilisation de ces matériaux dans le secteur de la construction est une solution pertinente [25]. Par ailleurs, les solutions initialement envisagées quant au devenir des sédiments et qui le sont d'ailleurs toujours dans certains cas, sont le stockage ou le relargage en mer. Ces dernières sont régies entre autres par l'Arrêté du 09 Août 2006 fixant les valeurs de référence pour la mise en immersion et l'Arrêté du 28 Octobre 2010 relative à la mise en stockage de déchets inertes. Aussi, le recyclage et l'utilisation des sédiments comme ressource, prônés dans de plus en plus de projets européens (USAR, SETARMS, etc.), peuvent être considérés comme très appropriés dans une ambition commune de développement durable. Cependant, un certain nombre de verrous scientifiques méritent d'être levés. Parmi ceux-ci, la teneur éventuelle des sédiments en polluants minéraux tels que les métaux lourds (Plomb, Fer, Chrome, etc), les sels, les cyanures. Mais aussi ceux organiques comme les hydrocarbures, HAP, PCB, TBT, etc [26]. Notre étude visera exclusivement la formulation de mortiers. Il faudra en conséquence traiter de la problématique du dosage optimal en sédiments, celle en eau du fait notamment de la finesse du matériau ($D_{50} < 100\mu m$), mais aussi la durabilité des matrices cimentaires produites.

L'objectif de cette thèse porte donc sur un traitement des sédiments de dragage au sens large et leur valorisation dans les matrices cimentaires. La ligne scientifique adoptée est la suivante : Les sédiments sont adéquatement traités afin d'accroître leur efficacité en tant qu'addition minérale dans l'optique d'une amélioration des caractéristiques mécaniques des mortiers et/ou bétons. Les modifications physiques et chimiques eu égard au traitement seront appréciées et quantifiées (forme, texture, réactivité, etc). Puis, les multiples séries de matrices cimentaires formulées avec des taux divers de sédiments permettront d'établir des lois de formulation adaptées. Enfin, il sera question d'évaluer l'impact environnemental des matrices produites et les aspects liés à leur durabilité.

Ce rapport vise à établir une synthèse du travail scientifique et expérimental effectué dans le cadre de cette thèse. Tout d'abord il sera rappelé la problématique tantôt posée, les enjeux, ainsi que le contexte notamment législatif et normatif. Ensuite il sera décliné le cahier des charges fixant ainsi les objectifs. La *Partie 1* portera sur la synthèse bibliographique relative aux différents aspects scientifiques et techniques abordés ainsi que l'application des méthodes de traitement. Ensuite, il sera question dans la *Partie 2* de décrire la méthodologie scientifique employée (méthodes de caractérisation), et de présenter les matériaux utilisés et leur impact probable. Puis, la *Partie 3* se focalisera sur les résultats obtenus, leur discussion et la critique qui sied. Ainsi, sur la base des résistances mécaniques observées, des lois de formulation adaptées aux mortiers à base de sédiments seront proposées et la durabilité étudiée. Enfin, la conclusion mettra en valeur les résultats les plus forts de ce travail, les apports de la thèse et les perspectives, offrant ainsi une projection sur les pistes de recherche futures.

Première partie

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

CONTEXTUALISATION, OBJECTIFS ET MÉTHODOLOGIE

Sommaire

1.1	Enjeux et stratégies	23
1.1.1	Les enjeux environnementaux et sanitaires	24
1.1.2	Les enjeux règlementaires	25
1.1.3	Les enjeux socio-économiques	26
1.2	Objectifs et méthodologie	27
1.3	Visées de la thèse	27
1.4	Méthodologie	27
1.5	Matériaux	29
1.6	Le traitement des sédiments	29
1.7	Formulation	29
1.8	Caractérisation - Analyse et exploitation	30

Les sédiments sont issus des opérations de dragage des fonds marins, fluviaux, et des cours d'eau en général. Ces opérations de dragage sont nécessaires à la bonne circulation des flux d'hommes, de marchandises, etc. Il existe en France six ports autonomes dont les opérations de dragage génèrent annuellement 30% des 50 millions de m^3 de matériaux dragués au niveau national (voir Fig 1.1). Le dragage s'effectue également dans les voies navigables et cours d'eau longs de 525000 Km. Le tableau ci-après représente un énuméré non exhaustif des chiffres clés permettant d'avoir un visuel d'ensemble de la problématique au niveau européen.

Pays	Sédiments (Mm^3)		Totaux	
	Marins	Continentaux	Volumes (Mm^3)	Taux (%)
Belgique	5	9.2	14.2	7.2
Danemark	4.5	..	4.5	2.27
France	50	6	56	28.5
Allemagne	41	5	46	23.2
Irlande	0.8	..	0.8	0.4
Italie	4	..	4	2.0
Pays Bas	19	9	28	14.1
Portugal	4	..	4	2.0
Espagne	..	8.5	8.5	4.3
Suède	1.38	0.1	1.5	0.7
Grande Bretagne	30	0.7	30.7	15.5
Total	168.2	30.8	198.2	100
	84.9 %	15.1 %	100 %	

Tableau 1.1 – Volumes de sédiments dragués en Europe (CEDA¹, 2008)

La problématique des sédiments de dragage nécessite une analyse multi-échelle et complexe. Subséquemment à son ampleur, elle requiert la mise en place d'artifices techniques, une prise de conscience écologique, notamment par le respect des règlements en vigueur, mais également le volet socio-économique [27]. Notons qu'au sens de l'article L541-1-1 du Code de l'environnement, la valorisation des déchets est relative à l'ensemble des opérations visant l'utilisation de produits, matières, matériaux ou substances pour une application spécifique. Un certain nombre d'enjeux d'ordre divers existent. Ceci du fait notamment de l'impact économique, sanitaire et environnemental que peut susciter la gestion des sédiments de dragage. Il s'agit donc comme évoqué plus haut de trouver un accord socio-économique et environnemental efficient entre les ressources disponibles et les besoins actuels (Fig. 1.2).

1. CEntal Dredging Association

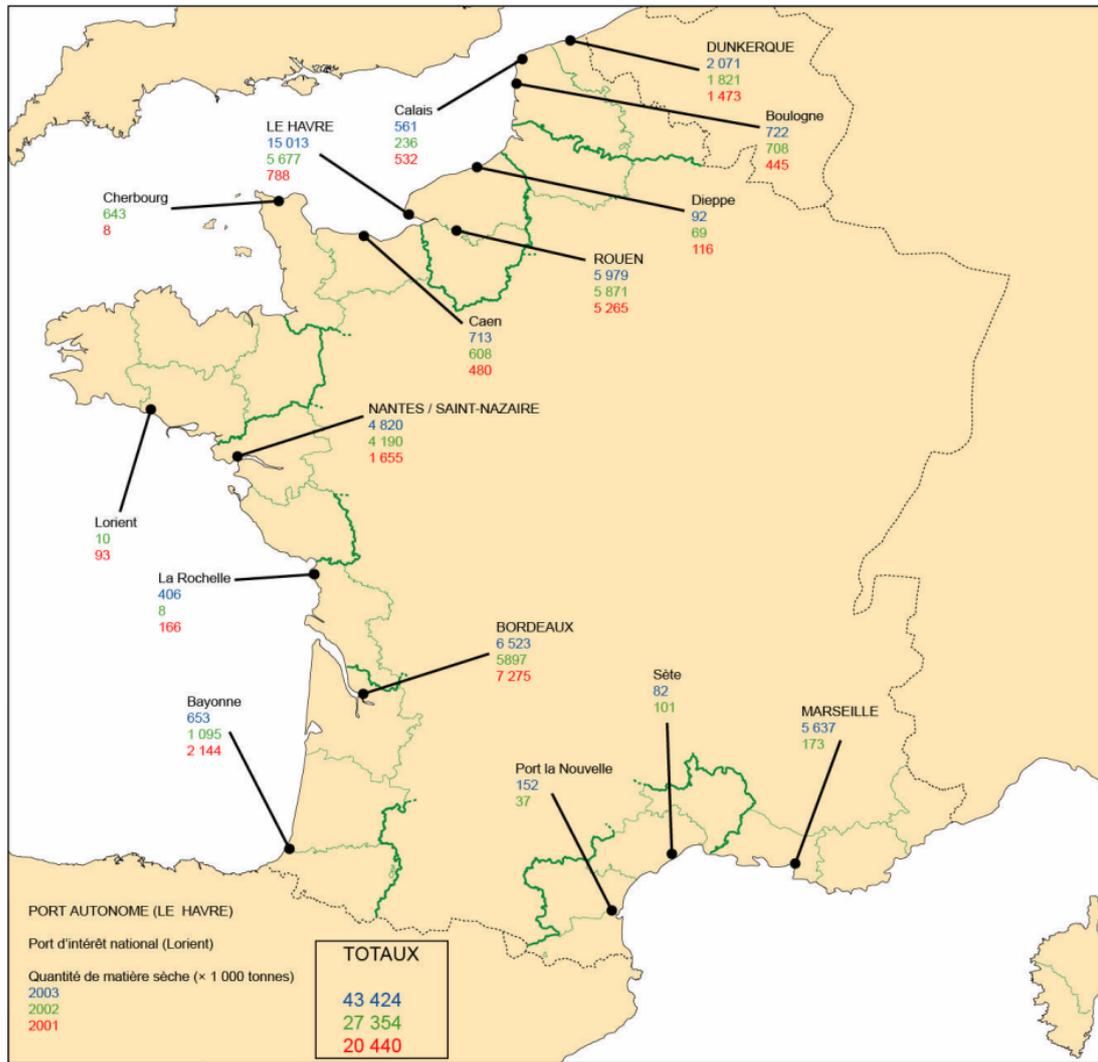


Figure 1.1 – Quantités de matériaux dragués dans les divers ports Français [28].

1.1 Enjeux et stratégies

Nos travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre de la chaire ECOSED (Economie circulaire des SEDiments). Ce projet vise à trouver des solutions innovantes et durables en vue de la valorisation des sédiments de dragage dans des filières du génie civil. Il s'agit en effet d'une volonté commune autour de laquelle s'agglomèrent plusieurs partenaires industriels (EQIOM, COLAS, EDF, NEO-ECO, ARF, Carrières du Boulonnais), régionaux et administratifs (GPMD : Grand Port Maritime de Dunkerque, la Région des Hauts de France, Lille Métropole), de recherche et institutionnels (École de Mines Douai, DREAL, VNF : Voies Navigables de France). Les sédiments marins ayant été utilisés dans le cadre de cette étude sont exclusivement issus du GPMD. Pour référence, ce port s'étend sur une superficie de 70 Km^2 . Il a reçu au 31 Décembre 2015 près de 6431 navires et ce fût le théâtre pour escale ou transit de marchandises pour un tonnage de plus de 46,59 millions [29]. Les opérations de dragage sur le port ont généré près de 3,5 millions de m^3 de matériaux en 2013. Il est pour cela le 3^{ème} port français et le 7^{ème} au niveau Nord européen. Ces éléments permettent

en partie de justifier de l'importance des enjeux qui sont à échelle régional et national et aussi d'ordre environnementaux, sanitaires, règlementaires, et socio-économiques.

Par ailleurs, l'utilisation des sédiments comme matière première secondaire dans des matrices cimentaires nécessite un certain nombre de préalables scientifiques et techniques. Des auteurs ont déjà largement mené des études de caractérisation du produit. Pour d'autres, il s'agissait d'étudier le traitement de ces derniers [30][31] ainsi que la durabilité [32]. Pour nous, il s'agira d'aller plus loin dans la caractérisation physico-chimique, le traitement efficient et la valorisation en tant qu'addition minérale. On déterminera initialement plusieurs filières de traitement. Ensuite, il s'agira d'étudier le comportement mécanique des mortiers à base de sédiments en vue d'établir des lois de formulation adaptées ainsi qu'une étude de la durabilité.

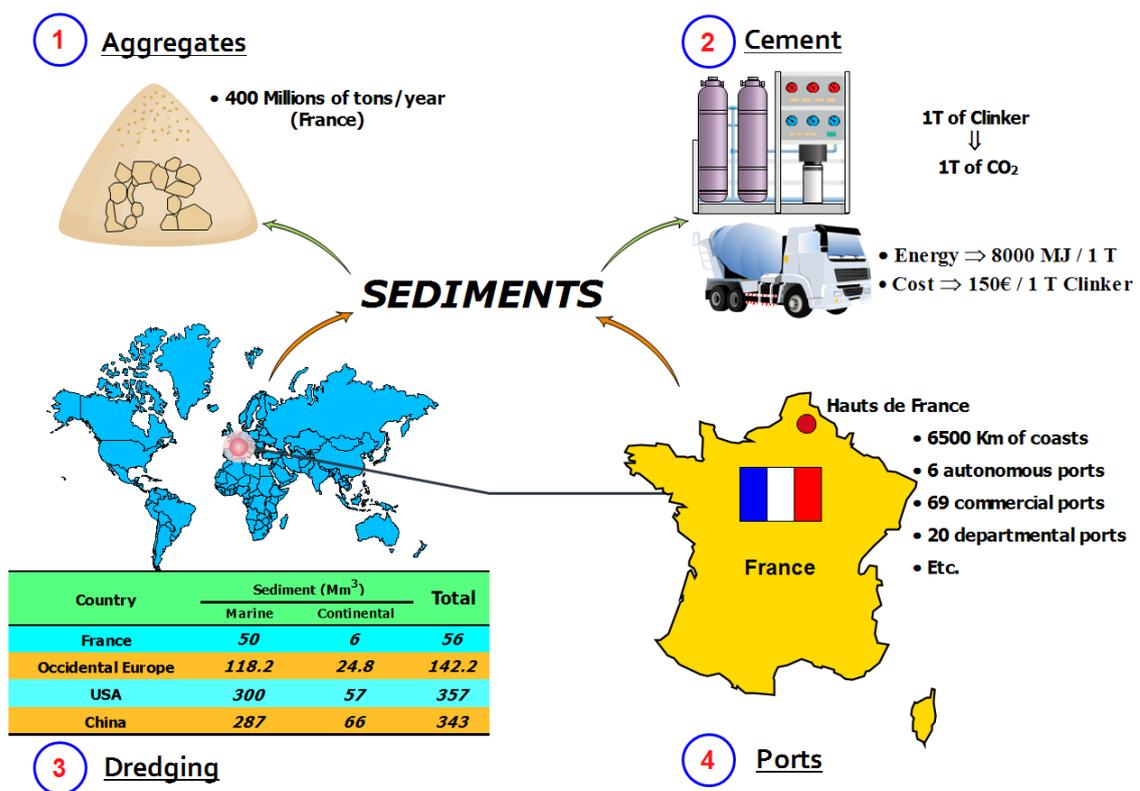


Figure 1.2 – Schématisation des interactions dans le cadre du principe 3R [33].

1.1.1 Les enjeux environnementaux et sanitaires

Les sédiments issus des opérations de dragage sont des matériaux pouvant être considérés comme inertes, non dangereux ou dangereux selon leur degré pollution ou encore leur toxicité. Du fait d'une prise de conscience collective vis-à-vis de l'environnement, une réglementation a progressivement vu le jour. De prime abord, les sédiments, quel que soit leur degré de pollution sont considérés à priori comme étant des déchets relativement au décret n° 2002-540 du 18 avril 2002. Les axes évoqués ci-dessous justifient de la pertinence

1. 3R = "Reduce, Recycle, Reuse"

d'utiliser les sédiments en tant que matière première secondaire en vue de préserver l'environnement et les ressources naturelles : poids environnemental des matériaux du génie civil, origine naturelle des sédiments (fonds des cours d'eau), etc. Cependant, l'ouverture de nouvelles carrières en Europe est désormais soumise à une réglementation très sévère notamment à travers l'article R515 du code de l'environnement plaçant une très forte catégorie de carrières sous la rubrique installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE). Les sédiments immergés peuvent par ailleurs engendrer de nombreux problèmes éco-toxicologiques.

Relativement à leur degré de pollution, les sédiments peuvent favoriser un dysfonctionnement des équilibres aquatiques très souvent fragiles. Il est d'ailleurs non moins pertinent de rappeler que selon le CEREMA, environ 91% des volumes de sédiments dragués sont immergés en mer, donc un poids non négligeable pour l'environnement.

Enfin il est utile de rappeler le grenelle de l'environnement et de la mer relevant d'une politique synchronisée et cohérente de mise en place d'engagements visant la protection de l'environnement et le renfort de la biodiversité. Parmi les engagements préconisés lors de ce projet national, il y'a la mise en place d'un cadre stratégique de protection de milieux marins, conformément à l'article L 219-6 du code de l'environnement. Il y a également la rédaction de guides et de bases de suivi contribuant à la bonne gestion des sédiments en terre comme en mer (GEODE, guides MEEDDM, SEDIMATERIAUX, etc).

1.1.2 Les enjeux réglementaires

De par leurs fonctions régaliennes, l'État et les autorités régionales sont responsables des opérations de dragage et la gestion des sédiments. En conséquence, dans un cadre législatif national et européen, un certain nombre de règles de bonne gestion ont été mises en place. Les réglementations suivantes méritent d'être rappelées à cet effet :

- La convention **OsPar (1992)** : Elle vise à fixer des lignes directrices de protection de la mer sur la partie nord atlantique.
- La convention de **Barcelone (de 1976 amendée en 1995)** : donne les lignes directrices de protection en zone méditerranée à travers l'application des principes de précaution, pollueur-payeur, études d'impact, coopération inter-états, etc.
- Le Protocole de **Londres (1996)** : est une version actualisée de la convention dite de Londres et vise la prévention de la pollution marine.

Il existe aussi un certain nombre de mesures au niveau communautaire comme national. Ces dernières ont toutes pour objectif, une volonté du législateur de préserver l'environnement par la mise en place de mesures de protection et de prévention. Elles régissent donc les opérations de dragage et d'immersion selon le principe commun d'interdiction d'éléments impactant négativement l'équilibre écologique marin. On peut citer parmi celles-ci :

- ▀ La directive cadre sur les déchets 2008/98/CE du 19 novembre 2008
- ▀ La directive cadre stratégie pour le milieu marin 2008/56/CE du 17 juin 2008 ;
- ▀ La directive cadre sur l'eau 2000/60/CE du 23 octobre 2000
- ▀ Les articles L. 214-1 à 6 du Code de l'environnement
- ▀ La circulaire n° 2000-62 du 14 juin 2000
- ▀ L'arrêté du 9 août 2006 modifié ;
- ▀ Le protocole H14 du 1^{er} Octobre 2009 [34]
- ▀ L'arrêté du 28 Octobre 2010
- ▀ L'arrêté du 12 Mars 2012 fixant les seuils de stockage de déchets non dangereux
- ▀ L'arrêté 10 Octobre 2012 fixant les seuils de stockage des déchets dangereux.

1.1.3 Les enjeux socio-économiques

Les sédiments valorisés sont susceptibles d'être utilisés comme matériau granulaire pour des filières du génie civil. Ce qui ne sera donc pas sans conséquence socio-économique à travers le développement de filières éco-industrielles à fort potentiel. Selon ALZIEU [35], il existe plusieurs types de dragage : le dragage hydraulique, le dragage mécanique, rotodévasage, etc. Le dragage d'entretien est une opération de dragage nécessaire au bon fonctionnement des ports. Le processus de sédimentation entraîne une phase d'envasement rendant les voies navigables moins profondes. Ce qui peut potentiellement pénaliser l'activité maritime et fluvial ; et également peser comme une menace publique d'ordre sanitaire (inondations, crues, etc). Du fait des restrictions sur les opérations de relargage ou de stockage, des filières de traitement des sédiments sont aujourd'hui au stade de recherche ou d'exploitation. RAMAROSON [31] a cité les méthodes suivantes : la désorption, la pyrolyse, l'incinération, etc. On a aussi le cyclonage, la biolixiviation, la phosphatation-calcination, etc [30]. Ces filières peuvent représenter un poids économique conséquent. Il faut aussi noter les différentes filières de valorisation des sédiments à savoir : les applications en technique routière [36][37], ils ont également été utilisés pour la réalisation de briques [38], aussi dans la formulation de bétons et mortiers [39]. Dans ces filières le sédiment sert en tant que substituant partiel du ciment et/ou du sable et apparaît donc jouer un rôle important du point de vue économique. On peut également citer à titre d'exemple, des outils d'optimisation tel que le logiciel d'optimisation opérationnel développé dans le cadre d'un projet inter-européen dénommé PRISMA [40]. Ce dernier regroupant plusieurs acteurs, vise dans le cadre de la valorisation des sédiments, la mise en place d'outils de gestion et d'optimisation économique : du dragage à la valorisation effective.

1.2 Objectifs et méthodologie

La finalité des sédiments de dragage, considérés dans bon nombre de règlements comme déchets est une problématique majeure. Problématique tant environnementale (pollution), économique (saturation des voies navigables) mais aussi sécuritaire (crues). Parmi les pistes explorées, il y a celle de la valorisation des sédiments de dragage dans les filières de la construction. Notre étude portera donc sur une caractérisation mécanique et environnementale des matrices cimentaires à base de sédiments. Ce qui d'ailleurs est une sorte de propédeutique car l'aspect mécanique, tel que nous le concevons, a très peu été abordé par de précédents auteurs.

Dans l'optique d'aboutir à l'objectif escompté, la démarche scientifique adoptée sera basée sur les trois volets suivants : Une phase théorique, un volet expérimental et une consolidation par validation.

1.3 Visées de la thèse

L'objectif global de nos travaux est le traitement et la valorisation des sédiments de dragage en tant que matière première secondaire dans les matériaux cimentaires. Dans l'idée d'atteindre efficacement cette visée, il sera nécessaire de prendre en considérations de multiples paramètres. Ces paramètres sont notamment : les caractéristiques physico-chimiques initiales du sédiment, la mise en place de procédés de traitement adaptés, la valorisation efficace des sédiments dans les matériaux cimentaires notamment par la quantification de l'activité (pouzzolanité), la résistance mécanique des mortiers produits, et enfin la prise en compte du volet environnemental et de la durabilité.

1.4 Méthodologie

La méthodologie de travail adoptée est décrite sur le schéma ci-dessous (Fig1.3). Celle-ci est articulée sur trois axes : Matériaux, Formulation et Caractérisation.

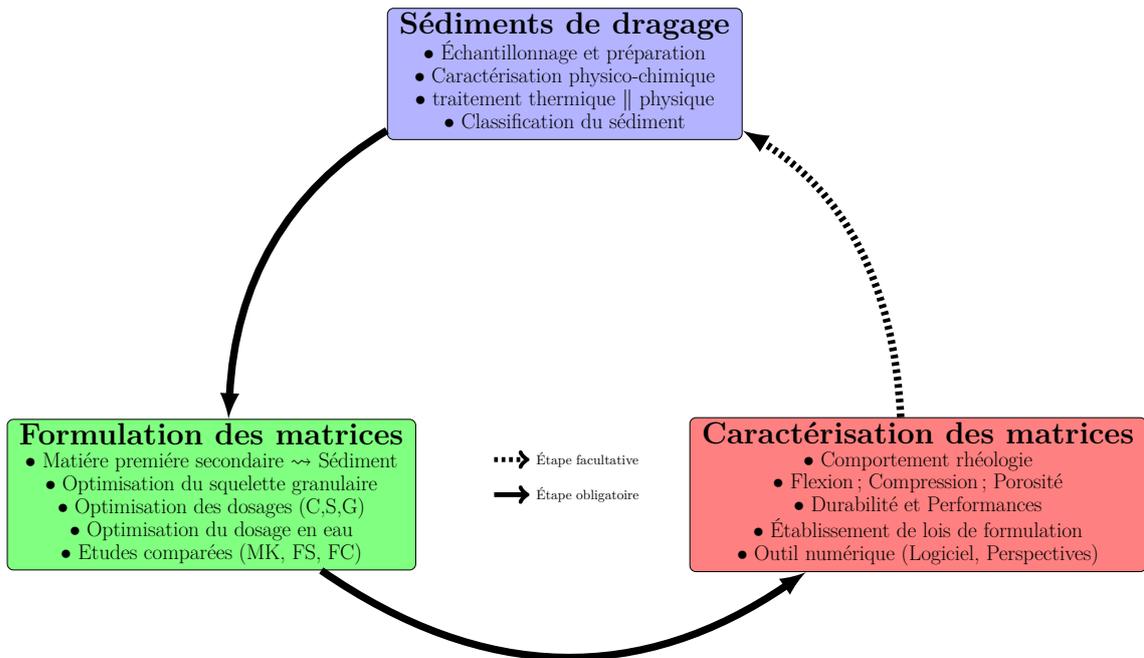


Figure 1.3 – Schéma méthodologique de travail adopté.

C=ciment ; S=sable ; G=granulats ; MK=métakaolins ; FS=fumées de silice ; FC=fillers calcaire

La caractérisation des matériaux en général et des sédiments en particulier se fait selon la démarche méthodologique détaillée à la Figure 1.4. Celle-ci permet de déterminer les caractéristiques principales des matériaux afin de mieux cerner leur probable impact lors de leur utilisation en tant qu'additions dans des matrices cimentaires.

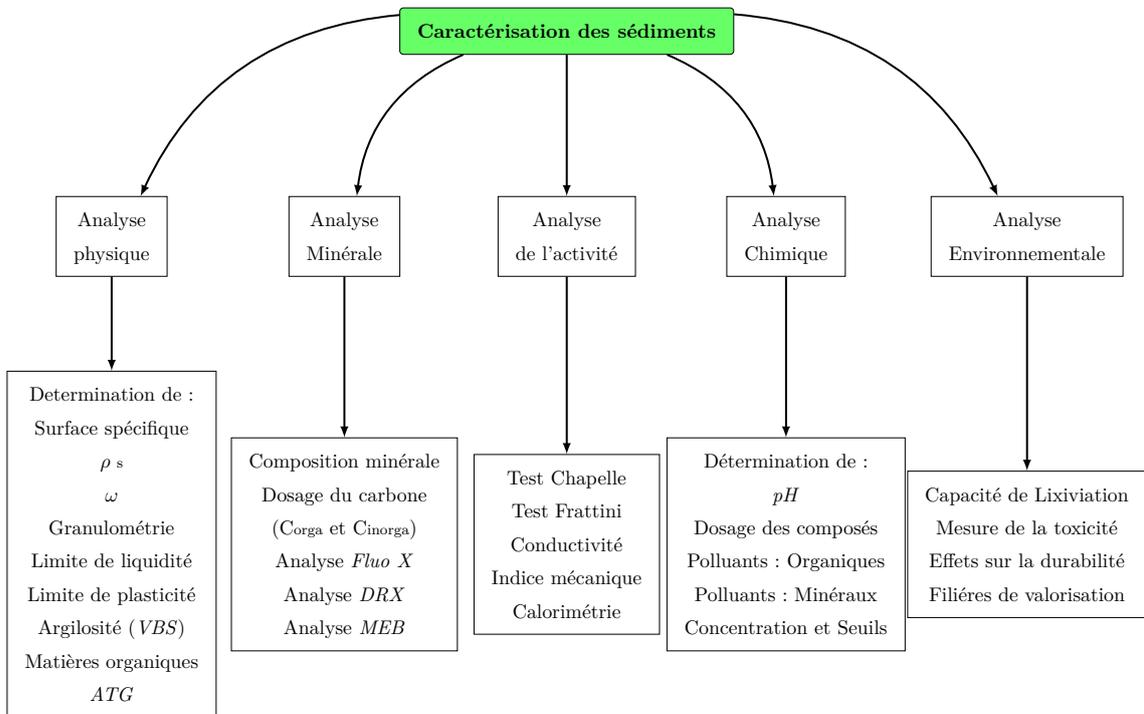


Figure 1.4 – Schéma méthodologique (non exhaustif) de caractérisation des sédiments.

1.5 Matériaux

La valorisation des sous-produits industriels est au cœur des thématiques de recherche au Département Génie Civil et Environnemental de l'IMT Lille Douai (*Ex* École des Mines de Douai). Nos études de recherche ont été exclusivement orientées vers la valorisation des sédiments de dragage dans la confection de mortiers et/ou bétons. La conception d'un béton induit nécessairement des granulats de taille et de morphologie divers. En ce qui concerne la composition granulaire, on aura alors les sédiments, le sable et accessoirement des additions minérales telles que les fillers calcaires, les fumées de silice, les metakaolins, du quartz broyé, etc. Les sédiments de dragage utilisés sont alors soumis ou non à un traitement en amont. Dans la présente étude, un sable normalisé de référence CEN, de nature siliceuse, à grains arrondis et dont le diamètre du plus gros granulat est inférieur à 2 mm ($D_{max} = 2$ mm) a été utilisé. Sa teneur en silice est d'au moins 98%. Pour des raisons d'adéquation ainsi que ses caractéristiques "standard", nous choisissons de travailler avec un ciment CEM I 52.5N (EQIOM usine d'Obourg) puisqu'utilisable pour tous types de mortiers ou bétons avec des résistances élevées à moyen et court termes. Ce ciment est à 95% de teneur en clinker et un temps de début de prise inférieur à 4h. Aussi sa chaleur d'hydratation moyennement élevée et sa faible demande en eau (30%) convient du fait que la présence des sédiments pourra générer une chaleur et une demande en eau supplémentaires [4.2.4](#).

1.6 Le traitement des sédiments

Les sédiments utilisés dans les matrices cimentaires sont soit à l'état brut, soit traités. Les traitements envisagés sont la voie physique par optimisation des processus de broyage et de séparation. Mais aussi thermique par l'exposition du produit à des températures élevées ($\geq 600^{\circ}C$). Ces traitements visent à améliorer des caractéristiques physico-chimiques à l'instar de la demande en eau, l'aptitude à réagir en présence de chaux (caractère pouzzolanique), l'élimination de la fraction organique ou encore les divers polluants en présence.

1.7 Formulation

L'objectif de ces travaux de thèse porte sur la formulation de mortiers à base de matériaux valorisés. Dès l'instant où les sédiments sont des matériaux fins, hauts demandeurs d'eau, la mise en place préalable d'une campagne d'essais visant à déterminer la demande en eau s'avère nécessaire. Ces essais seront l'essai de pâte homogène ou pâte lisse introduit par SEDRAN [\[41\]](#) ou encore l'essai de pâte normale [\[42\]](#), ou par évapométrie. Ces méthodes permettent de déterminer les caractéristiques à l'état frais ainsi que la

quantité d'eau optimale pour laquelle la consistance du mélange sera jugée correcte. Visant à formuler des matériaux composites et poreux tels que le béton, il nous a semblé pertinent de nous intéresser aux grandes théories de la compacité des matériaux granulaires. Ces théories visent la détermination des proportions optimales des différents constituants. On pourra in fine former un squelette granulaire le plus compact possible par optimisation de la courbe granulométrique et ainsi optimiser les paramètres importants (compacité, résistance, durabilité, etc.). Je citerais à titre d'exemple la méthode de FERET (1897), la méthode d'ABRAMS (1920), la méthode de BOLOMEY (1925) [43][44][45], la méthode de DREUX-GORISSE [46], etc. Selon le cas, on fera varier certains paramètres prépondérants tels que le rapport Eau/Liant (E/L), le taux de substitution (p(%)), le temps de maturation, etc. Mais aussi la nature du sédiment utilisé ainsi que le type de ciment seront des paramètres pris en ligne de compte. Ceci permettra de dégager des lois de formulation objectives, adaptées aux matrices cimentaires à base de sédiments comme addition minérale. La prise en compte de l'influence de l'addition sur la matrice se fait par la considération de paramètres influents tels que la morphologie, la finesse, la composition, etc (Fig 1.5).

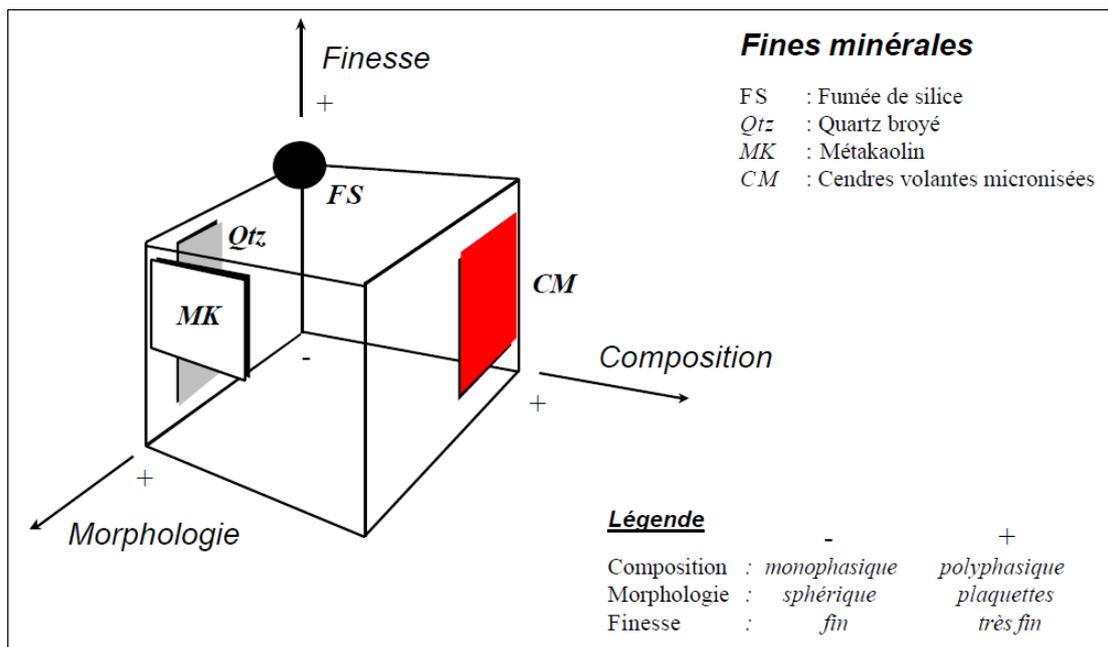


Figure 1.5 – Critères importants lors du choix d'une addition minérale [47].

1.8 Caractérisation - Analyse et exploitation

Il sera utilisé dans le cadre ces travaux, des méthodes de quantification du caractère pouzzolanique des sédiments. Ces méthodes seront basées sur des analyses physico-chimiques. On peut citer la méthode de mesure de la conductivité électrique (LUXAN et al.) [48][49][50], l'essai CHAPELLE [51][52][53], la méthode chimique du test de FRATTINI

relative à la *NF EN196-5 :(2013)* [54][55][56] , ou encore la méthode de détermination de l'indice d'activité mécanique modifiée [43].

Les éprouvettes préparées subissent dans le cadre de nos études, une batterie d'essais pour une caractérisation mécanique consistante. Ces essais concernent des mesures de résistance, de détermination des caractéristiques physiques (module, porosité, etc). Ce qui permettra de déduire à l'issue d'une étude comportementale, des lois de formulation générales et adaptées.

Il a été également abordé les aspects liés à la durabilité. Une série de tests visant à évaluer et les performances et la durabilité des matériaux ont été donc appliqués. On peut citer à titre d'exemple des essais alcali-granulats, la diffusion des ions chlorures, des tests de gel-dégel, etc.

Page laissée intentionnellement vierge.

LES SÉDIMENTS DE DRAGAGE ET LES MATRICES CIMENTAIRES

Sommaire

2.1	Les sédiments de dragage	34
2.1.1	Définition	34
2.1.2	Origine	34
2.1.3	Composition générale	35
2.1.4	Composition granulométrique	36
2.1.5	La Fraction fine – Fraction argileuse	36
2.1.6	Eau	38
2.1.7	Les polluants	39
2.1.8	Les polluants minéraux	39
2.1.9	Polluants organiques	40
2.1.10	Matières organiques	41
2.2	Le Prétraitement et le Traitement	43
2.2.1	Le Pré-traitement	43
2.2.2	Le Traitement	44
2.2.3	Traitement thermique par calcination "DIRECTE"	44
2.2.4	Traitement calcination FLASH	47
2.2.5	Le frittage	50
2.2.6	Les méthodes chimiques	51
2.3	Réglementation relative aux sédiments	52
2.3.1	Réglementation au niveau international	53
2.3.2	Réglementation au niveau national	53
2.3.3	Réglementation Allemande	55
2.3.4	Réglementation Canadienne	55
2.3.5	Réglementation aux USA	56
2.3.6	Projets de valorisation des sédiments : Une ambition mondiale ..	57
2.4	Les matériaux cimentaires	58
2.5	Le Ciment et sa fabrication	58
2.6	Hydratation du ciment	59
2.6.1	Les silicates de calcium hydratés \rightsquigarrow C-S-H	60
2.6.2	La portlandite $Ca(OH)_2$	62
2.7	La porosité dans les matrices cimentaires	64
2.8	L'interface matrice-granulat	66

2.1 Les sédiments de dragage

2.1.1 Définition

Les sédiments sont désignés communément sous le nom générique de vases² relatifs aux matériaux fins. Les sédiments sont souvent de nature argilo-calcaire avec des fortes teneurs en éléments organiques et en eau, ce qui leur vaut parfois l'appellation révolue de boues. Selon BOUTIN [57], les sédiments peuvent être définis comme correspondant à des particules fines minérales avec quelques petits éléments de roche auxquels sont mélangés des débris d'origine végétale ou animale. On verra plus loin que ni cette nature fine ni l'éventuelle cimentation naturelle entre les particules ne seront pas sans conséquences, une fois employée dans des matrices cimentaires.

Pour BEAUCHAMP [58], les sédiments peuvent être définis comme étant des matériaux fins issus de l'usure des continents. Ces actions d'usure sont d'ailleurs de nature physique (fragmentation) ou chimique (lessivage) suivi d'un transport et d'un dépôt assuré par un fluide vecteur. Enfin l'encyclopédie universelle qualifie les sédiments comme étant les produits de phénomènes sédimentaires relatifs à des "*phénomènes actuels*" à la surface des continents, au fond des mers.

2.1.2 Origine

Les sédiments peuvent être de caractéristiques divers selon leur nature, morphologie et leur origine, mais sont en tout état de cause, issus de phénomènes de dépôt. Dans le jargon géologique, on distingue les sédiments d'origine endogène ou exogène selon SCHNEIDER [59]. Par endogène, il faut comprendre des sédiments dont l'origine est interne au milieu. Ce sont généralement des débris d'animaux ou de végétaux (débris de macrophytes). Cependant, l'origine exogène est le produit d'un apport externe au milieu immédiatement voisin. Pour cela, un écoulement d'un fluide (eau ou air)(Fig. 2.1), assure le transport de matières d'origine naturelle (érosion des sols, décomposition de la matière végétale), ou anthropique (apport de matières, rejets industriels, etc.). Une autre description proposée par BEAUCHAMP [58] donne une définition selon l'origine physique ou chimique. Il distingue ainsi :

- Les roches sédimentaires détritiques provenant de la destruction de roches, ou d'organismes : cailloutis, sables, grès ;
- Les roches sédimentaires chimiques issues de la précipitation des corps dissous dans l'eau : sel gemme, potasse (roche saline à base de K_2CO_3), tufs calcaires, silex ;
- Les roches sédimentaires biochimiques provenant de l'activité synthétique des organismes : charbons, tuf calcaire continental (roche calcaire continentale).

2. nom d'origine néerlandaise

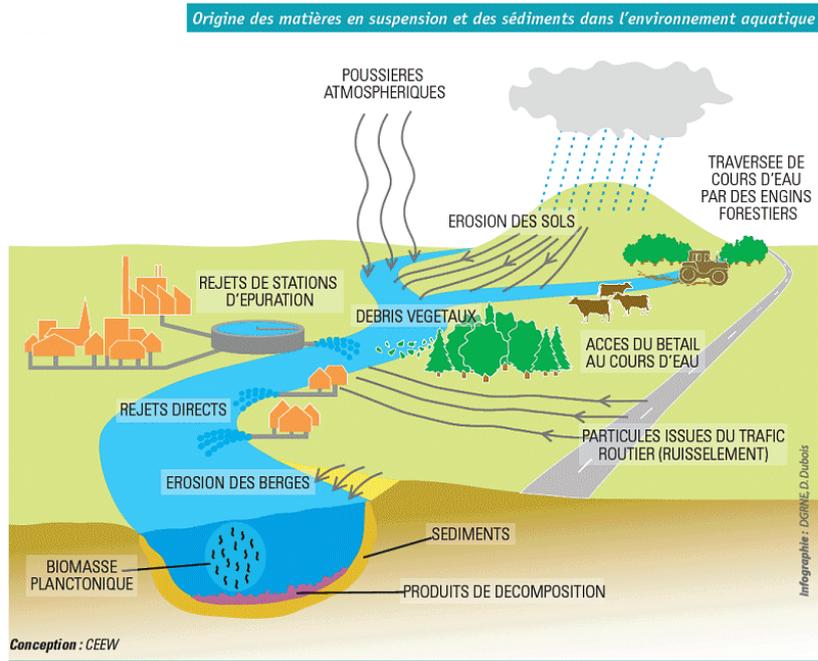


Figure 2.1 – Origine des sédiments marins ou fluviaux [60].

2.1.3 Composition générale

Pour SCHNEIDER [59], un sédiment se caractérise essentiellement par :

- ◆ sa granulométrie ;
- ◆ sa composition minérale ;
- ◆ sa teneur en eau, en matières organiques et en éléments divers (métaux lourds, polluants et micropolluants organiques).

Les fractions les plus petites dans les sédiments sont responsables de bons nombre de propriétés. Ces fractions appelées "fines" sont communément admises comme correspondant à la phase inférieure à $63 \mu m$.

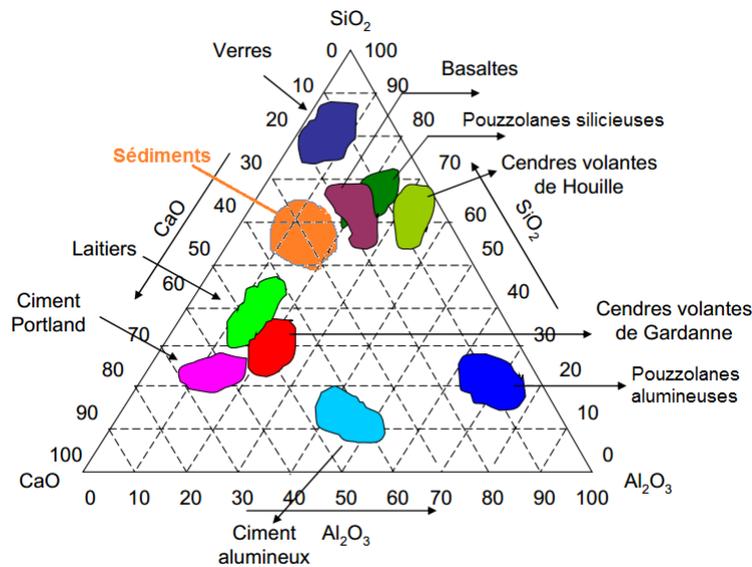


Figure 2.2 – Classification des sédiments dans le diagramme de Keil-Rankine.

Il est intéressant de recourir à un diagramme dit diagramme ternaire des sols fins (Fig 2.2) pour apprécier certaines caractéristiques. Celles-ci portent sur les caractéristiques suivantes [61](Fig. 2.3).

- ❖ Matrice minérale (quartz, feldspaths ou carbonates) ;
- ❖ Argiles, fraction inférieure à $2\mu\text{m}$ (kaolinite, montmorillonite, illite ou smectite) ;
- ❖ Fraction organique (débris végétaux, micro-organismes, humine, acides fulviques et humiques) ;
- ❖ Relative forte teneur en eau, présence de polluants organiques et minéraux.

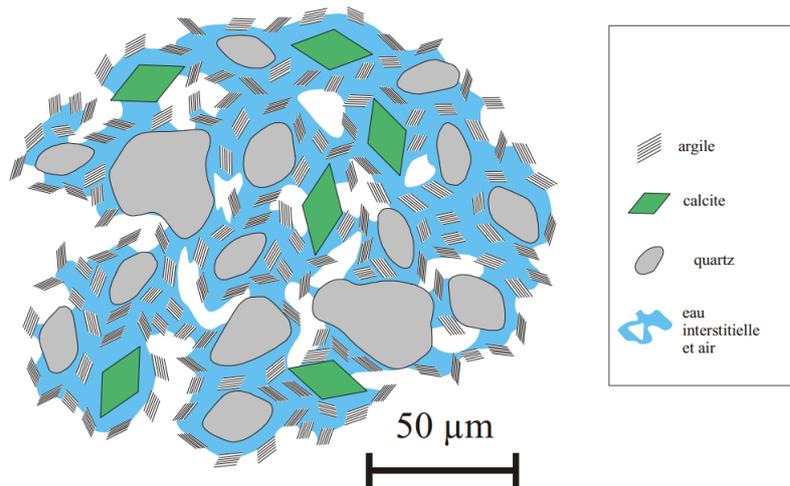


Figure 2.3 – Structure des sols limoneux argileux [62].

2.1.4 Composition granulométrique

Les sédiments bruts étudiés sont composés de particules minérales de diamètre $D_{max} < 300 \mu\text{m}$. DUBOIS [6] et TRANH [37] ont déjà établi que les sédiments issus du GPMD sont essentiellement argilo-limoneux voir sableux par endroit. La granulométrie joue un rôle majeur dans la capacité de fixation de contaminants ainsi que l'aptitude au traitement. GOSSELIN et al. [63] a déjà mené une étude granulométrique des sédiments de Hambourg et de Montréal. Il a été montré que la contamination de la fraction grossière était quasi nulle, tandis que la fraction fine ($\leq 45 \mu\text{m}$) elle, cumulait plus de 70% des contaminants. Ce point sera discuté plus amplement dans ce qui suit.

2.1.5 La Fraction fine – Fraction argileuse

Pour ce qui de la fraction argileuse, elle est souvent le lieu de multiples phénomènes physico-chimiques. Du fait de leur structure en feuillets, les argiles possèdent la capacité de fixer de l'eau ou des microparticules. En plus, les argiles sont constituées de molécules de silicates de calcium hydratés (Fig 2.4) à morphologie phylliteuse (en feuillets : kaolinite, illite, smectite, chlorite, etc) ou fibreuse (sépiolite, attapulgite, paligorskite, etc). Pour le premier groupe, la structure se présentant sous forme de feuillets (Fig. 2.4)

composés de deux unités de base : le tétraèdre de silice et l’octaèdre d’alumine [64][65]. Chaque unité de base (particule) est le plus petit empilement typique de feuillets qu’on peut isoler en laboratoire. Elle est constituée de la superposition d’un nombre variable de ces feuillets, leur nombre étant fonction des forces d’interaction. Cette propriété, dénommée hygrophyllie, est à l’origine de la captation massive d’eau des argiles, avec parfois un phénomène de gonflement relativement important. C’est pourquoi d’ailleurs nous avons au début de nos études, mené une série de tests évaluant la demande en eau de sédiments. Les argiles peuvent également être caractérisées par des propriétés thixotropiques. C’est à dire leur capacité de déstructuration voire de liquéfaction sous contrainte mécanique. Du fait de leur finesse et de leur électronégativité, des échanges de charges peuvent avoir lieu notamment en présence d’ions de métaux lourds. Il survient alors une substitution isomorphique des cations Al^{3+} et Si^{4+} qui sont remplacés par des ions de valence inférieure [64][65]. C’est donc par un phénomène d’adsorption que les sédiments sont capables de capter, de retenir et d’accumuler des contaminants qui serviront à compenser partiellement le défaut de charges. Outre les propriétés physico-chimiques du matériau, la capacité d’échange cationique est d’autant plus importante que le cation est petit [30].

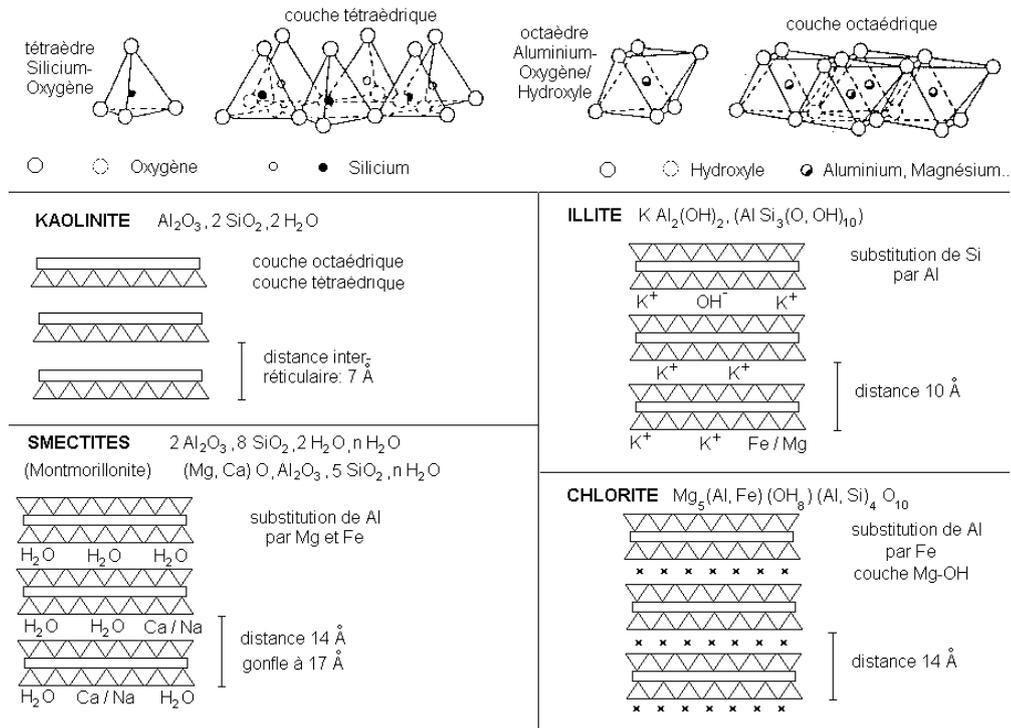


Figure 2.4 – Les différentes structures des minéraux argileux [58].

Enfin, une des propriétés importantes des argiles est leur capacité à développer des propriétés pouzzolaniques. C’est à dire leur capacité à réagir afin de former des hydrates en présence de chaux $Ca(OH)_2$ ou CaO . Pour cela, un traitement thermique peut être souvent nécessaire [66]. SAN NICOLAS [17] a déjà travaillé sur des Kaolins³, qui après traitement

3. appelée « argile blanche », les Kaolins furent découverts dans la région du Kao Ling en chine d’où leur nom

thermique adéquat ont développés des aptitudes pouzzolaniques similaires au ciment hydraulique, voir meilleures. Certains sédiments fins possédant des argiles faiblement cristallisées peuvent présenter une activité pouzzolanique relativement importante [18]. Il existe aussi d'autres méthodes expérimentales que nous expliciterons dans la section 4.1. Dans le cadre de leur utilisation dans des matrices cimentaires, les travaux de LE ROUX et UNIKOWSKI [64][65] avaient tantôt établi les quatre propriétés suivantes :

- ① **Absorption d'eau** : du fait de la structure en feuillets ;
- ② **Effet d'écran** : Des grains de particules argileuses aux interfaces matrice – granulat peuvent empêcher les liaisons ;
- ③ **Effet pouzzolanique** : Développement d'hydrates en présence de chaux ;
- ④ **Action sur la compacité** : Optimisation de la compacité granulaire.

2.1.6 Eau

Les sédiments sont des matériaux fortement caractérisés par leur relative forte teneur en eau. Celle-ci existe sous différentes formes à l'intérieur des matériaux. La teneur en eau calculée sur la base de la masse sèche est donnée par la formule ci-après :

$$\omega = M_w/M_s \quad (2.1)$$

M_w = Masse d'eau en présence.

M_s = Masse de la fraction solide.

Selon son degré de liaison avec le matériau, l'eau est disponible à différents niveaux dans cette dernière. Il convient de distinguer communément quatre catégories :

- ① **L'eau libre** est l'eau remplissant les macroporosités du sol. Elle est libre de s'infiltrer et de percoler sous l'action de la pesanteur. Elle peut être éliminée par une simple décantation.
- ② **L'eau capillaire** est présente dans les microporosités du milieu. Les forces intercapillaires de l'ordre de $\approx 12 \text{ atm}$ indisposent cette eau à la gravitation par la loi de Jurin⁴. Cependant elle est accessible par évaporation ou par succion. L'épaisseur de la frange capillaire varie en raison inverse de la granulométrie.
- ③ **L'eau liée** est fixée à la surface des grains des sols par des forces intermoléculaires. Elle comprend deux catégories :
 - * **L'eau "hygroscopique"** ou aussi "**eau adsorbée**", adhérant directement au grain et ne pouvant être extraite que par dessiccation ou un vide poussé.
 - * **L'eau dite "pelliculaire"** adhérant à l'eau hygroscopique (voir Fig.2.5). Par ailleurs l'eau liée ne peut se déplacer sous l'effet de la gravité et ne transmet pas les pressions hydrostatiques.

4. Énoncée par James Jurin, médecin anglais, cette loi exprime les phénomènes de capillarité à la surface d'un liquide, aux interfaces liquide-paroi solide

- ④ *L'eau de constitution* ou *eau chimiquement liée* entre dans la composition chimique du matériau. Elle n'est accessible que par des procédés thermiques poussés.

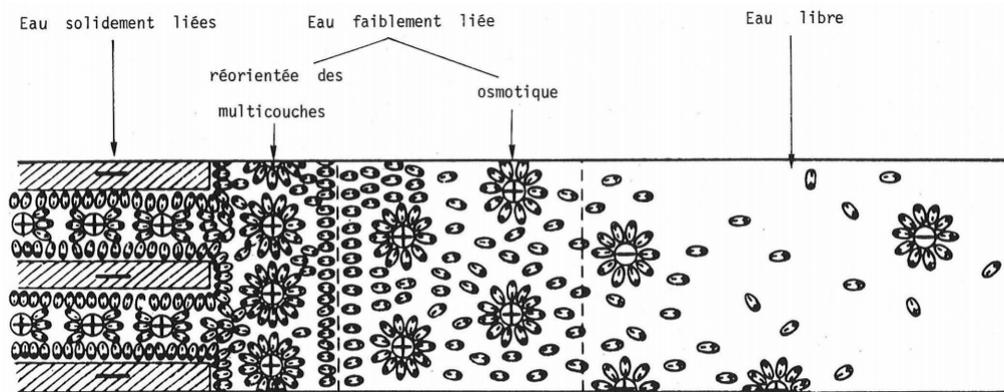


Figure 2.5 – Les catégories d'eau dans le sol [65].

2.1.7 Les polluants

2.1.8 Les polluants minéraux

Dès l'émergence de filières de valorisation des matériaux tels que les sédiments, s'est posée la problématique des contaminants en présence. A fortiori, du fait de leur nature fine, de la présence de matières organiques, de l'activité microbiologique, les sédiments ont tendance à emmagasiner des substances dont certaines présentent un caractère toxique prononcé : métaux lourds, hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP), les organochlorés (PCB), les organostanniques (TBT), pesticides et biocides divers [35]. Pour MAC FARLANE [67], l'origine de cette pollution est entre autre les retombées d'activité industrielles, pollution atmosphérique, ordures ménagères, etc.

Les principales propriétés physico-chimiques des sédiments qui contrôlent les interactions entre le sédiment dragué et les contaminants sont selon ALZIEU [35] :

- ▶ la quantité et le type de particules fines (pélites) ;
- ▶ le pH du milieu ;
- ▶ le potentiel d'oxydoreduction ;
- ▶ la quantité et la nature des ions présents ;
- ▶ la composition en matière organique (spécialement les acides humiques) ;
- ▶ la salinité.

SCHNEIDER [59] suggère que certains de ces matériaux sont cancérogènes et mutagènes. Parmi eux, le mercure (Hg \rightsquigarrow effets sur les reins-teratogène), le plomb (Pb \rightsquigarrow retardement de l'intelligence), l'arsenic (As \rightsquigarrow cancer de la peau) et le cadmium (Cd \rightsquigarrow accumulation dans le cortex rénal) sont les plus toxiques pour la santé humaine [35]. La présence de bon nombre de ces polluants minéraux n'est pas sans effet sur la correcte formation de la matrice cimentaire. Les effets particuliers du Zinc (Zn), du cuivre (Cu) ou du Plomb (Pb), seront particulièrement présentés dans la section 4.2.6.

2.1.9 Polluants organiques

2.1.9.1 Le tributylétain (TBT)

Le TBT ou tributylétain (TBT) est utilisé comme matière active des peintures antisalissures. Ces types de peinture sont utilisés pour protéger les navires contre la fixation d'organismes vivants sur leur coque. Ces peintures diffusent de l'ordre de $5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{jour}$ du fait des opérations de stationnement et d'entretien [35]. Dans les sédiments, les TBT font partie de la famille des composés organostanniques et peut exister sous 02 différentes formes organiques dégradées : monobutylétain (MBT) et dibutylétain (DBT). Toutefois, le TBT est une molécule dégradable par action photolytique ou microbiologique et est stable car sa durée de demi-vie peut aller jusqu'à 19 ans selon des études en mésocosmes. Enfin le (TBT) peut avoir des impacts négatifs sur les organismes vivants marins et les hommes. On citera par exemple l'imposex chez les mollusques, correspondant à une modification possible de leur sexualité. On peut citer également l'influence sur la calcification de certaines huitres, les problèmes de croissance ainsi que de reproduction des poissons [35].

2.1.9.2 Les polychlorobiphényles (PCB)

Les polychlorobiphényles désigne une famille de composés organochlorés de formule chimique $C_{10}H_{10-n}Cl_n$ et regroupant pas moins de 209 congénères (fonction du nombre d'atomes de chlore). Il est important de signaler que les PCB sont utilisés comme additifs dans les peintures, les encres et possèdent des propriétés suivantes : composés semi-volatils, hydrophobes et persistants [35]. Les PCB sont issus des rejets urbains, des décharges de matériaux usagés et sa présence dans les sédiments de dragage et accentuée par la finesse et la présence de matières organiques [61]. Leur toxicité ont été prouvée comme étant à l'origine de bon nombre d'anomalie chez des êtres vivants : hypertrophie hépatique, effets cancérigènes, chloro-acné, altération des fonctions reproductrices, etc [35]. Des cas de mutations géniques ont été observés chez le dragonnet par ALZIEU [35].

2.1.9.3 Les hydrocarbures polyaromatiques (HAP)

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des noyaux aromatiques associés à des atomes de carbone [61][35]. Pour NEFF, ils pourraient avoir pour origine :

- la sécrétion par des organismes vivants (biosynthèse) ;
- l'utilisation de carburants d'origine fossile tel que le pétrole et ses dérivés (essence, gazole, etc.) ou encore le charbon ;
- la pyrolyse des matières organiques à haute température, feu de forêts, combustion des charbons et pétroles.

Les HAP peuvent être accumulés dans les sédiments, ceci du fait de leurs propriétés lipophiles selon les niveaux rencontrés. BAUMARD [68] a déjà identifié des teneurs en HAP

totaux atteignant $20 \mu\text{g/g}$ sur des sédiments portuaires d'Ajaccio. Enfin, les HAP peuvent avoir un effet ecotoxicologique et affecter les mécanismes cellulaires d'organismes vivants. Ils peuvent notamment causer des anomalies cancérogènes ou mutagènes notamment pour les mammifères. On peut citer ces quelques 16 molécules déclarées toxiques par l' "Environment Protection Agency" aux États Unis (naphtalène, acénaphthylène, l'acénaphthène, dufleurène, du phénanthrène, etc).

2.1.10 Matières organiques

2.1.10.1 Composition

Les matières organiques présentes dans les sédiments ont une origine minérale ou végétale. Elles sont le fruit de l'altération d'organismes vivants dégradés puis transportés et déposés par l'eau ou l'air. Dans les sédiments issus des cours d'eau vives, la fraction organique représente 2% à 10% [59]. Sa présence, confère au sédiment des propriétés spécifiques en terme de texture (la matière organique peut être sensible au toucher ou visible) et de coloration (coloris noir ou gris) voir de senteur. MUSTIN [69] a déjà proposé une catégorisation de la matière organique en 4 classes :

- la matière organique active ou vivante (biomasse active) ;
- la matière organique dite fraîche (végétaux, débris animaux, excréments,...) ;
- les complexes organiques évolutives dits transitoires ;
- les composés organiques stables (minéraux ou organiques).

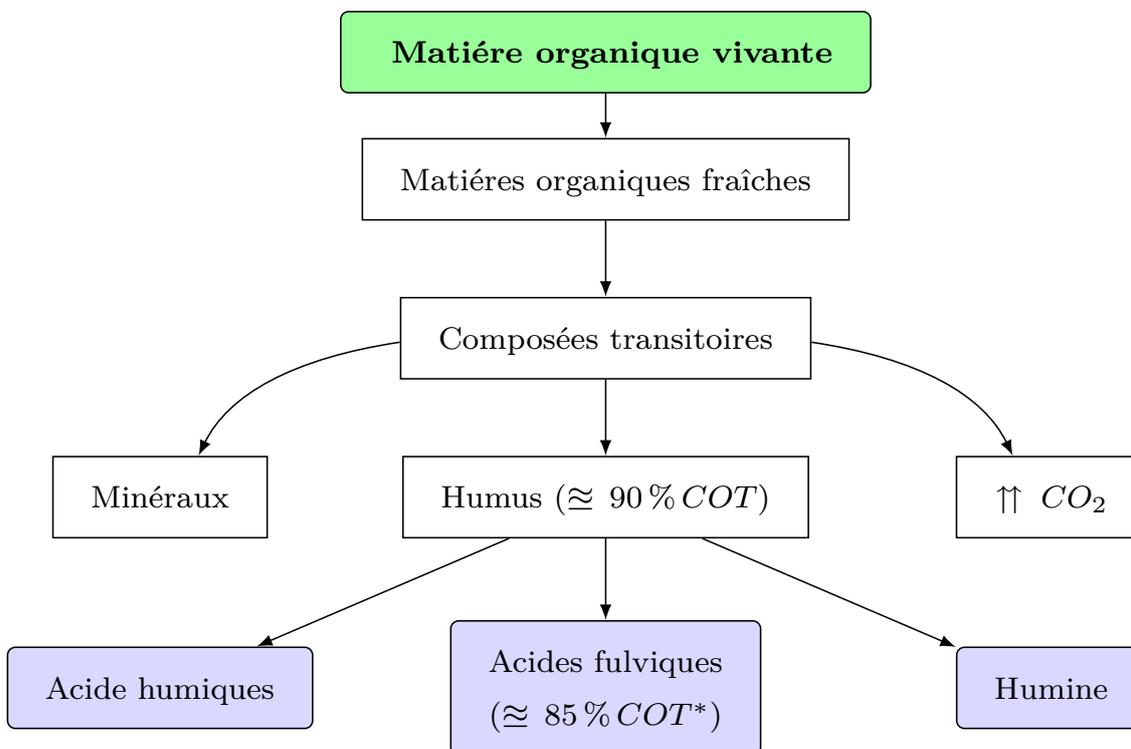


Figure 2.6 – Principales phases d'évolution de la matière organique [69].

*COT=Carbone organique total.

Dans le cas des sédiments, il semble bien adéquat de rappeler la définition suivante proposée par TRANH [37] subdivisant la matière organique dans les sédiments en deux catégories :

- a) Les substances non humiques : constituées de composés minéraux simples ;
- b) Les substances humiques : constituées de macromolécules organiques d'origine naturelle et représentant jusqu'à 90 % de la fraction organique totale selon COLIN [36].

L'humus est constitué de 03 phases en transformation continue :

- ① *Les acides humiques* insolubles dans les acides mais solubles dans les bases. Ils sont constitués de couches très fines et planes liées entre elles, formant un matériel réticulaire spongieux.
- ② *Les acides fulviques* solubles dans les acides et dans les bases et constituant à 85% le carbone organique total [70].
- ③ *L'humine* qui est-elle insoluble dans les acides et les substances humiques et est en interaction avec la fraction minérale solide ou dissoute. Ce qui induit la formation de complexes ou conglomérats. Il se forme alors par associations organo-minérales soit :
 - a) par physiosorption \rightsquigarrow induisant l'agglomération de particules ;
 - b) par complexation mixte \rightsquigarrow formant des cations métalliques dits, humâtes ou fulvates plus ou moins solubles en milieu liquide [70].

Les substances humiques sont des complexes organiques constituées de composés phénoliques ou benzène carboxyliques (50% à 70 %), et de chaînes peptidiques et polysaccharidiques (30% à 50 %) [30].

Éléments	Acide humique [%]	Acide fulvique [%]
Carbone	≈ 55	≈ 45
Oxygène	≈ 34	≈ 45
Hydrogène	$\approx 4,5$	$\approx 5,4$
Azote	$\approx 2,5$	$\approx 2,1$
Soufre	$\approx 0,8$	$\approx 1,9$

Tableau 2.1 – Proportions des éléments chimiques dans la matière organique [37].

2.1.10.2 Propriétés des substances humiques

- ① **La couleur** : La couleur noire des sédiments peut être attribuée à la fraction organique décomposée ou en phase transitoire de décomposition.
- ② **L'eau** : La matière organique peut contenir jusqu'à 20 fois son poids [30] du fait notamment de l'acide humique qui peut retenir jusqu'à 16 fois son poids en eau. Ce phénomène peut également être amplifié par la formation de complexes argilo-humiques ou limono-humiques. Ceci retarde alors le séchage et la pénétration de

l'eau dans le sédiment et amplifie la présence de contaminants [6].

- ③ **Activité biologique** : La présence de matières organiques est à l'origine de multiples processus de dégradation, de croissance et de minéralisation. La matière organique stimule également l'activité biologique par des phénomènes d'aération, d'apport et de transfert. Il existe notamment dans les sédiments marins, certaines micro-algues produisant des toxines telles que les ichtyotoxines, mortelles pour certains organismes du phytoplancton. Des toxines diarrhéiques DSP ou paralytiques PSP peuvent également être produites [35].

2.2 Le Prétraitement et le Traitement

La gestion des sédiments de dragage repose sur des défis et des enjeux techniques, socio-économiques et environnementaux. Dès lors, des processus de prétraitement et de traitement ont été mis en place. Par ailleurs, le traitement des sédiments de dragage peut viser divers et multiples objectifs à des fins de valorisation. Ces objectifs peuvent être de détruire, extraire, immobiliser ou neutraliser les contaminants, la fraction organique, la complexation des polluants, etc [61].

2.2.1 Le Pré-traitement

Le prétraitement est la procédure initiale à appliquer en vue d'une valorisation. Les opérations de prétraitement portent plusieurs intérêts. Elles visent en général à limiter le volume de sédiments à traiter par optimisation des volumes recyclables, de réduire la teneur en eau en vue d'une facilité de transport et de stockage, le caractère pelletable, etc. Les techniques de prétraitement existantes sont [61] :

- ◆ **Séparation** : Technique d'attrition, bassin de séparation, coagulation / floculation, criblage, etc ;
- ◆ **Déshydratation** : lagunage en bassin (GPMD), évaporation, tissus géopolymères, etc.

On rappellera ici la technique de bassin de lagune actif car c'est elle qui est utilisée dans le cas des sédiments du GPMD avec lesquelles nous travaillons essentiellement dans le cadre de nos études. Cette technique concerne principalement les produits de dragage extraits par dragues hydrauliques. A l'issue du procédé, des siccités allant jusqu'à 65% ; ce qui facilite le transport et la mise en dépôt [61].

Dans le GPMD, les sédiments dragués non immergeables sont stockés en zone aménagée. Cette zone est composée de bassins de lagunes où les sédiments sont placés initialement dans des bassins de décantation afin d'optimiser le séchage [61].

2.2.2 Le Traitement

La mise en place de politiques en faveur de l'environnement passe par le développement de procédés de traitement performants. Ces procédés visent l'amélioration de propriétés spécifiques ou la neutralisation des polluants. Ces techniques de traitement se différencient par leurs moyens de mise en œuvre, leur efficacité, leurs intérêts, les limites et les coûts. MAROT [70] propose la typologie des techniques de traitements suivante :

- ◆ **les traitements physiques** (flottation, extraction sous vide,...), utilise les propriétés physiques tel que la gravité ou l'attraction interparticulaire ;
- ◆ **les traitements mécaniques** (filtre presse, filtre sous vide ...) ;
- ◆ **Les traitements chimiques** : par ajout d'un oxydant chimique en vue de favoriser une réaction d'élimination (par exemple l'eau oxygénée H_2O_2) ;
- ◆ **les traitements physico-chimiques** (phosphatation, acidification, dechloration, lessivage,...), qui permettent par le mélange avec des agents chimiques ou l'envoi d'un courant électrique, d'attirer et séparer les particules polluées, etc. Il existe par exemple le procédé NovosolTM utilisant la phosphatation (stabilisation) + calcination. Cette technique est en outre une technique industrialisée. Le traitement de sédiments ayant une teneur en eau de 50% avec ce procédé coûte environ 70€/t [13]
- ◆ **les traitements biologiques** (bioremédiation, phytoremédiation, SesatecTM, bioréacteur, compostage, épandage sous serre, RotamixTM) : utilisation d'organismes vivants tel que les bactéries, champignons, algues, enzymes, etc ; afin de précipiter la biodégradation des polluants organiques tel que les HAP ou les huiles ;
- ◆ **les traitements thermiques** (désorption thermique, incinération, vitrification, pyrolyse, oxydation), procédé visant sous haute température (600°C – 1200°C), la désintégration totale ou partielle de la matière organique ;
- ◆ **la stabilisation solidification** consiste en l'ajout d'un liant hydraulique tel que le ciment, la chaux, les pouzzolanes, ou argileux, ou à basse température (110°C - 150 ° C) grâce à des liants organiques (bitume), puis stabilisation après moulage [61].

Dans le cadre de nos études de thèse, on s'intéressera particulièrement aux traitements thermiques et aux méthodes physiques d'optimisation de la finesse par broyage.

2.2.3 Traitement thermique par calcination "DIRECTE"

L'incinération ou la calcination des matériaux de dragage est une méthode thermique utilisée pour le traitement des sédiments. Elle consiste en une calcination à haute température 600°C – 1200°C en vue d'éliminer entièrement et les contaminants organiques et la totalité de l'eau en présence ; mais également de rendre inerte certains polluants métalliques. Son coût peut être estimé à 40 à 120 €/T de MS [61].

Il sera utilisé dans la suite de nos études une série de mortiers à base de sédiments bruts et une autre série à base de sédiments traités par calcination. Ces derniers ayant subi un traitement respectant un protocole pouvant être décrit comme sur la Figure 2.7 :

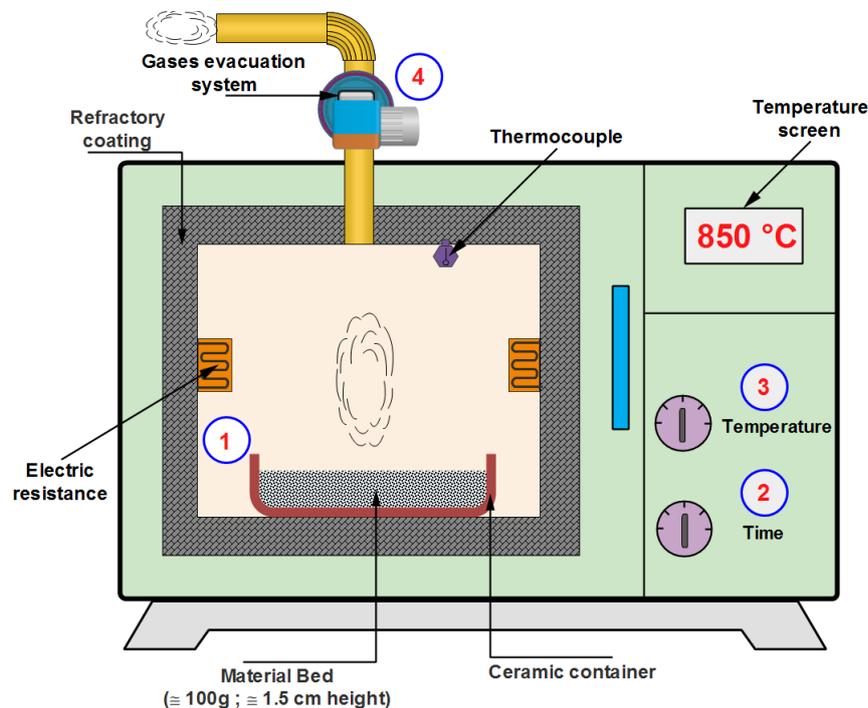


Figure 2.7 – Unité de calcination traditionnelle (Thèse AMAR, 2017).

2.2.3.1 Les étapes du processus

Le traitement est effectué en utilisant un four statique de laboratoire. Ce système au demeurant immobile, favorise néanmoins la formation d'un lit de particules souvent collées par frittage. Il est alors nécessaire de les séparer par un broyage secondaire. Dans l'industrie cimentaire par exemple, les fours utilisés sont des fours rotatifs de 60 à 90m de long et 4 à 5m de diamètre. Ces fours tournent autour de leur axe de révolution permettant alors une cuisson plus homogène et plus uniforme du matériau mais nécessitent cependant des temps de préchauffage et de refroidissement conséquents. Ces types de fours ne sont pas utilisés dans nos études. Les étapes du processus proposé sont les suivantes :

- ❶ Un étuvage à 40 ° C pendant 24 heures est effectuée préalablement sur les matériaux afin d'en déterminer la teneur initiale en matières organiques (*NF P94-050 :(1995)*) et aussi éliminer l'eau en présence. Aussi ce choix permet d'éviter l'influence éventuel d'un étuvage à 105 ° C.
- ❷ Les produits sont broyés (séparation) grâce à un broyeur automatique type *RETSCH de type RS200* initialement réglé à 1000 tr/min pendant 2 min ou en utilisant un broyeur à mâchoires équipé d'un tamis à sa base. Cela permet alors d'obtenir un produit fin (on peut atteindre un diamètre maximum des granulats $D_{max} \leq 10\mu m$) et une granulométrie ainsi contrôlée.

- ③ Des quantités déterminées de sédiment sont préparés, pesés et introduites dans un four préchauffé à une température T adéquate (par exemple $750\text{ }^{\circ}\text{C}$). La cuisson est prévue pour varier entre $t = 01$ et 03 heures. L'optimisation du choix de ces deux paramètres sera discuté dans la section 4.2.5.
- ④ Le produit de cuisson subit un processus de séparation secondaire en réalisant un broyage secondaire visant uniquement à désolidariser les grains agglomérés lors du frittage.

La méthodologie proposée est décrite à la Fig 2.8 :

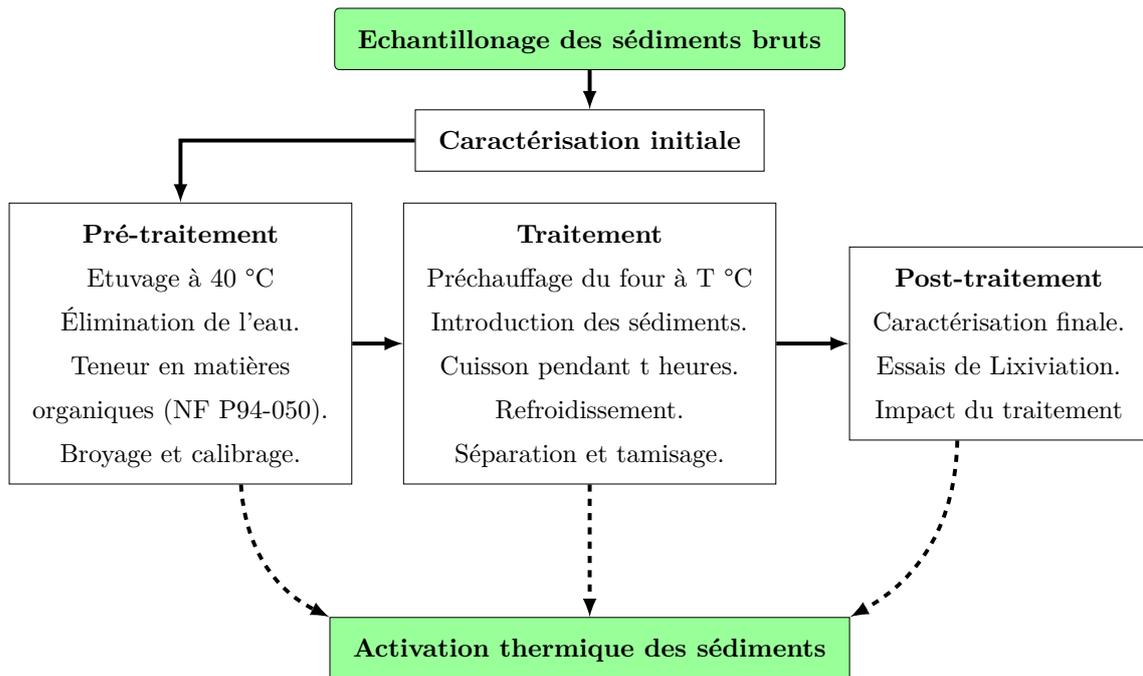


Figure 2.8 – Méthodologie de calcination "DIRECTE"

2.2.3.2 Impacts du traitement

D'après BENKADDOUR [66] et ANGER [39], le tamisage ainsi que le broyage peuvent avoir des effets bénéfiques car permettent d'accroître la finesse du produit (augmentation de la surface spécifique) et donc en l'occurrence sa réactivité. Ces résultats sont au demeurant conformes à ceux de GUTTERIDGE et DALZIEL [71] qui ont déjà établi la favorisation des réactions d'hydratation du ciment lors de la présence de fillers réactifs ou inertes. L'ensemble des analyses effectuées sur le sédiment brut sont aussi effectués sur le sédiment calciné afin d'évaluer l'impact de la cuisson.

L'inertage des métaux survient à des températures entre $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ [31]. Les métaux les plus volatils sont transformés sous forme d'émission gazeuse très souvent sous forme de HCl , SO_x , NO_x , les dioxines et furanes [31]. Il est toutefois utile de signaler que le traitement de ces fumées est requis (notamment vis-à-vis de la législation actuelle).

- HCl : produit de combustion de composés chlorés, résidus organiques, matières plastiques non dégradées, etc ;
- SO_x ou (SO_2 ou SO_3) résidus de la combustion de produits sulfureux, de produits chimiques industriels ;
- NO_x ou (NO ou NO_2 ou N_2O) produit d'oxydation de l'azote ;
- les dioxines et furanes : forment un groupe de composés organiques polycycliques halogènes (à base de Chlore et de Benzène).

Des études précédentes basées sur l'analyse des résidus de combustion et émissions volatils ont permis d'établir les températures de combustion des carbonates fréquemment présents dans les sédiments [72](Tab 2.2).

Carbonates	Décomposition [° C]	Efficacité
Calcite	675	90% en 4h
Aragonite	645	-
Dolomite	450	20% en 16h
Magnesite	425	80% en 16h
Siderite	425	93% en $\frac{1}{4}$ heure

Tableau 2.2 – Température de décomposition des principaux carbonates [72]

A l'évidence, il semble qu'on ait aussi des effets sur l'activité pouzzolanique ou sur l'activité chimique de manière générale. LIMEIRA et al. [16] suggère que cet impact pourrait être la conséquence du traitement thermique. Par des analyses thermogravimétriques (ATG) combinées à la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'évolution de la perte de masse par combustion peut être suivie. Elles permettent de suivre à température donnée, les constituants en état de transformation.

2.2.4 Traitement calcination FLASH

La calcination flash est une technique de traitement thermique consistant en une exposition rapide des matériaux finement divisés, en présence d'air, sous des températures élevées [?]. Cette technique a été initiée et développée par le professeur SALVADOR [?]. La technique de calcination flash a été initialement utilisée pour activer chimiquement certaines argiles telles que la *Kaolinite* visant ainsi à leur conférer des propriétés pouzzolaniques [73].

Lors de l'application de cette technique à certaines catégories d'argiles telles que les Kaolins, il a été relevé un processus de déhydroxylation. Cela correspond à l'élimination d'une liaison hydroxyle ($-OH$) [74][75]. La calcination directe peut permettre d'aboutir à de tels résultats. Cependant, les coûts énergétiques notamment sont très souvent très élevés dans ce cas ou sinon exorbitants pour ne pas encourager ce choix. En plus, du fait de l'instantanéité du processus, la calcination flash laisse émerger une déstructuration

partielle du matériaux, un état d'amorphisation, et donc une potentielle réactivité du produit [75]. Deux paramètres sont cependant prépondérants : le temps d'exposition (de l'ordre de quelques dixièmes ($1/10$)^{ème} de secondes), et la température de cuisson ; celle-ci pouvant aller jusqu'à plus de $\simeq 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ au niveau du cœur de la flamme. La température est judicieusement choisie en se basant notamment sur les pics thermiques de la courbe ATG/ATD mais aussi de la DSC, de sorte à avoir à l'issue, un caractère amorphe, relativement prononcé dans le matériau.

Nous proposons dans nos études d'adapter ce procédé au traitement des sédiments de dragage. Il s'agira d'une adaptation visant à activer selon le même principe, certaines phases du sédiment (notamment les phases argileuses).

2.2.4.1 L'unité de calcination flash

L'unité de calcination flash utilisée est celle de la société Argeco DEVELOPPEMENT située sur le site de Fumel (France). Nous présentons dans la suite, la tour de calcination dont le schéma de montage est à la figure ci-après (Fig. 2.9b). Il s'agit d'une unité semi-mobile. Cette unité est capable de produire 800 kg de matériaux/heure. Un bruleur produit des gaz chauds dans la chambre de combustion (Cyclone) (Voir Fig 2.10). Celle-ci peut atteindre $\simeq 800$ à $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

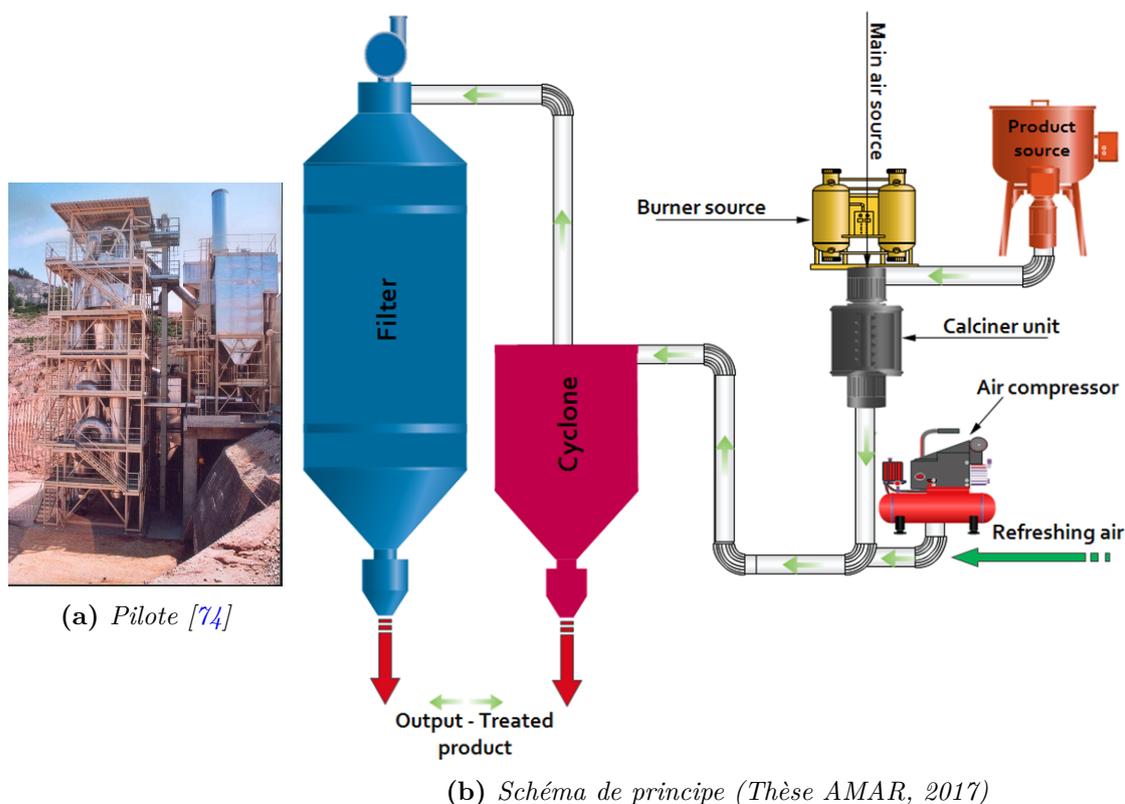


Figure 2.9 – Image d'une unité pilote et schéma de principe de l'unité de calcination flash

2.2.4.2 Étapes du processus de calcination flash

Il convient de suivre les étapes suivantes lors de la calcination flash de matériaux :

① Échantillonnage

Les matériaux étuvés, sont finement broyés et calibrés. La finesse est un paramètre majeur de leur future réactivité. Selon les études, il convient d'avoir un passant à $80\mu m \geq 80\%$ [73].

② Pré-chauffage

de l'ordre de 100°C à 500°C permettant de faire monter en température des matériaux.

③ Introduction des produits

Les matériaux sont introduits dans la chambre de combustion grâce à un courant d'air. Les particules résident quelque dixième de secondes dans la chambre de combustion. C'est en ce moment que surviennent les transformations physico-chimiques nécessaires, notamment du fait de la finesse et des températures élevées (chargement de forme, gazéification, déshydratation poussée, etc).

④ Récupération-Refroidissement

Elle est effectuée grâce à deux sous-unités :

- Sous cyclone \rightsquigarrow par simple gravité, la matière est récupérée.
- Sous filtre \rightsquigarrow par trempe à l'air frais pour refroidissement et séparation des gaz et des matériaux.

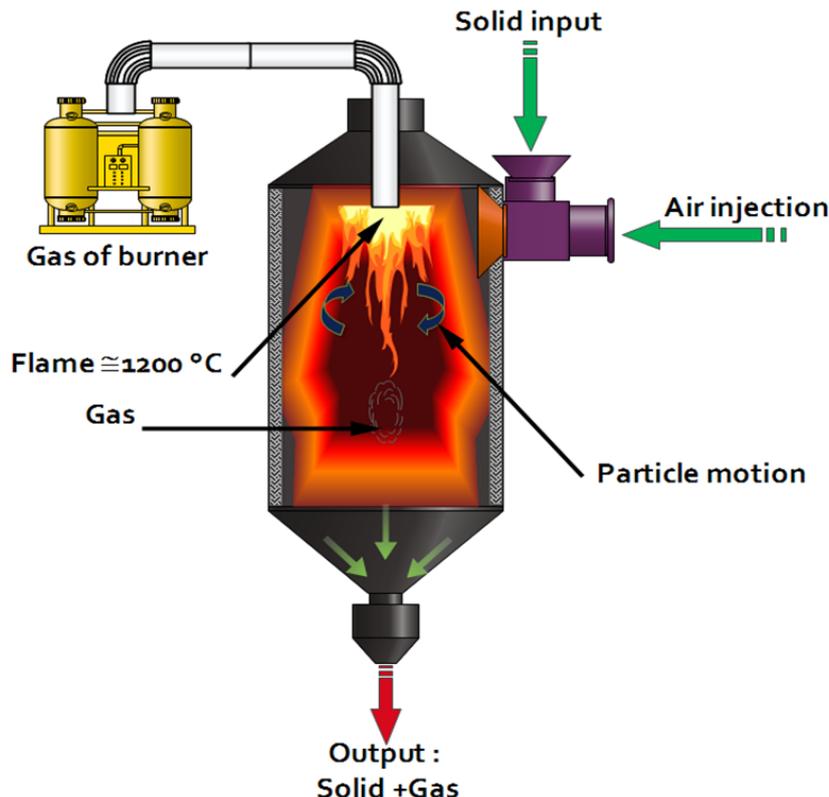


Figure 2.10 – Unité principale pour la calcination flash (cyclone)(Thèse AMAR, 2017)

Le matériau préparé, séché, finement broyé, est introduit dans la cellule décrite à la Fig.2.10 grâce à un courant d'air chaud. En lieu et place de la technique conventionnelle de calcination prolongée, la calcination flash permet d'avoir des gains énergétiques conséquents, l'activation efficace du matériau, mobilité du process de transformation, etc. Ces gains peuvent aller jusqu'à 75% en énergie ($\approx 8000 \text{ MJ/t}$ pour un clinker pur) contre ($\approx 2200 \text{ MJ/t}$ pour un metakaolin)[17].

2.2.5 Le frittage

Outre les multiples réactions précitées, un des états majeurs observés lors de processus de calcination est le frittage. Du fait des hautes températures, l'influence de la chaleur, les particules subissent un phénomène de collage correspondant à une consolidation par fusion totale ou partielle d'un matériau pulvérulent [76].

On pourrait définir le terme de frittage comme étant un processus de traitement thermique, avec ou sans application de pressions extérieures, au moyen duquel un système de particules individuelles ou un corps poreux modifie quelques-unes de ses propriétés dans le sens de l'évolution vers un état de compacité maximale, c'est à dire de porosité nulle (Fig 2.11).

Le frittage correspond à une liaison interparticulaire par l'attraction moléculaire ou atomique sous impulsion de la chaleur (voir Indice de Hausner). Ceci entraîne la densification du matériau après recristallisation. Le frittage survient en général à la température dite de TAMANN = $0.4 \approx 0.5 * T_{fusion}$.

Les différentes phases du processus de frittage sont :

- **Etape 1** : Réorganisation granulaire et montée de la température ;
- **Etape 2** : Fermeture des pores extérieurs et densification de la matrice ;
- **Etape 3** : Consolidation des particules et élimination de la porosité fermée.

Rappellerons que le frittage n'est pas systématique. Il peut se produire un grossissement à la place le tout dépendant de la source de matière, conformément à la Fig 2.11 et la Fig 2.12.

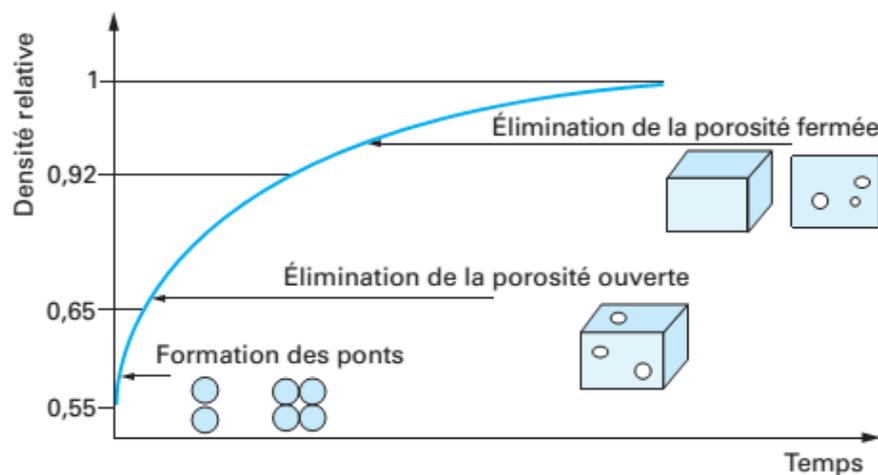


Figure 2.11 – Évolution de la masse volumique lors du frittage [76].

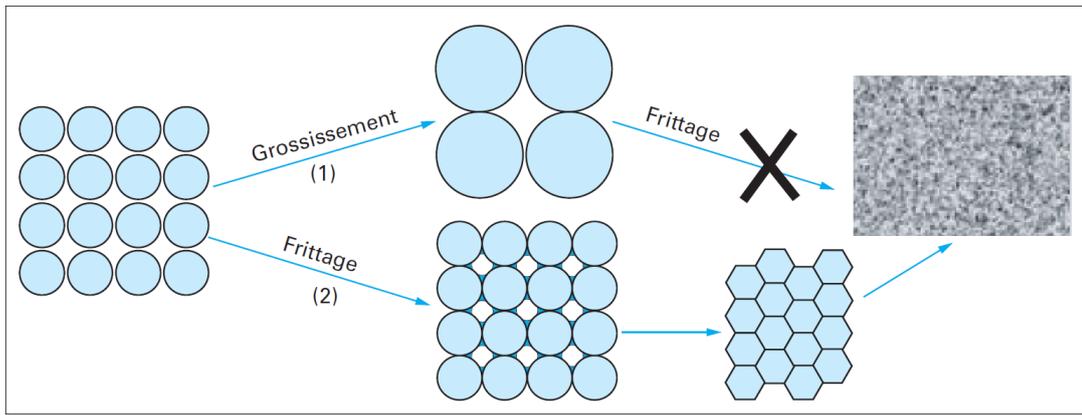


Figure 2.12 – Processus de frittage [76].

2.2.6 Les méthodes chimiques

Le traitement chimique vise à éliminer la fraction organique. Le processus de traitement décrit ci-après est issu de la norme belge : *Norme NBN 589-207 §3 « Essais des sables de construction - Teneur en matières organiques - §3 - Procédé de laboratoire à l'eau oxygénée » - 1969*. Cette norme fournit les lignes directrices pour la détermination des caractéristiques des sols grâce à un traitement à l'eau oxygénée de la fraction organique oxydable (Eq. 2.2).



Notons toutefois que divers produits chimiques peuvent être utilisés tels que l'hypochlorite de sodium ($NaOCl$) [77] et le proxidisulfate de disodium ($Na_4P_2O_7$) [78], mais le plus largement utilisé depuis son introduction dans l'analyse des sols par ROBINSON (en 1922), est l'eau oxygénée (H_2O_2) [79]. Tous ces produits visent l'oxydation de la fraction organique mais peuvent présenter des conséquences connexes notamment par modification de la structure minérale [79]. Des études précédentes (Tab. 2.3) ont déjà suggérés certains protocoles pour l'élimination efficace, mais toutefois pas totale de la matière organique par voie chimique [80][81][82][83][84].

Masse	Protocole	Conséquences	Réf.
30 g de sol et $d \leq 20\mu m$	Utiliser 500 ml d'une solution concentrée entre 15 et 30% de (H_2O_2). Sous Température ambiante puis à 70°C. Durée = 24-72 heures	83 à 94% d'élimination de la MO. Impact sur le squelette granulaire	[80]
1 g de sol	Utiliser 50 ml d'une solution concentrée entre 6% de (H_2O_2) répété 5 fois. Température : 80°C	66 à 97% d'élimination de la MO. Impact sur la surface spécifique	[84]
4.5 g de sol	Utiliser 250 ml d'une solution concentrée à 6% de ($NaOCl$) répété 6*6 heures. Température=25°C ; pH=8	49 à 81% d'élimination de la MO. Isolation de la MO stable	[85]
0.5 g de sol	Utiliser 20 g de ($Na_4P_2O_7$) avec solution tampon de avec 22g ($NaHCO_3$)	16 à 99% d'élimination de la MO. Isolation de la MO stable	[78]

Tableau 2.3 – Divers méthodes de traitement chimiques et leurs impacts

2.3 Réglementation relative aux sédiments

Comme évoqué dans le chapitre précédent, les sédiments, quel que soit le degré de pollution sont considérés comme étant des déchets relativement au décret n° 2002-540 du 18 avril 2002. Les règles mises en place visent en général la prévention et la protection de l'environnement marin des opérations de dragage et d'immersion.

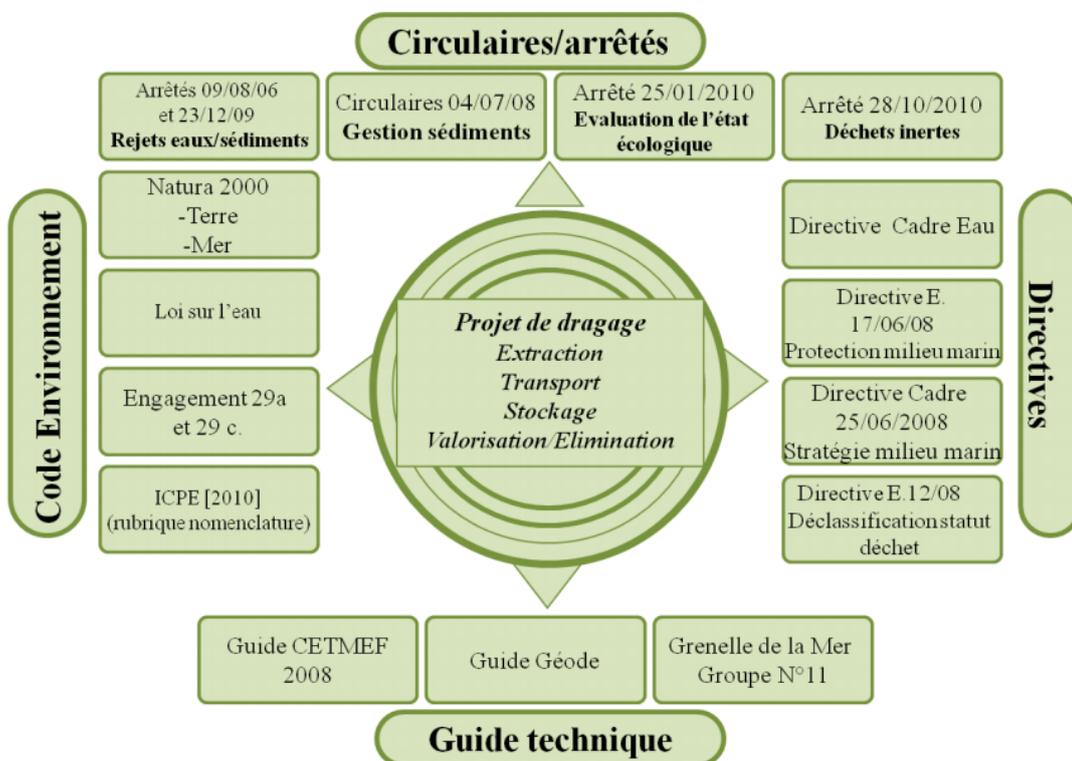


Figure 2.13 – Organisation réglementaire sur la gestion des sédiments [32].

2.3.1 Règlementation au niveau international

Les règlements suivantes méritent d'être rappelées :

► **La convention OsPar(1992)**, signifiant littéralement OSlo-PARis, elle fut entérinée définitivement par la France en 2004. Elle vise dans une large mesure la protection d'espaces maritimes par la mise en place de règles de prévention et minimisation de la pollution aquatique. En 2009, l'OSPAR a publié un guide destiné à la gestion durable des sédiments ainsi qu'une étude de spécification et de spéciation des polluants généralement en présence.

► **Le Protocole de Londres (1996)** est une version actualisée de la convention dite de Londres et vise la prévention de la pollution marine éventuellement issus d'opérations d'immersion. Cette convention met en place des mesures de précaution, la prise en compte du principe de pollueur-payeur, mise en place de mesures de protection selon les capacités économiques et scientifiques en vue d'une préservation efficace de l'environnement et des ressources.

► **La convention de Barcelone (1995)** adoptée le 16 Février 1976 amendée en 1995, elle vise la protection de la Mer Méditerranée. Composée de 22 parties signataires, ses principaux objectifs sont : l'évaluation de la pollution, intégration de l'environnement comme partie entière d'un développement socio-économique, la protection de la nature et l'amélioration de la qualité de vie, etc. Ces lignes directrices visent la protection de l'environnement marin de la méditerranée ainsi que des projets de développement durable.

2.3.2 Règlementation au niveau national

- ◆ *Les articles L. 214-1 à 6 du Code de l'environnement* soumettant les opérations de dragage sous régime de déclaration ou autorisation du préfet.
- ◆ *La circulaire 2000-62 du 14 Juin 2000* relative aux conditions d'utilisation du référentiel de qualité des sédiments marins, les normes de caractérisation applicables.
- ◆ *L'arrêté du 9 Août 2006* fixe les niveaux de référence à prendre en compte lors d'une analyse de sédiments marins ou estuariens présents en milieu naturel ou portuaire. Il définit les seuils N1 et N2 de référence pour huit métaux lourds et sept congénères de PCB.
 - Modification par l'arrêté ministériel du 23 Décembre 2009 : fixant les seuils du TBT.
 - Modification par l'arrêté ministériel du 17 Juillet 2014 : fixant les seuils de 16 type de HAP.
- ◆ *L'arrêté du 28 Octobre 2010 consolidé par l'arrêté du 27 Juin 2014* : Elle est relative aux installations de stockage de déchets inertes ; Selon le même arrêté, un déchet inerte est un déchet qui ne subit aucune modification physique, chimique ou biologique importante. Parallèlement aux tests de lixiviation, le présent arrêté

définit des valeurs seuils des contaminants minéraux et organiques au-delà desquels, le déchet ne peut être considéré comme inerte. Cet arrêté définit les seuils à respecter pour les paramètres physiques (pH, température, etc), en contenu total (COT, BTEX, etc) et sur le lixiviat (métaux, chlorures, indices phénols, etc).

Rappelons qu'il existe également l'arrêté du 9 Septembre 1997 modifié par Arrêté du 12 Mars 2012 fixant les seuils stockage de déchets non dangereux ainsi que l'arrêté du 30 Décembre 2002 modifié par l'arrêté du 10 Octobre 2012 définissant les seuils de stockage des déchets dangereux.

- ♦ *Le protocole H14* : Il s'agit d'un protocole d'indexation de la dangerosité des sédiments marins comme continentaux. Il est applicable aux matériaux dépassant le seuil S1 (Arrêté du 9 Août 2006), pour au moins un contaminant dangereux [34]. Elle se base sur la mise en place d'une batterie de tests ecotoxicologiques. Il permet également de ne pas donner un attribut dangereux à des matériaux dépassant le seuil N1(GEODE), c'est à dire immergeables.

Réglementation	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Zn	Hg	
Arr. 28 octobre 2010	0,5	20	0,04	0,5	2	0,5	0,4	0,5	0,06	0,1	4	0,01	
14 juin 2000 (GEODE)	N1	25	∞	1,2	90	45	∞	37	100	∞	∞	276	0,4
	N2	50	∞	2,4	180	90	∞	74	200	∞	∞	552	0,8

Tableau 2.4 – Contaminants minéraux et seuils de pollution (en mg/kg de MS)

	Arr. 28 Octobre 2010
Chlorure ^(5*)	800
Fluorure	10
Mercurure	0,01
Sulfate ^(6*)	1000
Indice phénols	1
COT (Eluat) ⁽⁷⁾	500
FS ^(8*)	4000
COT (solide)	30000
BTEX	6
PCB	1
Hydrocarbures	500
HAP	50

Tableau 2.5 – Contaminants organiques et autres (en mg/kg de MS)

8. Ces valeurs limites peuvent être dépassées dans le cadre de dispositions spécifiques selon l'Arrêté.

2.3.3 Réglementation Allemande

En Allemagne comme au Pays-Bas, les politiques de gestion des sédiments concernent globalement la sécurité nationale vis à vis des crues, stopper et réduire l'érosion, mais aussi la protection des îles germaniques de la Frise et de North Frisian constituant une barrière naturelle contre les inondations [86]. Autour de plusieurs acteurs (ministères, agences gouvernementales, etc), on organise ainsi l'amélioration du cadre de vie en mettant en avant la notion de "taches communes". La gestion des sédiments et des boues de dragage est régie par le décret sur la qualité du sol du 18 avril 2013. Celle-ci met en acte le "Environmental Protection Act" et le "Soil Protection Act" instaurant la nécessité de permis dans certains cas. Elle définit trois seuils limités par rapport au devenir des volumes à éliminer : l'élimination en mer ou la réutilisation en mer. Il est présenté sur le tableau Tab 2.6 un extrait des valeurs seuils en vue d'une valorisation de type industriel.

	Hg	Cd	Pb	Cr	Cu	Zn	Ni	Ti	Co	PCB
Seuils	4,8	4,3	530	180	190	40	100	900	190	40

Tableau 2.6 – Contaminants minéraux et seuils de pollution (en mg/kg de MS)

On peut ainsi remarquer que ces seuils sont très proches des seuils N2 (GEODE, France). Sauf pour certains éléments tels que le *Pb* ou le *Hg* par exemple où on peut avoir des facteurs multiplicatifs de l'ordre de 10.

2.3.4 Réglementation Canadienne

Au Canada, la gestion des sédiments est régie autour de la définition de seuils qualifiants le degré de nocivité. Trois niveaux sont alors définis N1, N2, N3 correspondant respectivement aux seuils sans effet, effets mineurs, effets néfastes (Tab 2.7). Pour des seuils inférieurs au niveau N2, les sédiments sont potentiellement utilisables dans des ouvrages moyennant dans certains cas une étude complémentaire. Pour des seuils compris en N2 et N3, ils peuvent alors être destinés à des sites pollués. Ainsi au Québec, il est défini 5 critères seuils de concentration [87] :

- ✦ Effet produit (CSE) : En deçà de ce seuil, les effets défavorables sont rarement observés.
- ✦ Effets probables (CEP) : Au-delà de ce seuil, les effets défavorables sont fréquemment observés
- ✦ Effets rares (CER) : afin de prévenir la contamination éventuellement des sédiments du fait d'activités industrielles
- ✦ Effets occasionnels (CEO) : celui-ci prévoit que le rejet ne peut être autorisé que si le risque pour les espèces marines est levé.
- ✦ Effets fréquents (CEF) : le rejet en eau libre est alors totalement proscrit

Les valeurs seuils pour les sédiments marins sont données au tableau Tab 2.8.

	Hg	Cd	Pb	Cr	Cu	Zn	Ni
N1	0,05	0,2	23	55	28	100	35
N2	0,2	0,9	42	55	28	150	35
N3	1	3	170	100	86	540	61

Tableau 2.7 – *Seuils de pollution des contaminants minéraux (St Laurent)(en mg/kg de MS)[88]*

	Hg	Cd	Pb	Cr	Cu	Zn	Ni	Fluoréne	Pyréne
CSE	0,0051	0,32	18	30	11	70	–	0,01	0,041
CEP	0,13	0,67	30	52	19	120	–	0,021	0,15
CER	0,29	2,1	54	96	42	180	–	0,061	0,42
CEO	0,7	4,2	110	160	110	270	–	0,14	1,4
CEF	1,4	7,2	230	290	230	430	–	1,2	3,8

Tableau 2.8 – *Contaminants minéraux et seuils de pollution (en mg/kg de MS)[87]*

On remarque donc que pour le Canada, le seuil *N2* est moins sévère que le seuil *N1* (GEODE, France) et que leur seuil *N3* est sensiblement équivalent au seuil *N2* (GEODE, France).

2.3.5 Réglementation aux USA

Les sédiments, et plus globalement les matériaux issus de dragage peuvent y être valorisés. Cependant la politique en place prévoit de prouver que l'usage qui sera fait des sédiments ne présente pas de risque pour l'environnement, la faune et la flore, qu'il est sans danger pour la santé et la sécurité des Hommes. Il faut aussi montrer que la valorisation envisagée n'est pas contraire aux lois de l'État [89]. La réglementation est très spécifique à chaque État. Par exemple dans l'État du Maryland, c'est le Maryland Department of the Environnement (MDE) qui décide. Dans l'État du New Jersey, c'est le "New Jersey Department of Environmental Protection (NJDEP)" qui décide suivant différents textes de loi tel que : Waterfront Development Law, Rules on Coastal Zone Managment, Water Pollution Control Act [90][91]. Généralement les tests sur les sédiments se font avant même que les sédiments ne soient dragués et l'échantillonnage est réglementée. Le rejet en mer des sédiments dragués est régulé par le "US Army Corp of Engineers (USACE)" et le "US Environnemental Protection Agency (USEPA)". L'article 404 de la Loi sur l'assainissement de l'eau (CWA) permet pour les matières draguées dans les eaux américaines, une utilisation pour l'alimentation en sable des plages ou au placement dans les terres immergées. Le "National Environmental Policy Act" (NEPA) et la Loi sur les espèces en voie de disparition (ESA) exigent la prise en considération des impacts spécifiques dans le cadre de projets de valorisation. La "Resource Conservation and Recovery Act (RCRA)" et le "Toxic Substances Control Act (TSCA)" sont également

à prendre en compte lors de projets de valorisation. Même si les matériaux de dragage sont réglementés dans la catégorie des déchets solides dans certains États, il existe des exceptions à cette classification en fonction des résultats des tests de caractérisation et des utilisations finales. Plusieurs voies de valorisation sont alors préconisées [89].

- ◆ Remblaiement des plage lorsque $D_{max}(63\mu m) \leq 75\%$
- ◆ Habitations et outils de protection marines, Îles artificiels,
- ◆ Matériaux de remplissage structurel ou non
- ◆ Usage sur des terres agricoles, ect.

Ci-dessous (Tab 2.9) un extrait des seuils de certains éléments pour l'État du Wisconsin ; seuils au-delà desquels une déclaration-autorisation est nécessaire.

	Hg	Cd	Pb	Cr	Cu	Zn	Ni	Toluène	Fluoréne	Cyanides
Seuils	14	1	400	—	600	1500	250	1000	2300	1100

Tableau 2.9 – Contaminants minéraux et seuils de pollution (en mg/kg de MS)[89]

Ces seuils sont donc plus élevés de l'ordre de 5 à 10 fois plus que les seuils $N2$ (GEODE, France), ce qui correspond donc à plus de flexibilité et de possibilités de valorisation.

2.3.6 Projets de valorisation des sédiments : Une ambition mondiale

Le GPMD à ordonnée en 2013 la construction de 110 blocs de béton à base de sédiments. Ce projet a visé la valorisation de $\approx 600 m^3$ de sédiments de dragage à travers la construction de blocs brise-vagues de 4 à 6 m^3 . Les sédiments sont alors initialement traités à 4% à base d'un ciment sulfo-alumineux ALIPRÉ®. Les blocs produits intègrent 12% et 20% de sédiments et des résistances de 39 MPa ont été atteintes à 28 jours. Un suivi environnemental est assuré et la durabilité étudiée dans le cadre de la thèse de ACHOUR [32] et a permis de qualifier les blocs à 12% comme durables [32]. Il existe également la route Freyssinet12 dans l'enceinte du GPMD sur lequel 450 m^3 de sédiments secs issus du port ont été utilisés dans sa couche de fondation.

Également, aux USA, les sédiments sont utilisés dans divers projets de valorisation (à hauteur de 230.000 m^3) comme par exemple à Cleveland en tant que matériau de terrassement dans un projet de développement d'une zone industrielle. Ou encore au Wisconsin dans la formation d'îles-barrières anti-inondations ($\approx 2.350.000 m^3$; \$20 million) [92].

En Belgique, les sédiments sont par exemple utilisés pour la formation de digues comme à Vlassenbroek où 105.000 m^3 de sédiments sont traités et aménagés par la société ENVISAN afin protéger des phénomènes de crues.

Il existe aussi partout à travers le monde des ouvrages à base de sédiments (Port de Rotterdam, l'île des palmiers à Dubaï, théâtre national de Londres, ou encore l'île artificielle de Chek Lap Kok, etc [16] comme tantôt précisé.

2.4 Les matériaux cimentaires

Le béton est un matériau ancien et largement utilisé du fait de ces propriétés mécaniques appréciées depuis fort bien longtemps. Les égyptiens l'utilisaient déjà vers -2600 ans avant J-C dans la pyramide d'Abou RAWASH. Le béton est le matériau manufacturé le plus utilisé dans le monde après l'eau. Ce matériau n'a cessé d'évoluer jusqu'à l'invention du béton armé en 1867 par Joseph MONIER (1823 - 1906) ou précontraint en 1928 par Eugène FREYSSINET [93].

Le matériau béton est un matériau multiphasique constitué d'un squelette granulaire et d'une matrice cimentaire. Du fait de réactions chimiques d'hydratation suivie d'un durcissement, l'ensemble se rigidifie. Ce qui procure au matériau des propriétés physico-chimiques spécifiques : des propriétés élastiques, une résistance à la compression élevée et à la traction faible, une perméabilité, etc. Ces propriétés ne sauraient exister sans une ribambelle de réactions chimiques en chaîne, enclenchées dès le contact entre le ciment anhydre et l'eau. Ces réactions donnent ainsi naissance initialement à la portlandite ($Ca(OH)_2$) qui fait office de gâchette à la prise, puis aux hydrates divers (C-S-H, C-A-H, C-A-S-H, etc) représentant la "colle" de la matrice.

2.5 Le Ciment et sa fabrication

Le ciment⁹ est un matériau artificiel issu de la cuisson pendant 1h à 1450°C d'un mélange de 75% à 80% de calcaire et de 15% à 20% d'argile et éventuellement de correcteurs (fillers, laitiers, bauxite, etc.), donnant ainsi naissance au clinker. Cette phase est précédée d'un processus de décarbonatation (vers 700°C - 950°C) très polluante et endothermique (il faut 1776kJ/kg de calcaire pur) [94]. On peut estimer l'énergie nécessaire à la cuisson du clinker comme étant $3\text{MJ/kg} \leq E \leq 8\text{MJ/kg}$ [95][74], le tout dépendant du type de cuisson et du four. Quant à la consommation électrique, elle s'établit à $12 - 19\text{KWh/t}$ de clinker et $115 - 130\text{KWh/t}$ de ciment [94] à raison de $55 - 60\text{€/MWh}$ (Tarif EDF). En plus, il faut prendre en considération l'énergie nécessaire à l'extraction et le transport des matières premières, le broyage, le stockage, etc. Pour ces quelques motifs soulevés, il demeure évident que promouvoir des matériaux à empreinte économique et écologique moins forte est nécessaire. Ci-après un schéma descriptif du principe de fabrication de ciment par voie sèche qui est la moins énergivore (Fig 2.14).

9. On parle généralement de ciment portland en référence à la pierre calcaire de l'île de Portland se trouvant outre-manche (Angleterre)

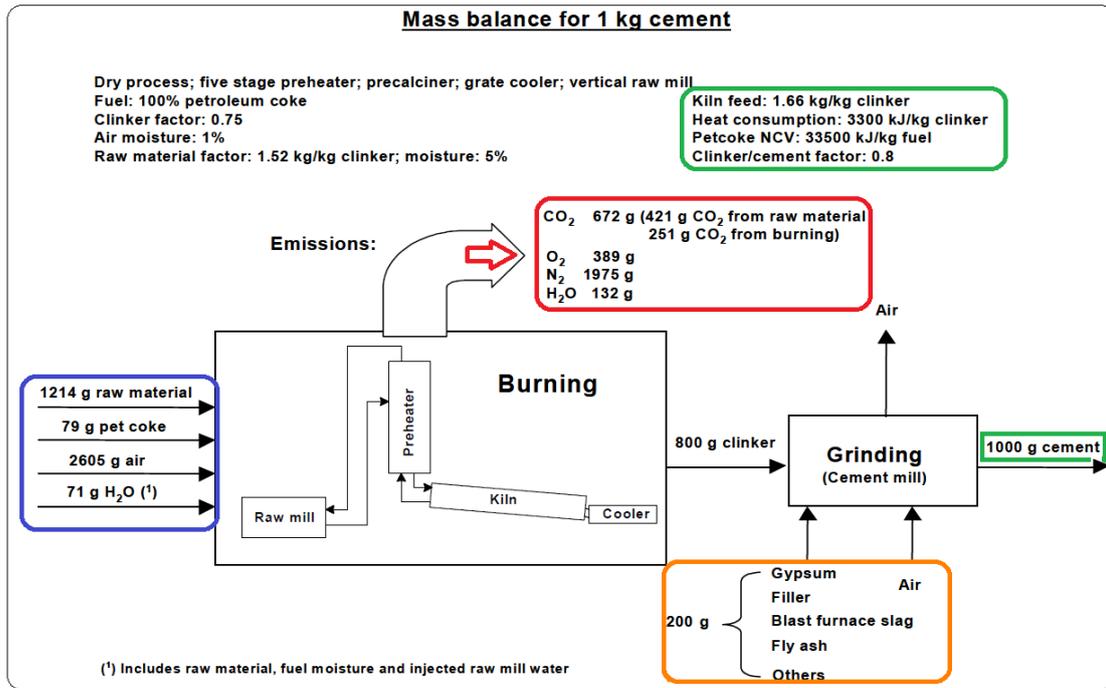


Figure 2.14 – Équilibre de fabrication du ciment par voie sèche [95]

2.6 Hydratation du ciment

Il convient de rappeler par ailleurs que le ciment est un liant hydraulique (réagissant avec l'eau). En réalité, lors de sa fabrication, le calcaire fournit l'apport en oxyde de calcium (CaO), les argiles eux, la silice (SiO_2), l'alumine (Al_2O_3) et l'oxyde de fer (Fe_2O_3) [96]. Il est également nécessaire de procéder à un broyage fin ($\leq 100 \mu m$) à la fin du cycle, ainsi qu'un mélange des constituants. Il faudra cependant y incorporer du gypse ($\langle CaSO_4, 2H_2O \rangle$) nécessaire au retardement de la prise ainsi que des additions éventuelles afin d'obtenir des propriétés rhéologiques et mécaniques spécifiques. Les proportions des principales constituants sont données dans le Tab 2.10.

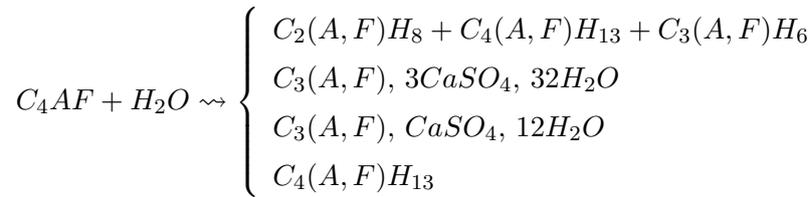
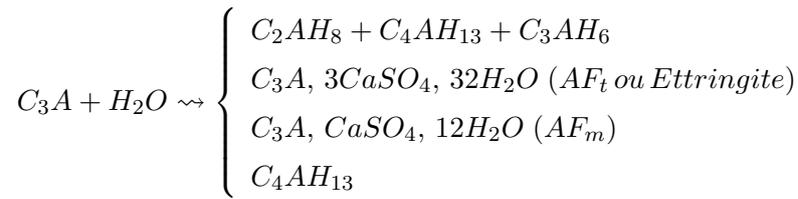
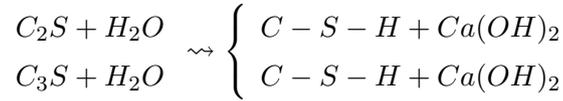
Nom	Formule chimique	Proportion
Silicate tricalcique ou alite	$C_3S = 3CaOSiO_2$	55 à 70%
Silicate bicalcique ou bélite	$C_2S = 2CaO, SiO_2$	18 à 20%
Aluminate tricalcique ou célite	$C_3A = 3CaO, Al_2O_3$	8 à 10%
Aluminoferrite tétracalcique ou brownmillerite	$C_4AF = 4CaO, Al_2O_3Fe_2O_3$	6 à 10%

Tableau 2.10 – Principales fractions chimiques dans le ciment hydraulique ainsi que leur proportions respectives [93].

Les ciments ne possèdent pas réellement des propriétés pouzzolaniques propres mais plutôt des propriétés liantes. La définition proposée par LEA [?] est celle qui est souvent présentée et est semblable à celle reprise dans les normes ACTM C 125-07 : « Les pouzzolanes sont communément définies comme des matériaux n'ayant pas de propriétés liantes en eux-mêmes mais qui, en se combinant avec de la chaux à température ordinaire

et en présence d'eau, forment des composés insolubles stables possédant des propriétés liantes ».

L'hydratation du ciment passe par la tenue de multiples réactions chimiques. Ce sont ces réactions qui donnent naissance à des hydrates (les silicates de calcium hydratés ou C-S-H) et aux composés indispensables à la durabilité des matrices tels que la portlandite ou les hydrates divers. Les schémas réactionnels durant l'hydratation sont les suivants [93][96] :



Selon MAZARS [93], une part de ciment portant de rapport pondérale $\frac{E}{C} = 0,5$ a les proportions suivantes à l'issue des réactions d'hydratation (à 28 jours) :

- * \implies 86% d'hydrates dont :
 - \approx 56 % de C-S-H
 - \approx 20 % de portlandite ($Ca(OH)_2$)
 - \approx 10 % de sulfoaluminates
- * \implies 7% d'eau
- * \implies 7% de vides

2.6.1 Les silicates de calcium hydratés \rightsquigarrow C-S-H

Il s'agit de la principale phase hydratée produite. La famille des C-S-H regroupe un grand nombre de composés de la base ternaire ($mCaO, nSiO_2, pH_2O$). Les C-S-H sont souvent appelés gel C-S-H du fait de la faible cristallisation et de sa forte teneur en eau. Au microscope, les C-S-H semble correspondre à des feuillets très minces qui par enchevêtrement, s'enroulent sur eux même donnant naissance à des tubes creux [93]. Ils sont généralement de densité située entre 2,00 et 2,65 g/cm^3 avec une forte surface spécifique (de l'ordre de 10 m^2/g) [96]. Des auteurs ont déjà proposé des modèles de structuration quant aux particules élémentaires des C-S-H (Fig 2.15). Sa structure est

généralement décrite comme étant un microcristal à interlamellaires enchevêtrées [93]. Celle-ci se dépose autour des grains et en assure la liaison entre celle-ci et la matrice [97]. D'où son importance car elle joue un rôle de premier ordre dans certains mécanismes de prise, de résistance, de durabilité, etc.

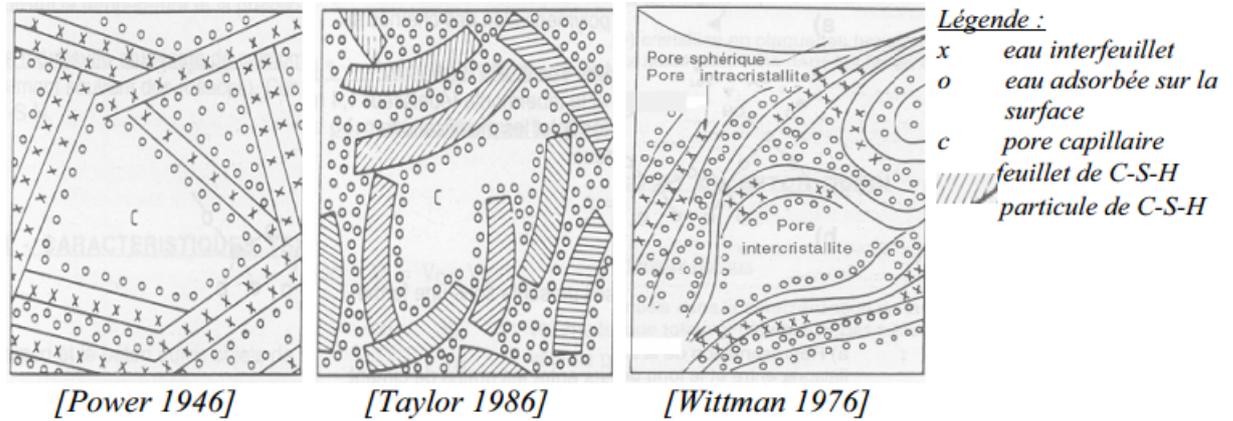
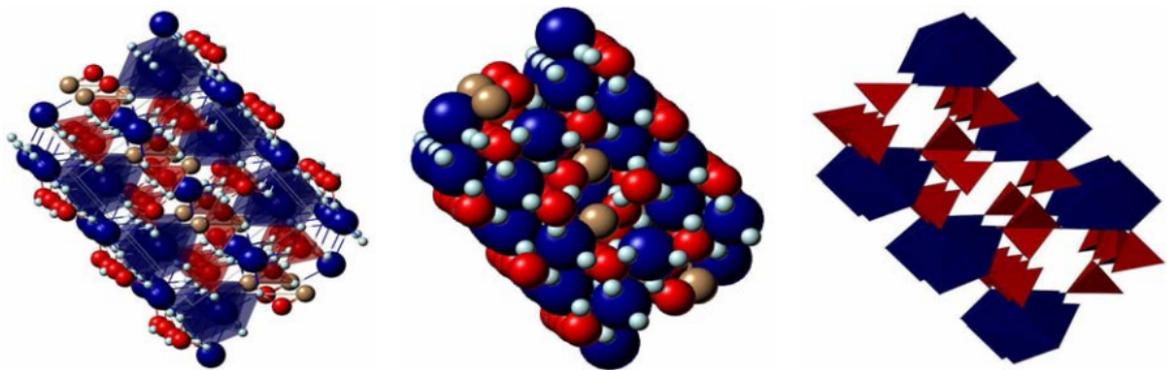


Figure 2.15 – Représentation schématique du gel C-S-H [96]

SIERRA se basant sur les travaux de FELDMAN (cité par [93]) considère que la cohésion et donc la résistance de la matière a pour origine :

- La cohésion et les soudures interlamellaires ;
- La structuration de l'eau interfeuillets et de l'eau interlamellaires fixée par des forces superficielles type VAN DER WAALS grâce à des ponts hydrogène.

Des recherches utilisant la diffraction aux rayons X ou encore les nanotechnologie ou des techniques divers d'identification [98][99][100][101][102], sont arrivées à la conclusion que la structure des C-S-H ressemblerait plutôt à celui de la tobermorite (Voir Fig 2.16) $[Ca_4Si_6O_{15}(OH)_{22}H_2O]$ dite 11 Å ([103]) ou jennite $[Ca_9Si_6O_{18}(OH)_{68}H_2O]$ [104] ou à leur association [105][106].



Légende : Ca (gros bleu) Si (intermédiaire + rouge) OH (intermédiaire - violet) O (petit turquoise)

Figure 2.16 – Représentation moléculaire de la Tobermorite [103].

Comme souligné tantôt, les C-S-H sont issus de l'hydratation de l'alite (C_3S) et de la bélite (C_2S). Leur germination et leur maturation correspondent à l'existence d'une structure dont les auteurs divergent sur sa nature physico-chimique (Fig 2.17 ; Fig 2.18) :

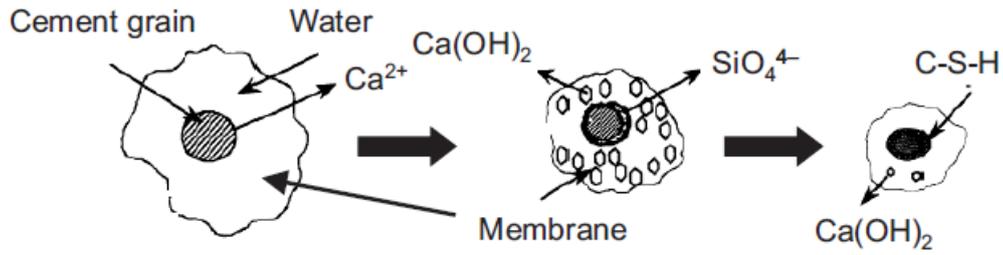


Figure 2.17 – Modèle colloïde du gel C-S-H [107].

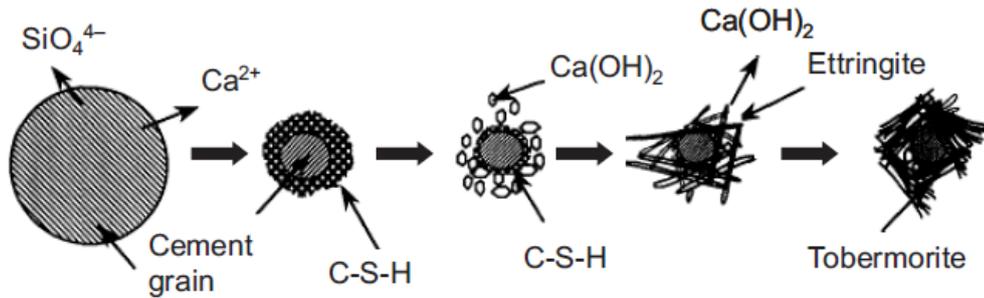
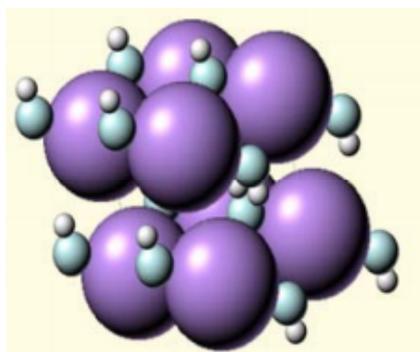


Figure 2.18 – Modèle cristal du C-S-H [107].

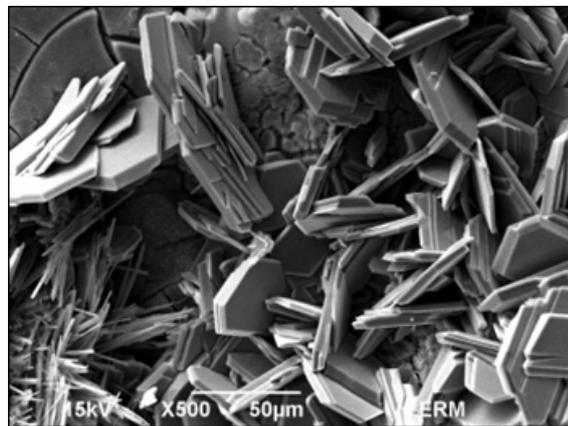
Les C-S-H jouent sans nul doute un rôle primordial dans les matrices cimentaires. Ils sont les principaux éléments responsables de la cohésion et du durcissement du ciment. MANZANO [97] considère qu'ils sont les principaux facteurs déterminants les caractéristiques physiques et chimiques des matrices cimentaires.

2.6.2 La portlandite $Ca(OH)_2$

Issue de l'hydratation de l'alite (C_2S) et de la bélite (C_3S), sa formule chimique est $Ca(OH)_2$. Lors de l'hydratation, sa germination donne naissance par cristallisation à des plaquettes hexagonales empilées (2.19b). HENDERSON (citée par [96]) propose la représentation atomique disposée à la Fig.2.19a et donne les caractéristiques suivantes : Masse volumique $\rho = 2,25 \text{ g/cm}^3$; pH = 12,5 ; Solubilité (20°C) = 1,2 g/l [96].



(a) Structure moléculaire de la portlandite



(b) Analyse MEB de la portlandite (LERM)

Figure 2.19 – Modèle moléculaire et structure de portlandite [96]

Les cristaux de portlandite présentent un clivage particulier [93][108]. Son début de précipitation sert par ailleurs de gâchette à la prise. Ce qui fait qu'il joue un rôle non moins important notamment dans la résistance mécanique du béton, au niveau des interfaces pâte-granulat (auréole de transition ou ITZ). En effet, pour des bétons courants, à la rupture, les laminations dues aux contraintes principales, sont observées en ces endroits. L'hydratation des C_3A et des C_4AF passent par la formation d'autres types de composées. Il y a notamment la formation précoce d'ettringite $C_6AS_3H_{32}$ ¹⁰ sous forme de prismes enchevêtrés autour du granulat cimentaire. Sa formation est requise en vue d'éviter les phénomènes dits de prise « flash ». Sa transformation en monosulfoaluminate $C_4AS_3H_{12}$ structurée en plaquettes hexagonales est observée par la suite. Il y a également d'autres types d'hydrates (aluminates) qui peuvent être formées (C_nAH_m). La cinétique globale d'hydratation du ciment décrite par divers auteurs pourrait être représentée comme ci-après (Fig 2.20).

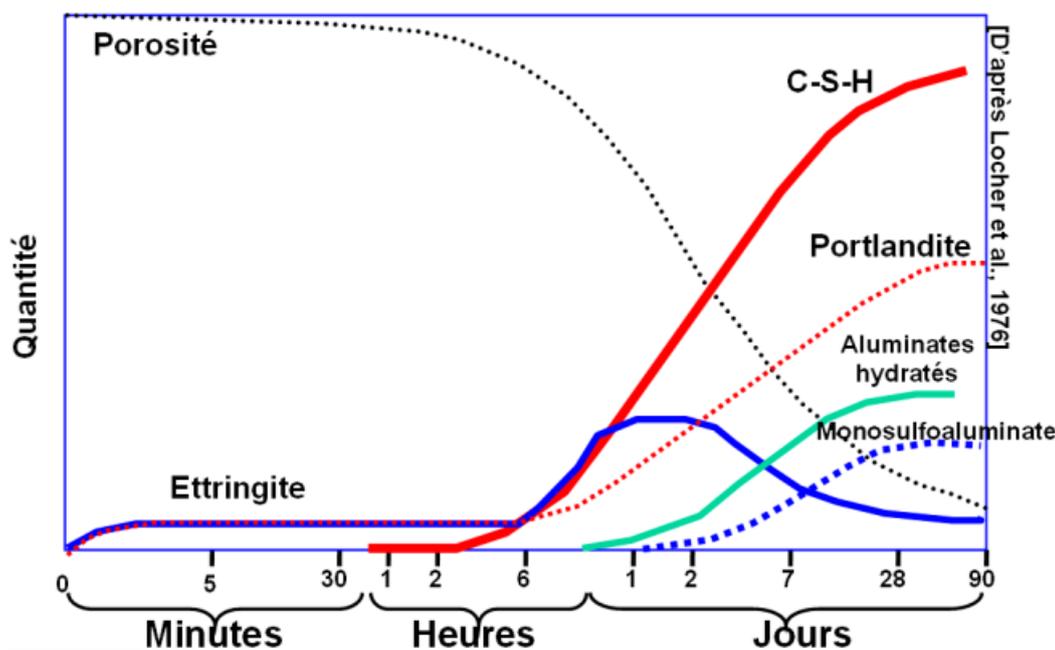


Figure 2.20 – Cinétique d'hydratation du ciment.

Ces différentes étapes de formation sont typiques de l'hydratation d'un ciment courant. Leur connaissance permet d'apprécier les différents processus se déroulant lors de l'hydratation. Ce qui permet de favoriser ou de bloquer des mécanismes cibles, afin d'avoir des effets spécifiques tels que : la prise rapide ou retardée, contrôle de la chaleur d'hydratation, etc.

10. Identifié initialement par E. CANDLOT en 1890, l'ettringite est également appelée « sel de CANDLOT »

2.7 La porosité dans les matrices cimentaires

Il ressort de travaux antérieurs que la porosité est un facteur important dans la détermination du module élastique [93], de la résistance la compression (POWERS, BALSHIN, HASSELMAN et RYSHKEWITCH)[109]. La porosité du béton est une fonction évoluant inversement au degré d'hydratation (Eq.2.3a;2.3b)[109] et reste croissante proportionnellement au rapport Eau/Ciment [93].

$$q \approx 1 - 0.5 \left(\frac{t_R}{t} \right)^{0.2} \quad (2.3a)$$

$$\sigma = \sigma_0 (1 - P)^A \quad (\text{d'après BALSHIN}) \quad (2.3b)$$

Dans ces equations :

q = degré d'hydratation ; t_R = temps de référence (= 3 jours) ; t = âge de la matrice.

σ = Résistance en compression de la matrice ; σ_0 = Résistance en compression pour une porosité nulle ; P = porosité de la matrice ; A = constante expérimentale.

- Pour un rapport E/C croissant, le volume des pores ainsi que leur diamètre croissent au même titre (Fig 2.21).
- La variation de 1 % de la porosité entraîne une chute de résistance de ≈ 2 MPa et une perte d'élasticité de ≈ 2000 MPa (Fig 2.22)[93].
- Il existe une valeur de porosité critique en deçà de la quelle, le chargement de la matrice cimentaire entraîne son effondrement [109].

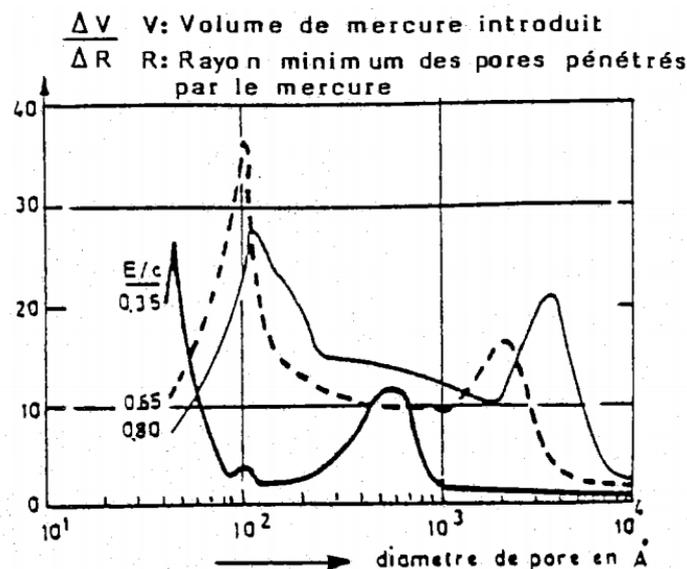


Figure 2.21 – Distribution de la porosité relativement à E/C (VERBECK et HELMUTH [93]).

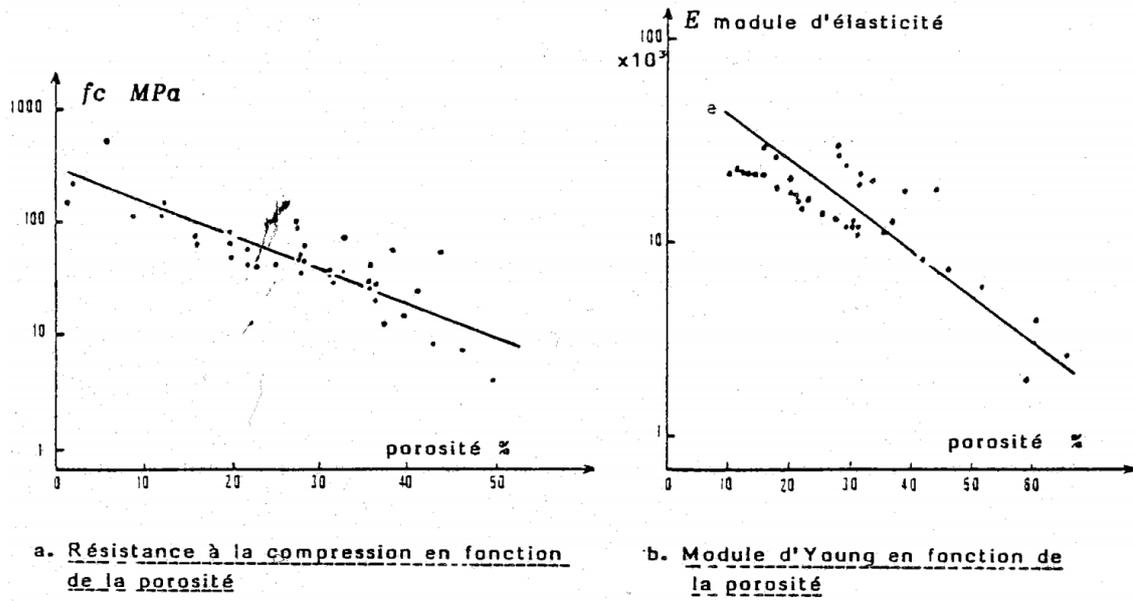


Figure 2.22 – Variation de la résistance et du module élastique en fonction de la porosité (FELDMAN et BAUDOIN [93]).

Il existe selon MAZARS[93] et NIELSEN[109] deux types de pores à considérer (Fig 2.23) :

- (a) Les pores fins des C-S-H de dimension de l'ordre de 50 à 100 Å.
- (b) Les pores capillaires résultats des vides laissés par l'eau effective ayant réagi, et de dimension pouvant aller jusqu'à 1000 Å.

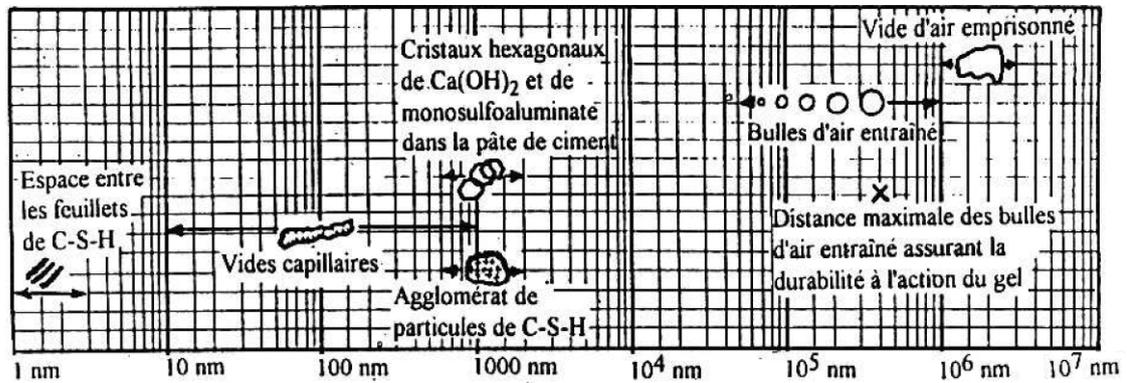


Figure 2.23 – Porométrie et phases d'une matrice cimentaire (MEHTA (1986)).

Même si BALSCHIN considère que c'est la porosité totale qui déterminait la résistance (Eq.2.3a), des travaux effectués par GRANJU et Maso [108][110] ont semblé prouver que seuls les pores capillaires impactaient sensiblement cette dernière.

2.8 L'interface matrice-granulat

Le béton peut être considéré comme triphasique avec une structure particulière au voisinage des granulats [111]. Cette zone dite auréole de transition ou ITZ (Interfacial Transitional Zone) désigne un milieu physique gouvernant la qualité de l'adhérence entre la matrice et le granulat. Cette zone est munie de certaines propriétés spécifiques. Dans un béton ordinaire, l'endommagement surviendrait à cet endroit. En plus il joue un rôle déterminant, à travers sa perméabilité, sur durabilité de la matrice (diffusion, lixiviation des granulats, etc). Elle possède les propriétés suivantes selon SCRIVNER et PRATT [110] :

- La porosité est croissante à l'approche de l'ITZ. Ceci notamment du fait de la pellicule d'eau d'épaisseur environ $10\ \mu m$ entourant le grain lors du gâchage [108]. Cette porosité résulte en fait d'un effet de paroi ;
- Les cristaux de portlandite sont en proportion croissante et présentent un clivage particulier mis en évidence par les travaux de FARRAN et BARNES [93] notamment ;
- Le taux d'ettringite y augmente considérablement notamment du fait de son rôle lors du gâchage.

Ces propriétés ont bien sûr un impact sur les caractéristiques de la matrice [112]. Pour MAZO [108], on peut citer parmi ceux-ci les paramètres suivants : le module élastique, le seuil d'élasticité, la génération des fissures, etc. D'autres études ont cependant limité l'éventuel impact ; le qualifiant de faible, notamment sur les granulats calcaire [113][114].

La structure de l'ITZ a été étudiée antérieurement et 4 modèles principaux en ressortent, décrivant deux zones principales :

1. Un film duplex constitué d'un film d'épaisseur $0,5\ \mu m$ de cristaux de portlandite orientés préférentiellement, superposé à un film de C-S-H de même épaisseur selon BARNES [115]. Par contre pour ZIMBELMANN [116], MONTEIRO [115] et BENTUR [115], le film duplex est d'épaisseur $2\ \mu m$ à $3\ \mu m$ (Fig 2.24) et est constitué de gros cristaux de portlandite clivés ainsi que de l'ettringite.
2. Cette zone est d'épaisseur $20\ \mu m$ selon BARNES [117] mais est de $50\ \mu m$ pour ZIMBELMANN [116](Fig 2.24).

Les auteurs divergent également sur sa composition :

- (a) Il serait constitué de gros cristaux de portlandite ainsi que des C-S-H [117] ;
- (b) De cristaux d'ettringite enchevêtrés (selon ZIMBELMANN [116]) ;
- (c) De grains de Hadley¹¹(Fig 2.25) (pour MONTEIRO (1986)).

11. Ce sont des grains de ciment anhydres, c'est à dire non hydratés

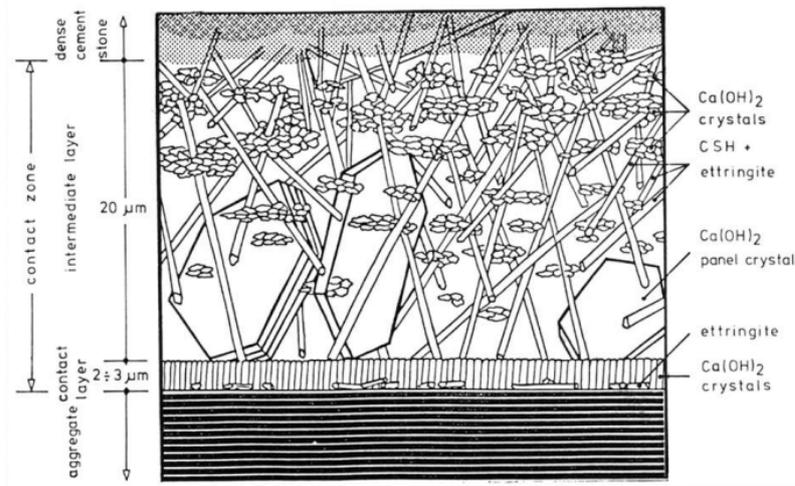


Figure 2.24 – Modèle de l'ITZ selon ZIMBELMANN [116].

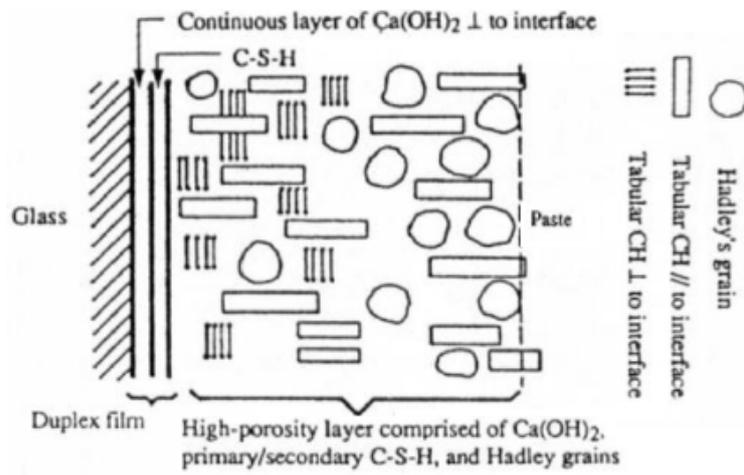


Figure 2.25 – Modèle de l'ITZ selon BARNES [115].

Bilan de la Partie



- Les sédiments sont des matériaux de nature silico-argilo-calcaire, issus de phénomènes d'érosion/dépôt et possédant des propriétés spécifiques. Ils sont constitués essentiellement de :
 - ↪ Une matrice minérale (quartz, feldspaths ou carbonates, etc). Des fractions argileuses (kaolinite, montmorillonite, illite ou encore les smectites)
 - ↪ la fraction organique (débris de végétaux, micro-organismes, humine, acides fulviques et humiques)
 - ↪ une relative forte teneur en eau, et la présence de polluants organiques et minéraux divers.
- Du fait de leur finesse, la fraction argileuse et les matières organiques présentent sous différentes formes transitoires successives ou concomitantes, sont favorables à la captation de certains contaminants minéraux (Pb, Cr, Zn etc) ou organiques (HAP, PCB, etc) ; ces derniers fixés dans des complexes argilo-humiques.
- A l'instar des méthodes thermiques, physiques ou chimiques, les techniques de traitement visent l'élimination d'une fraction spécifique, ou l'amélioration de certaines propriétés cibles ou encore la modification d'autres caractéristiques physico-chimiques du matériau. Dans nos études, les techniques physiques (broyage) et thermiques (calcination) sont privilégiés du fait leur aptitude à activer le matériau et pouvoir ainsi permettre l'utilisation efficace des sédiments en tant qu'addition minérale dans les matrices cimentaires. Un intérêt singulier sera par ailleurs accordé à la calcination "*flash*" du fait notamment de son manque d'antécédents quant à son application dans le domaine du traitement des sédiments.
- La réglementation actuelle permet de fixer des valeurs seuils, définissant la dangerosité, la possibilité d'utilisation dans les filières de valorisation. On fera référence aux seuils GEODE (N1 et N2) et ISDI dans nos cas d'étude.
- Un matériau cimentaire est toujours un conglomérat de plusieurs composés : résultats de l'hydratation. Il est nécessaire d'évaluer avec pertinence les effets de la présence de sédiments. Il existe au sein des matrices cimentaires deux catégories de pores. Les pores fins ($\lesssim 100 \text{ \AA}$) des CSH et les pores capillaires de l'ordre de $\lesssim 1000 \text{ \AA}$ qui peuvent être modifiées à divers niveaux par la présence d'additions minérales en général et des sédiments fins en particulier.

Dans la suite, la deuxième partie de ce travail sera consacrée à la présentation des principales méthodes expérimentales qui seront utilisées tant dans les méthodes de formulation ainsi que dans l'étude de l'impact physico-chimique de la présence des sédiments sur la matrice cimentaire.



Deuxième partie

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

MÉTHODES DE FORMULATION

Sommaire

3.1	La méthode de FERET (1892)	72
3.2	La méthode de BOLOMEY (1925)	72
3.2.1	Optimisation du squelette granulaire	72
3.2.2	Calcul de la résistance	73
3.2.3	Quantité d'eau de gâchage d'un béton.	74
3.3	La méthode d'ABRAMS (1920)	75
3.3.1	Optimisation du squelette granulaire	75
3.3.2	Calcul de la résistance	75
3.3.3	Quantité d'eau de gâchage	76
3.4	Méthode de POWERS (1946)	77
3.5	Méthode de FAURY (1942)	77
3.6	La méthode de DREUX – GORISSE (1970)	77
3.6.1	Squelette granulaire	77
3.6.2	Calcul de la résistance	78
3.7	Le modèle d'empilement compressible (MEC)	78
3.7.1	Notion de compacité virtuelle	79
3.7.2	Coefficient de desserrement a_{ij}	80
3.7.3	Coefficient de paroi b_{ij}	81
3.7.4	L'énergie de serrage K	81
3.7.5	Calibration du modèle pour les poudres	83

Les précurseurs du domaine de la formulation des matrices cimentaires tels que FERET, LABRAMS, GRAAF, OU BOLOMEY ont suggéré que la résistance d'un mortier ou d'un béton dépend en premier lieu de :

- (a) de la qualité du ciment, de la durée et du mode de durcissement ;
- (b) du rapport des quantités de liant et d'eau de gâchage, ainsi que la compacité du squelette.

$$R = f(K, C, E) \quad (3.1)$$

Il existe plusieurs méthodes de formulation, permettant la détermination des différentes proportions (ciment, eau, sable, granulats). Ces méthodes visent globalement à définir un mélange optimal en déterminant les dosages volumétriques ou préférentiellement pondéraux, des différentes fractions [118]. Selon BARON et LESAGE [46], il est loisible de distinguer trois catégories de méthodes :

- ❶ **Les méthodes basées sur un ajustement de la courbe granulométrique** dite de référence, construite à partir des courbes granulométriques partielles des granulats. Il s'agit du cas des méthodes de CAQUOT, FAURY, BOLOMEY, JOISEL, CALIFORNIENNE, ABRAMS, GRAAF, FULLER.
- ❷ **Les méthodes basées sur la recherche expérimentale de la compacité maximale** à partir du dosage théorique, l'énergie de serrage ou de mise en place. C'est le cas des méthodes de VALETTE, LEZY, BUISSON, TEXAS, DREUX-GORISSE etc.
- ❸ **Enfin les méthodes dites innovantes ou novatrices** telles que la méthode des empilements compressibles (MEC) [113]. En 2004, il y a eu l'approche dite du mortier de béton équivalent (MBE), ou encore le plan d'expérience (PdE).

L'ensemble de ces méthodes semblent avoir en commun le principe suivant dit *principe de la compacité optimale* déjà énoncé en 1936 par BOLOMEY : « *Le problème de la granulation consiste ainsi à trouver un ballast offrant le minimum de vides qui pourront être complètement remplis par un volume minimum de pâte liante. C'est la condition de compacité* ». Par ailleurs, l'utilisation des sédiments dans le squelette granulaire peut modifier certaines propriétés du béton (résistance mécanique, durabilité) [39][66][11][18]. Ceci notamment du fait de sa finesse, de la demande en eau supplémentaire, la nature physico-chimique des sédiments (présence de contaminants), et de certaines propriétés argileuses etc.

3.1 La méthode de Feret (1892)

L'ingénieur français FERET [119] a jadis établi en 1892 l'expression de la résistance en compression d'un mortier ou béton par la formule suivante [43] :

$$R_{cp} = K_{Feret} * \left(\frac{c}{e + v} \right) \quad (3.2)$$

Cependant, cette formule s'est avérée très peu exacte et peu généralisable. C'est pourquoi cette expression sera remplacée par l'auteur quelques années plus tard par l'expression de l'Eq 3.3 :

$$R_{cp} = K_{Feret} * \left(\frac{c}{1 - s} \right)^2 \quad (3.3)$$

En remarquant que pour une unité de volume de béton ou mortier on a un volume unitaire de l'ensemble des phases, on peut alors écrire la célèbre formule (Eq 3.4) :

$$R_{cp} = K_{Feret} * \left(\frac{c}{c + e + v} \right)^2 \quad (3.4)$$

Dans ces expressions :

- R_{cp} = résistance en compression à 28 jours en MPa ; K_{Feret} = coefficient de résistance. Il est fonction du type de ciment et de sa qualité, mais également de la durée et du mode de durcissement (cure)
- c = volume du ciment par unité de volume du béton (cm^3) ; s = volume du sable ou des gravillons par unité de volume du béton (cm^3)
- e = volume de l'eau par unité de volume du béton (cm^3) ; v = volume des vides (air) par unité de volume du béton (cm^3).

Les formules ci-haut expriment ainsi une relation de proportionnalité entre la résistance du mortier et le dosage en ciment de la pâte liante. L'importance de la compacité du squelette granulaire est exprimée également à travers le terme $(1 - s)$.

3.2 La méthode de Bolomey (1925)

3.2.1 Optimisation du squelette granulaire

Il s'agit d'une méthode inspirée de la théorie dite de FULLER pour laquelle le paramètre A (décrit dans la suite) est pris nul. Elle permet une optimisation granulaire, ciment compris, permettant le traçage de la courbe de référence sur la base des courbes granulaires partielles de sorte que cette dernière soit la plus proche possible de la courbe de référence théorique décrite par la formule ci-dessous. Son tracé dans un repère semi logarithmique

correspond à un quart d'ellipse complétée par une portion de parabole.

$$P = A + (100 - A) \sqrt{\frac{d}{D_{max}}} \quad (3.5)$$

p = pourcentage des grains de diamètre inférieur à d || D = diamètre du plus gros grain
 $A \in \langle 8; 16 \rangle$ = paramètre de calibrage relative à la forme des grains et au dosage en ciment.

3.2.2 Calcul de la résistance

En 1925, en se basant sur des travaux de FERET, BOLOMEY [45] proposait une formule de prédiction de la résistance d'un mortier connaissant le dosage en eau, en ciment et la masse volumique. Il disait à ce propos : « *La résistance des mortiers et bétons est influencée par : le dosage et la qualité du ciment ; la quantité d'eau de gâchage ; la durée et le mode de durcissement ; la densité du béton, fonction elle-même de la compacité, c'est-à-dire de la plus ou moins grande porosité ; la composition granulométrique et la nature du ballast, le degré de serrage et la consistance du béton* ». Il proposait la formule de chantier suivante (Eq 3.6) :

$$R_{cp} = K_{Bolomey} * \left(\frac{C}{E} - 0.5 \right) \quad (3.6)$$

Ce dernier est un cas particulier d'une formule générale (Eq 3.7) pour le cas $\frac{\rho}{\rho_{théo}} = 1$ et $B = 1$ et $B \in \langle 0.9 - 2.5 \rangle$. La formule générale intègre l'influence de la compacité ou encore de la masse volumique.

$$R_{cp} = \left(\frac{K_{Bolomey}}{2} \right) * \left[\left(\frac{\rho}{\rho_{théo}} \right) * \frac{C}{E} \right]^B \quad (3.7)$$

Dans les formules ci-dessus :

- R_c = Résistance à la compression, à l'âge considéré, en kg/cm^2 ou MPa.
- ρ = Masse volumique du béton lors de sa mise en œuvre || $\rho_{théo}$ = Masse volumique théorique (kg/cm^3); $\frac{C}{E}$ = Rapport de la masse du ciment à celle de l'eau de gâchage.
- B = Coefficient dépendant de la nature du ciment $B \in \langle 1.2 - 2 \rangle$.
- $K_{Bolomey}$ = Coefficient de résistance, fonction de la qualité du ciment, la durée et le mode de durcissement du béton. $K_{bolomey}$ peut varier dans la plage de valeurs suivantes (Tab.3.1) (Valeurs en MPa) :

Type de ciment	7 Jours	28 Jours
Ciments ordinaires	14 ~ 18	18 ~ 25
Ciments à hautes résistances	20 ~ 28	28 ~ 35

Tableau 3.1 – Valeurs du coefficient $K_{Bolomey}$ [43]

3.2.3 Quantité d'eau de gâchage d'un béton.

La quantité d'eau de gâchage est un paramètre tout aussi important que le dosage en ciment. BOLOMEY en 1936 [43], établissait que dans un mortier ordinaire, ajouter $1 \text{ dm}^3 (1 \text{ l})$ d'eau en plus est équivalent à la suppression de 2 kg de ciment ou une baisse en résistance de $0,2 \text{ MPa}$. Au même titre, une variation de 1% du rapport E/C ferait chuter la résistance de 2 MPa [44]. La quantité d'eau de gâchage est fonction de la granulation du squelette, de la consistance, etc. La formule proposée est la suivante (Eq 3.8 [44]) :

$$E = \sum_{i=1}^n e_i = \sum_{i=1}^n \left[\frac{p * N}{(d_i * d_{i+1})^{1/3}} \right] \quad (3.8)$$

e_i = poids de l'eau nécessaire pour gâcher le poids P, exprimé en kg ou en % du poids total des matières sèches, d'une des composantes du béton dont le diamètre des grains est compris entre d_i (en mm) et d_{i+1} (en mm).

N = Coefficient variable avec la densité absolue de la roche d'où provient le granulat, avec les caractéristiques physico-chimique du granulat (forme, rugosité, etc.), avec la consistance désirée. La paramètre N peut admettre les valeurs suivantes (Tab 3.2) :

Consistance du béton	Grains arrondis (ballast roulé)	Grains anguleux (ballast concassé)
Terre humide (béton damé)	0,080	0,095
Pâteuse (béton armé)	0,090 ~ 0,095	0,100 ~ 0,110
Fluente (béton coulé)	0,100 ~ 0,110	0,120 ~ 0,130

Tableau 3.2 – Valeurs du coefficient N [43]

Pour les granulats fins (les fines) ainsi que les poudres, il convient d'admettre (Tab 3.3) :

Matériaux	Eau (E)
Ciment	$0,23 * P$
Poudre de pierre, limon	$0,35 * P$
Sable fin de rivière	$0,35 * P$
Hydrate de chaux, trass	$0,50 * P$

Tableau 3.3 – Calcul de l'eau de gâchage [43]

Il est utile de noter que cette méthode permet de calculer E à 5% près, selon les résultats d'expérimentation de BOLOMEY [43].

3.3 La méthode d'Abrams (1920)

3.3.1 Optimisation du squelette granulaire

Cette règle d'optimisation granulaire fût énoncée par ABRAMS (en 1920) en vue de trouver un mélange optimal basé sur une régulation du module de finesse. Son principe repose sur la détermination des proportions volumiques du mélange granulaire (du squelette granulaire) sur la base d'un module de finesse global du mélange [118]. Ce dernier est fonction du dosage en ciment et du D_{max} du granulat le plus gros, et est choisi de sorte à obtenir une quantité de vides réduits au maximum. Sa dépendance peut même être étendue à divers paramètres : forme, nature et dimension des granulats, dosage en ciment, résistance et plasticité désirée, etc [120]. La règle de calcul est rappelée ci-dessous : elle permet de calculer les pourcentages relatifs de granulats de modules de finesse M_{f1} et M_{f2} pour obtenir un module M_f choisi pour le mélange. Parce qu'il est logique de considérer que l'eau d'apport est proportionnelle à la finesse de granulat et des vides devant être remplis. Les proportions des différents granulats sont données ci-après (Eq 3.9 [118][120] :

$$p_1 = \left(\frac{M_f - M_{f1}}{M_{f1} - M_{f2}} * 100 \right) \quad p_2 = \left(\frac{M_f - M_{f2}}{M_{f1} - M_{f2}} * 100 \right) \quad (3.9)$$

Cette méthode peut être étendue aux mélanges triphasés. On aura alors : Soit M_{f1} , M_{f2} , M_{f3} avec $M_{f1} \leq M_{f2} \leq M_{f3}$. On considère tout d'abord un mélange virtuel de module M_{fb} constitué des fractions 1 et 2. Ces deux fractions seront en proportion S_1 et S_2 ($S_1 + S_2 = 100\%$) dans le mélange binaire virtuel. Dans le mélange réel final on a alors :

$$p_1 = \left(= \frac{M_f - M_{fb}}{M_{f3} - M_{fb}} (100 * S_1) \right) \quad p_2 = \left(= \frac{M_f - M_{fb}}{M_{f3} - M_{fb}} (100 * S_2) \right) \quad p_3 = \left(= \frac{M_f - M_{f3}}{M_{f3} - M_{f2}} \right) \quad (3.10)$$

Il est primordial de choisir un module de finesse en cohérence avec le cahier des charges et des matériaux à disposition. Toute la pertinence du modèle dépend en effet de ce paramètre.

3.3.2 Calcul de la résistance

En 1920, ABRAMS sur la base de milliers d'essais, proposa une relation de calcul de la résistance en compression d'un mortier. Cette dernière est fonction des volumes d'eau de gâchage, du volume apparent du ciment et de paramètres-fonctions de la qualité du liant. La relation est décrite ci-dessous (Eq 3.11) :

$$R_{cp} = \frac{K_{Abrams}}{A^x} \quad \rightsquigarrow \text{logarithmique : } \ln R_c = \ln K_{Abrams} - x * \ln A \quad (3.11)$$

$x = V_E/V_C =$ Rapport du volume d'eau au volume apparent du ciment.

K et A sont des coefficients fonction de la qualité du ciment, la durée et le mode de durcissement. ABRAMS a indiqué les valeurs (essais de 1920 sur éprouvettes $15\text{ cm} * 30\text{ cm}$) à 28 jours [43] : $K = 98.5$ (MPa) et $A = 7$. D'autres auteurs ont également donné des

valeurs pour ces paramètres (Tab 3.4).

Paramètres	7 Jours	28 Jours
K_{Abrams}	$\simeq 63.45$	$\simeq 96.55$
A	$\simeq 14$	$\simeq 8.2$

Tableau 3.4 – Valeurs des coefficients K_{Abrams} et A [121][122]

3.3.3 Quantité d'eau de gâchage

Pour BOLOMEY [123], il est logique de supposer que la quantité d'eau de gâchage doit être proportionnelle au volume des vides d'un ballast, c'est-à-dire inversement proportionnelle à sa densité apparente. Si parallèlement, on estime que chaque particule devra être entourée d'une mince pellicule d'eau, on peut aussi convenir que la quantité d'eau de gâchage doit être proportionnelle à la surface des grains ou en encore à leur surface spécifique. Ce qui semble d'ailleurs mathématiquement mieux quantifiable, car elle peut être déterminée, indépendamment de la morphologie ou des caractéristiques physico-chimique du grain, grâce à un essai type essai BET (Brunauer-Emett-Teller). L'une ou l'autre méthode permet de calculer E à 5% près. La formule ci-dessous est celle proposée [123] :

$$E = \frac{b}{M_f} \tag{3.12}$$

b est un facteur dépendant de la consistance du béton et de la nature des matériaux. Ces valeurs sont consignées dans le tableau (Tab.3.5).

M_f = Module de finesse du mélange (ciment + granulats). Il correspond au centième de la somme des refus cumulés des tamis considérés.

L'application correcte de cette formule impose d'avoir un $M_f > 2$ mais a l'avantage de permettre le calcul de l'eau de gâchage avec une précision de 5%, ceci quel que soit le dosage en ciment [120].

Mise en œuvre	Grains arrondis	Grains anguleux
	(ballast roulé)	(ballast concassé)
Béton sec damé	34	41
Béton mou	38.5	45
Béton coule	43	52

Tableau 3.5 – Valeurs du coefficient b [123]

3.4 Méthode de Powers (1946)

Il existe également la formule de POWERS [113]. Cette relation fait intervenir le rapport "gel/espace". Les paramètres pris en compte dans ce modèle font intervenir implicitement le degré d'hydratation du ciment [122]. Celle-ci prend la forme décrite par l'équation (Eq 3.13) :

$$R_{cp} = A * x^{-B} \quad (3.13)$$

Dans cette équation :

A et B sont des paramètres à déterminer expérimentalement.

$x = E/C$ = Rapport de la masse d'eau efficace et la masse de ciment.

3.5 Méthode de Faury (1942)

FAURY proposait en 1942 une loi de granulation du type "continu" et inspirée théorie de CAQUOT en rapport avec la compacité d'un granulat monodimensionnel compacté avec un serrage moyen. FAURY définissait donc une courbe granulaire de référence bilinéaire dans un repère en $d^{1/5}$, dont l'ordonnée du point de brisure est d'abscisse $D_{max}/2$ [124]. Théoriquement, cette courbe de référence dite « idéale », tracée pour l'ensemble du mélange (ciment compris), conduirait à la compacité maximale [118]. L'ordonnée du point de brisure se calcule par la formule suivante :

$$P_{(D_{max}/2)} = A + 17 * \sqrt[5]{D_{max}} + \frac{B}{\frac{R}{D_{max}} + 0.75} \quad (3.14)$$

avec $A = 22$ à 38 coefficient la maniabilité (A augmente quand la maniabilité augmente et lorsque le granulat est anguleux) ;

B = coefficient de serrage ; serrage énergique $B = 1$, serrage courant $B = 1,5$;

$R = V_b/S_c$ = rayon moyen du moule, avec V_b volume de béton et S_c surfaces totales mouillées par le béton (effet de paroi).

3.6 La méthode de Dreux – Gorisse (1970)

3.6.1 Squelette granulaire

Cette méthode repose essentiellement sur des constatations expérimentales effectuées sur des milliers de bétons dits satisfaisants. La compilation de ces courbes granulaires, a permis l'approche menant à la détermination d'une courbe granulaire de référence (Fig.3.1). Cette dernière correspond, dans un repère semi logarithmique, à une courbe bilinéaire avec un point de brisure à l'abscisse $D_{max}/2$ pour $D_{max} \leq 20 \text{ mm}$ [118].

Elle représente théoriquement la granulation donnant une matrice "correctement" graduée (contrôle de la ségrégation, absence de fraction granulaire de coupure, etc.) et permet de déterminer les proportions volumiques du squelette granulaire (excluant le ciment contrairement à FAURY (1944), et estime que ce dernier était affaire de résistance).

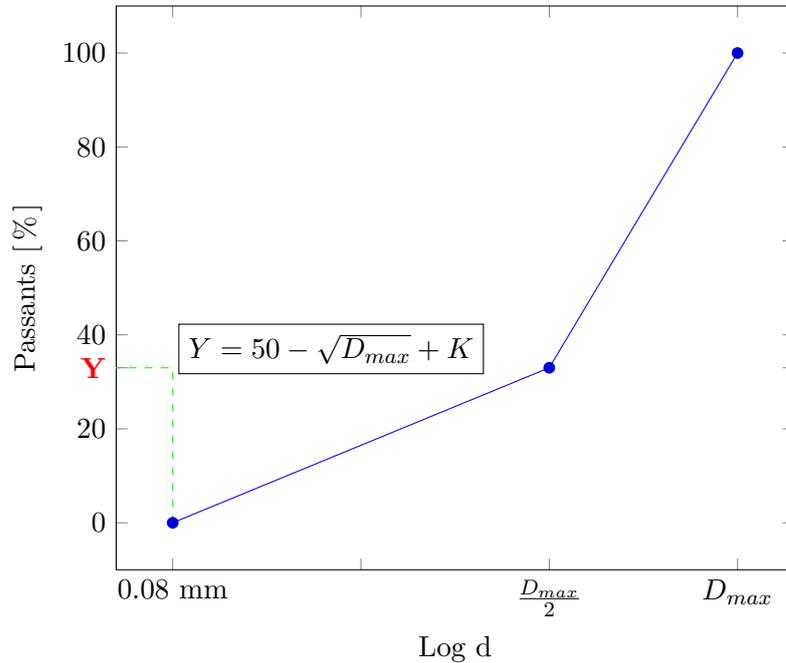


Figure 3.1 – Courbe granulatoire de référence de Dreux [118]

L'ordonnée de point de brisure d'abscisse $D_{max}/2$ est donc donnée par :

$$Y = 50 - \sqrt{D_{max}} + K \quad (3.15)$$

Où on a :

D_{max} = diamètre du plus gros granulat.

K est un terme correctif prenant en compte le dosage en ciment, l'efficacité (énergie) du serrage, la finesse et la forme des granulats, notamment par le module de finesse.

3.6.2 Calcul de la résistance

A partir du cahier de charge et de la formule de BOLOMEY (Eq.3.6), la quantité de ciment est déterminée. La quantité d'eau est-elle déduite du rapport E/C . Aussi il faut inclure des termes correctifs tenant compte de D_{max} et de l'eau d'apport des granulats.

3.7 Le modèle d'empilement compressible (MEC)

C'est bien parce que, la prévision de la compacité d'un mélange granulaire est d'une importance primordiale pour le béton [125] que le problème de fond reste le même. Le MEC fournit une approche relativement nouvelle, même si toutefois inspirée de travaux antérieurs de CAQUOT. Le MEC est la version améliorée du Modèle Linéaire de Compacité

pour mélanges granulaires [126], modèle devenu plustard, Modèle de Suspension Solide [127][128]. Il s'agit d'un modèle de prévision de la compacité des mélanges granulaires secs. Ce modèle autorise désormais la prédiction de la compacité réelle (noté ϕ) d'un mélange à plusieurs classes à partir de la connaissance des compacités de chaque classe monodimensionnelle, de la distribution granulométrique et de l'énergie de la mise en place [37]. Pour décrire le modèle, on peut dire qu'il est basé sur trois principes fondamentaux que nous expliciterons dans la suite :

- la notion de compacité virtuelle,
- l'énergie de serrage,
- Les effets d'interaction granulaire que sont l'effet de paroi et l'effet de desserrement.

DE LARRARD [113] déclare que, l'hypothèse principale de ce modèle est celle de l'additivité des contributions à l'indice de serrage global. Notez également que cette méthode ne tient pas compte de la nature physico-chimique des grains mais uniquement de leur caractéristiques géométriques (aspect physique).

3.7.1 Notion de compacité virtuelle

La compacité virtuelle est la compacité maximale, qu'un mélange peut théoriquement atteindre si ses grains, avaient été arrangés une à une, chaque grain gardant sa forme originelle [113]. C'est l'exemple typique d'un arrangement cubique face centré dont la compacité est de 74% $\cong (\frac{\pi}{3\sqrt{2}})$. En laboratoire, un mélange de sphères parfaites, arrangées aléatoirement avec une énergie maximale (vibration+compression) ne dépasse 63% et ne serait que de 56% par simple versement (arrangement naturel). Toutes les valeurs situées entre ces deux bornes (74%; 64%) sont donc théoriquement atteignables [41]. Il s'agit en conséquence de la compacité réelle du mélange supposant une énergie de mise en place infinie. Dans un mélange granulaire, la compacité virtuelle peut être présentée comme étant fonction des compacités résiduelles propres (β_i), des proportions volumiques, et de paramètres d'interaction (effets de parois et effet de desserrement). Sous les conditions suivantes :

- mélange de n classes i ; la classe i étant dominante (en volume); $1 \leq i \leq n$.
- chaque classe i étant une fraction monodimensionnelle de grains d_i ;
- le diamètre d_i étant compris entre ϕ_i et ϕ_{i+1} avec $\phi_i/\phi_{i+1} \leq 1,26$ ¹².

La compacité virtuelle de la classe i est :

$$\gamma_i = \frac{\beta_i}{1 - \sum_{j=1}^{i-1} \left[1 - \beta_j + b_{ij}\beta_j \left(1 - \frac{1}{\beta_j} \right) \right] y_j - \sum_{j=i+1}^n \left[1 - a_{ij} \frac{\beta_j}{\beta_i} \right] y_j} \quad (3.16)$$

12. Ce sont les tamis normalisés du système français; série de RENARD en progression géométrique de raison $r = \sqrt[10]{10} \cong 1,26$

La compacité virtuelle du mélange est donnée par :

$$\gamma = \inf_{(i)} \langle \gamma_i \rangle$$

Dans les formules ci-dessus, on désigne par :

- γ_i : compacité virtuelle du mélange pour le cas où la classe i est dominante.
- n : nombre de classe granulaire dans le mélange.
- β_i : compacité résiduelle de la classe dominante i (son calcul est donné dans la suite)
- y_j : proportion volumique des grains j dans le mélange.
- a_{ij} : coefficient de desserrement ; effet exercé par les grains fins j dans un empilement de gros grains i (dominants).
- b_{ij} : coefficient de paroi ; effet de dimension ; effet exercé par les gros grains j dans un empilement de grains fins i (dominants).

3.7.2 Coefficient de desserrement a_{ij}

Il s'agit d'un effet local de desserrement provoqué par l'inclusion d'un grain de taille inférieure dans un milieu dominé par des grains de taille plus importante. Ceci du fait que le vide intergranulaire est insuffisant aux grains de petite taille pour leur insertion dans la matrice dominée par gros grains [113]. Ce qui, de ce fait, se passe comme si une diminution de la compacité résiduelle des gros grains devait être enclenchée du fait d'un effet d'éloignement et de décompaction entre les gros grains [41]. Dans la pratique, la détermination du coefficient de desserrement a_{ij} doit se faire de manière expérimentale par calibration. Il faut alors tracer la courbe $e = f(\textit{proportion de fins})$ ou e correspond à l'indice des vides. La valeur de a_{ij} est alors la pente de la courbe dans le cas gros dominants.

$$a_{ij} = f \left(\frac{\partial e}{\partial y_j} \right) \tag{3.17}$$

DE LARRARD (2000), comme LECOMPTE (1997) ont travaillé sur un granulat calcaire [129]. Sur la base d'essais réalisés également sur des granulats courants, les auteurs ont proposé un calcul de l'effet de desserrement des grains j sur les grains i :

Méthode	a_{ij}
DE LARRARD(2000)	$\sqrt{1 - \left(1 - \frac{d_j}{d_i}\right)^{1.02}}$
LECOMPTE (1997)	$\left(\frac{d_j}{d_i}\right)^{0.414}$

Tableau 3.6 – Valeurs du coefficient de désserement a_{ij} [113][129]

3.7.3 Coefficient de paroi b_{ij}

Il représente l'effet de l'inclusion d'un gros grain, dans un milieu dominé par des fins. Il se produit autour du gros grain, une perte de compacité du fait notamment du rapport de dimensions [113]. Le gros grain agit donc comme une sorte de "barrière" induisant du vide et donc la baisse de la compacité résiduelle des grains fins à proximité. Le calcul du coefficient de paroi b_{ij} de j sur i est donné par calibrage et correspond comme pour a_{ij} , à la pente de la courbe déjà évoquée mais pour le cas fins dominants (Eq 3.18).

$$b_{ij} = g \left(\frac{\partial e}{\partial y_j} \right) \tag{3.18}$$

Méthode	b_{ij}
DE LARRARD (2000)	$1 - \left(1 - \frac{d_i}{d_j}\right)^{1.5}$
LECOMPTE (1997)	$\left(\frac{d_j}{d_i}\right)^{1.33} + \frac{d_j}{d_i} \left(1 - \frac{d_j}{d_i}\right)$

Tableau 3.7 – Valeurs du coefficient de paroi a_{ij} [113][129]

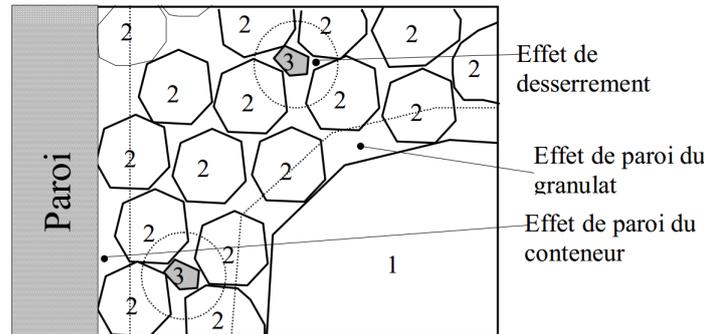


Figure 3.2 – Représentation schématique des effets de paroi et de desserrement [113].

3.7.4 L'énergie de serrage K

Il s'agit de l'énergie de mise en place. Dans le modèle de suspension solide, il représentait tantôt la viscosité fondée sur la théorie de MOONEY et relative à la viscosité d'une suspension. L'indice de serrage permet le calcul des compacités résiduelles, ainsi que le passage des compacités virtuelles à la compacité réelle du mélange. Sa valeur est obtenue par calibrage (de manière expérimental) et est fonction du type de compaction (versement, piquage, vibration, vibration-compaction, etc.) [113]. L'indice de serrage est donné par la formule ci-après :

$$K = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\frac{y_i}{\beta_i}}{\frac{1}{\phi} - \frac{1}{\gamma_i}} \right) \quad (3.19)$$

ϕ : compacité réelle du mélange de n classes.

β_i : compacité résiduelle de la classe i .

Il correspond à la compacité virtuelle de la classe i prise individuellement. C'est un cas particulier de la formule ci-dessus pour le cas $y_i = 100\%$ et $\gamma_i = \beta_i$.

Des valeurs obtenues sur des mélanges de granulats courants, selon différents modes de serrage ont été déterminées dans des études antérieures :

Procédés de Remplissage					
	Déversement	Piquage	Vibration	Vibro-pression 10KPa	Pâte lisse
K	4,1	4,5	4,75	9	6,7

Tableau 3.8 – Valeurs du coefficient de serrage K [113]

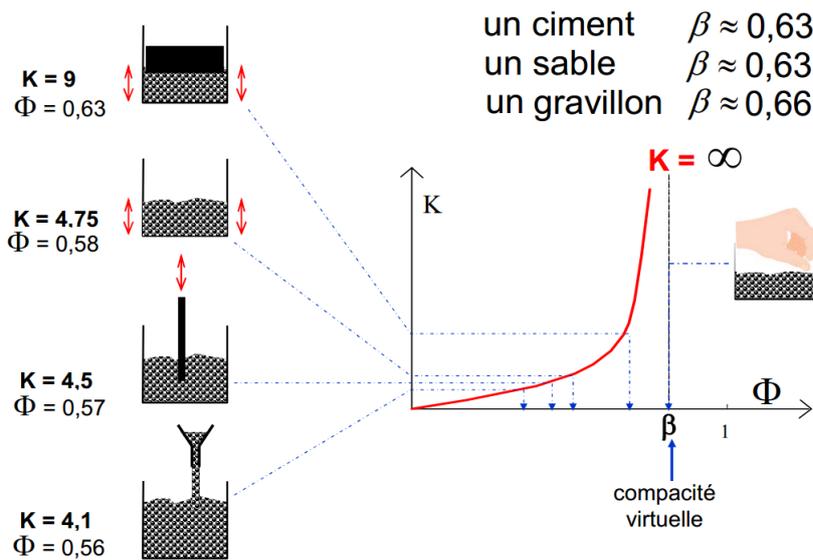


Figure 3.3 – Représentation schématique de la notion de compacité virtuelle (BetonLab)

On pose également qu'une classe de granulats polydispersés est constituée d'une association de classes monodispersées. Une classe de grains monodispersés est constituée de particules traversant le tamis d'ouverture ϕ_i et toutefois retenues par le tamis ϕ_{i+1} avec $\phi_i/\phi_{i+1} \leq 1,26$. On distingue deux cas :

1. Pour une classe de grains i monodimensionnels, elle est déterminée à partir de la formule ci-dessous :

- La compacité résiduelle moyenne pénalisée par l'effet de paroi est :

$$\bar{\beta} = \left(1 + \frac{1}{K}\right) \phi \quad (3.20)$$

- La compacité résiduelle de la classe monodispersée dans un volume infini est :

$$\beta = \frac{\bar{\beta}}{1 - (1 - K_w) \left[1 - \left(1 - \frac{d}{\phi}\right)^2 \left(1 - \frac{d}{h}\right)\right]} \quad (3.21)$$

Dans ces formules d est la taille moyenne des grains et K_w un coefficient d'effet de paroi. $K_w = 0,73$ (granulats concassés) sinon $K_w = 0,88$ (granulats roulés).

2. Pour un granulats polydispersé, il est communément admis que β reste uniforme sur la totalité de l'étendue granulaire. Pour chaque classe monodispersée, la compacité résiduelle est donnée par (Eq 3.22

$$\bar{\beta}_i = \left[1 - (1 - K_w) \left[1 - \left(1 - \frac{d_i}{\phi}\right)^2 \left(1 - \frac{d_i}{h}\right)\right]\right] \beta \quad (3.22)$$

3.7.5 Calibration du modèle pour les poudres

La calibration initiale du MEC s'est faite sur des mélanges binaires, ternaires, de granularité diverse mais courante (par le LCPC, juin - 1995) et s'est avérée précise de l'ordre de 1% [41]. Cependant, le modèle doit être calibré pour les poudres (ayant un $D_{max} < 100\mu m$). En effet, des effets supplémentaires subsistent du fait de la finesse du produit. Il y'a en en réalité la formation de grumeaux ou de floculats en présence d'eau. Il y'a également l'effet d'une éventuelle utilisation d'un fluidifiant ou encore les nature argileuse des sédiments de dragage qui peuvent impacter les prédictions du modèle. Cette calibration pour les poudres peut être effectuée grâce à l'essai de la « pâte homogène » [41] ou encore l'essai de la « pâte normale » [130]. Une description détaillée de ces méthodes est fournie en section 5.3.

ÉTUDE DE L'IMPACT DE LA PRÉSENCE DES SÉDIMENTS

Sommaire

4.1	Généralités	85
4.2	Activité physique et chimique des additions	86
4.2.1	Approche prescriptive	86
4.2.2	Approche performancielle	87
4.2.3	Étude de la réactivité : La pouzzolanité	88
4.2.4	Influence sur les cinétiques d'hydratation	97
4.2.5	Impact de la finesse	98
4.2.6	Impact des contaminants dans les matrices cimentaires	101
4.3	Étude de la demande en eau des sédiments	105
4.3.1	Essai de la pâte homogène (SEDRAN (1999))	105
4.3.2	Essai de la pâte de consistance normale	106
4.3.3	Mesure de l'absorption par évapométrie	106
4.3.4	Comparaison des méthodes de substitution	107
4.4	Durabilité et impact environnemental	109
4.4.1	Alcali réaction : NF P18-454	110
4.4.2	Carbonatation accélérée : XP P18-458	110
4.4.3	Porosité accessible à l'eau et masse volumique : NF P18-459	112
4.4.4	Migration des ions chlorure : ASTM C1202-97	113
4.4.5	Perméabilité au gaz : XP P18-463	114
4.4.6	Gel et dégel : NF P18-425 (gel air et dégel eau)	115
4.4.7	Réaction attaque sulfatique	115
4.4.8	Essai de lixiviation et caractérisation environnementale	117

4.1 Généralités

Dans la perspective d'une confection de bétons aux propriétés multiples et variées, il existe une kyrielle d'additions minérales pouvant être utilisées à cet effet. Ces caractéristiques visent à remplir des fonctions données, dans un environnement spécifique. Dans cette section, il sera abordé la normalisation relative à ces additions, la détermination de leur activité ainsi que l'impact généré au sens large du fait de leur présence.

En matière de normalisation française, c'est l'EN 206-1/CN(NF P 18-325/CN :(2014)) qui définit les additions minérales dans le béton ainsi que l'introduction de 06 classes d'exposition. Les additions y sont définies comme étant des matériaux de granularité fine et dont l'incorporation dans la matrice cimentaire vise l'obtention de propriétés spécifiques tant au plan rhéologique (état frais) qu'à l'état durci (mécanique et durabilité).

Par ailleurs, TIRONI et al. [131][132] a déjà appliqué le test de FRATTINI pour investiguer l'activité pouzzolanique d'argiles calcinées. La principale conclusion fût que le traitement thermique améliore l'activité chimique à travers la transformation du kaolin en métakaolin (MK) notamment.

DONATELLO et al. [133] dans une étude antérieure a effectué un test de quantification de l'activité pouzzolanique (Essai de FRATTINI et test sur solution saturée de chaux) sur un MK, des cendres volantes et un sable naturel broyé. Les principaux résultats ont été que :

- ❶ les résultats du test FRATTINI ne sont exploitables que dans le cas où la concentration de $[OH^-]$ se trouve dans la gamme $35 - 90 \text{ mmol/l}$
- ❷ Il existerait une bonne corrélation entre les tests FRATTINI et l'indice d'activité mécanique.

UZAL et al. [134], à travers le suivi de la conductivité électrique a évalué l'activité pouzzolanique de la clinoptilolite, des cendres volantes, des fumées de silice et d'une pouzzolane naturelle. En fait, les mesures étaient basées sur le test modifié proposé par PAYÀ et al. [135][136]. En outre, cette technique est appropriée dans le cas de matériaux contenant des ions solubles tels que les sels marins (Na^+, Ka^+) ou le sulfures.

QUARCIONI et al. [53] au même titre que GASTALDINI et al. [137] ont suivi l'activité chimique de plusieurs matériaux (MK, fumée de silice, etc.) à travers leur consommation de chaux et en utilisant donc la méthode de CHAPELLE. Il a été ainsi bien établi que les pouzzolanes se caractérisent en effet par leur aptitude à fixer le calcium (ions Ca^{2+}) lors des réactions pouzzolaniques, ce qui permet au demeurant, d'attester de la présence de phases amorphes.

Ces méthodes décrites seront par la suite adaptées afin d'attester de la réactivité d'additions minérales telles que les sédiments.

4.2 Activité physique et chimique des additions

4.2.1 Approche prescriptive

Il est d'emblée essentiel d'affirmer que l'approche prescriptive représente une obligation de moyens et constitue à cet effet une approche « traditionnelle » [138]. Cette démarche définit une composition du béton relative à l'environnement auquel ce dernier sera soumis. Cette approche définit également le concept de liant équivalent L_{eq} . Pour cela, il est proposé une théorie dans laquelle apparaît un coefficient d'activité k , définit de manière forfaitaire et symbole de l'activité et de l'équivalence de l'addition par rapport au ciment.

Dès lors, la formulation proposée adopte une configuration dans laquelle le prépondérant paramètre pondéral $\frac{Eau}{Ciment} = \frac{E}{C}$ est désormais supplanté par un rapport pondéral $\frac{Eau}{Liant,eq} = \frac{E}{L_{eq}}$ comme explicité dans l'équation (4.1).

$$x = \frac{E}{L_{eq}} = \frac{E}{C + \sum_{i=1}^n (k_i * A_i)} \quad (4.1)$$

- E = la masse d'eau effective (en kg)
- L_{eq} = la masse du liant équivalent (en kg)
- C = la masse (en kg) du ciment dans le mortier substitué.
- k_i ou χ_{A_i} = Coefficient d'activité de l'addition i .
- A_i = la masse de l'addition i (en kg)

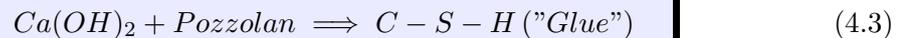
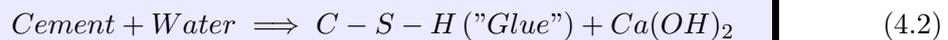
Deux catégories d'additions y sont définies selon leur relative pouzzolanicité et leur nature physico-chimique (Tab 4.1) :

Type	Matériaux	Coefficient d'activité	Conditions
Type I	Additions calcaires	0,25	≡
	Additions siliceuses	0,25	≡
	Autres additions	≡	INERTE
Type II	Fumées de silice (EN 13263-1)	1	Autres cas ou sur prescription particulière
		2	• si XA : $\rightsquigarrow E/C \leq 0,45$ et $C \geq 295 \text{ kg/m}^3$ • Sinon : $\rightsquigarrow E/C \leq 0,45$ et $C \geq 280 \text{ kg/m}^3$
	Cendres de volantes (EN 450-1)	0,6	$i_{28} \geq 0,83$ et $i_{90} \geq 0,95$
		0,5	$i_{28} \geq 0,80$ et $i_{90} \geq 0,90$
		0,4	Sans objets
	Laitier vitrifié moulu	0,9	$i_7 \geq 0,65$ et $i_{28} \geq 0,85$ (Classe A et B)
	Métakaolins (NF P 18-513)	0,9	Type B (activité moyenne)
1		Type A (haute activité)	

i_7, i_{28}, i_{90} sont des indices d'activité déterminées selon les spécifications de l'addition.

Tableau 4.1 – Valeurs du coefficient d'activité selon l'EN 206-1/CN

Les additions de *type I* sont dite inertes. Ceci du fait que leur hydratation ne provoque guerre de réaction chimique sensible donnant naissance à des hydrates. Par ailleurs, les additions de *type II* sont-elles dites pouzzolaniques. C'est parce qu'elles sont capables de développer en présence d'eau (H_2O) et de chaux ($Ca(OH)_2$) des hydrates de type C-S-H [139][121]. Cette réaction est décrite ci-dessous par DODSON [140] (Eq (4.2) ; Eq (4.3)) :



4.2.2 Approche performancielle

L'originalité de cette approche porte sur sa possibilité offerte de définir des limites performantielles en lieu et place à des limites de composition. En effet, eu égard aux multiples défis environnementaux et au développement des bétons technologiques (BHP, BAP, ect), l'utilisation de cette approche est particulièrement adaptée [74]. Notons que trois méthodes sont présentement utilisées dans le milieu de la construction :

- La transcription de données prescriptives
- La description de mécanismes de dégradation
- Le concept de performances équivalentes

C'est cette dernière méthode qui sera détaillé par la suite.

4.2.2.1 Concept de performances équivalentes (CPE)

Son principe est le suivant : « *Il est autorisé d'utiliser un béton ayant une composition non explicitement indexé par les normes en vigueur mais ayant une équivalence en termes de performance vis-à-vis d'un béton de référence. Ceci en particulier pour ce qui est relatif à sa résistance au vu de l'environnement auquel il est exposé, sa durabilité, etc (NF EN 206-1/CN, § 5.3.2).* ». Subséquemment, ce concept ouvre la possibilité de qualifier un béton de composition particulière et se comportant au moins aussi bien qu'un béton de référence dont le niveau de risque a été jugé acceptable, dans un environnement donné [138]. Ce concept a servi dans de multiple cas à la validation de l'utilisation d'additions minérales dites "nouvelles", en additions normées [141][142][17]. Pour ce qui est de la France, les aspects relatifs aux différentes spécifications sur les essais de durabilité pertinents sera détaillé dans la section 4.4. C'est donc cette méthodologie qui sera privilégiée dans le cadre de nos études.

4.2.2.2 Exemple des autres pays (Belgique, Portugal, USA, etc.)

De nombreux pays ont développé le concept de performances équivalentes. Par exemple au Pays Bas le *BRL 9340 (2004)* régleme l'utilisation des laitiers dans les bétons préfabriqués. En Belgique, c'est le *NBN B 15-001* qui ouvre l'application au CPE. Au Portugal le *E 464-2005* reprend clairement la comparaison entre un béton de référence et un béton d'étude (CPE). Aux USA, le projet nommé le Prescriptive to Performance (P2P) ouvre la possibilité à l'utilisation de matériaux non normalisés sous réserve de garanties de performances minimales spécifiques.

4.2.3 Étude de la réactivité : La pouzzolanité

4.2.3.1 Méthode de BOLOMEY "modifiée"

Le calcul de l'indice d'activité $i = R_{cp}/R_0$ permet d'estimer le degré de réactivité d'une addition en tant que substitut du ciment dans un mortier ou béton. Cette grandeur est déduite du rapport des résistances en compression du mortier normalisé (*NF EN196-1 : (2006)*) et du mortier contenant une substitution de 25% par l'addition « pouzzolanique en masse du ciment ». Si $i(t) \leq 1$, l'addition est dite moins réactive que le ciment et vice versa.

BOLOMEY [43] a établi en 1929 que la résistance probable d'un mortier peut être estimée comme étant :

$$R_{cp} = \left(\frac{K_{Bolomey}}{2} \right) * \left(\frac{\rho}{\rho_{theo}} * \frac{C_0}{E} \right)^{3/2}$$

La formule couramment utilisée : $R_{cp} = K_{bolomey} * \left(\frac{C_0}{E} - 0,5 \right)$ en est une simplification dite de "chantier" mais toutefois objective car en est un développement limité (Fig 4.1 ; domaine en couleur azure).

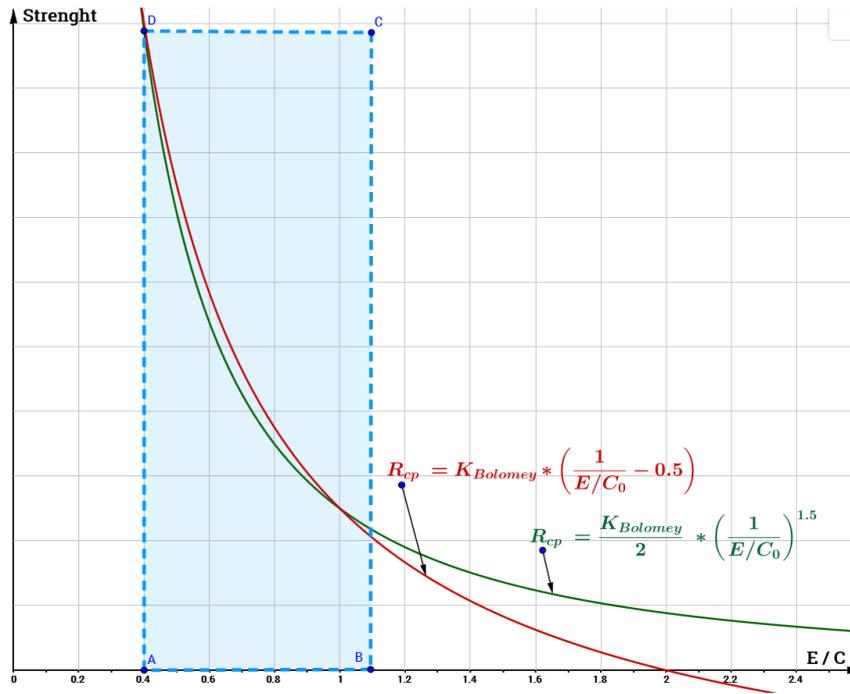


Figure 4.1 – Courbes de résistance en compression des bétons et mortiers selon la formule réelle et celle approchée de BOLOMEY (Thèse AMAR, 2017).

On a alors pour le mortier témoin (MT) : $R_{cp} = \left(\frac{K_{bolomey}}{2} \right) * \left(\frac{\rho}{\rho_{theo}} * \frac{C_0}{E} \right)^{3/2}$

Pour les mortiers substitués, on écrira : $R_{cp} = \left(\frac{K_{bolomey}}{2} \right) * \left(\frac{\rho}{\rho_{theo}} * \frac{C + \chi_A * A}{E} \right)^{3/2}$

Sachant que $i = R_{cp}/R_0$, nous introduisons alors :

$$i = \frac{R_{cp} = \left(\frac{K_{bolomey}}{2} \right) * \left(\frac{\rho}{\rho_{theo}} * \frac{C + \chi_A * A}{E} \right)^{3/2}}{R_0 = \left(\frac{K_{bolomey}}{2} \right) * \left(\frac{\rho}{\rho_{theo}} * \frac{C_0}{E} \right)^{3/2}} = \frac{\left(\frac{C + \chi_A * A}{E} \right)^{3/2}}{\left(\frac{C_0}{E} \right)^{3/2}}$$

Étant donné que $C = (1 - p) * C_0$ et $A = p * C_0$, on déduit alors l'expression :

$$i = R_{cp}/R_0 = [1 - p(1 - \chi_A)]^{3/2}$$

$$\chi_A = 1 + \left(\frac{i^{2/3} - 1}{p} \right) \quad (4.4)$$

- ρ = la masse volumique (kg/m^3) du béton ou mortier.
- ρ_{theo} = la masse volumique théorique (kg/m^3) du béton/mortier.
- C_0 = la masse (kg) de ciment dans le mortier de référence.
- C = la masse (kg) de ciment dans le mortier substitué.
- E = la masse d'eau effective (kg)
- p = Taux de substitution(%) || χ_A = Coefficient d'activité.
- $K_{bolomey}$ = est un coefficient scalaire dépendant de la qualité du liant, de la durée et du mode de durcissement.

4.2.3.2 Méthode cinétique (2000)

Une autre formulation est proposée par DE LARRARD [113] mais toutefois similaire à celle décrite précédemment pour les additions pouzzolaniques. Il convient de formuler deux mortiers : un mortier normalisé ISO (NF EN196-1) et un mortier dont 25% en masse du ciment est substitué par l'addition. Il est adéquat de s'assurer de l'équité en termes de consistance, quitte à utiliser une certaine dose de superplastifiant. La formule proposée correspond à un coefficient d'activité prenant en compte l'indice d'activité et la durée de durcissement :

$$K_p(t) = -3 * \ln \left[1,91 - \frac{2,2}{[(i(t)) * (0,0522 + d(t)) - d(t)]^{-0,351} - 1} \right] \quad (4.5)$$

où $i(t)$ = indice d'activité : c'est le rapport entre les résistance en compression du mortier substitué et le mortier témoin ; $d(t) = A_c * \log\left(\frac{t}{28}\right)$ avec A_c un paramètre cinétique fonction du ciment. t = âge de la matrice cimentaire.

4.2.3.3 Méthode d'analyse physico-chimique

Contre toute vraisemblance, il est possible de trouver une relation semi-empirique, de type linéaire, entre le coefficient d'activité et la teneur en alcalins (Eq 4.6)[143]. Dans le cas des fumées de silice, il a été montré que leur activité ne dépendait guère du type de ciment, mais de la teneur en alcalins [144]. La teneur en Na_2O_{equiv} peut être obtenue par analyse par fluorescence X sur des perles obtenues par fusion alcaline :

$$K_p(28) = 2,8 - 0,7 * Na_2O_{equiv} \quad (4.6)$$

où Na_2O_{equiv} est la teneur en oxyde de sodium équivalent. Elle est estimée sur des mortiers substitués à 10% en masse du ciment [144].

$$Na_2O_{equiv} = NaO + 0,658 * K_2O \quad (4.7)$$

4.2.3.4 Méthode de mesure de la conductivité

Il semble exister une bonne corrélation entre la baisse de conductivité et la formation d'hydrates lors d'une réaction pouzzolanique. LUXÁN et al. [48] a proposé une mesure de la conductivité de suspensions basées sur près de 100 pouzzolanes distinctes dans de l'hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$) saturé, sous agitation continue à 40°C. Le principal avantage de ce test est sa rapidité (stabilisation après 2 minutes), mais aussi la possibilité de classer le matériau (Tab 4.2) en fonction de son degré de pouzzolanité, comme décrit par MECHLING [51]. En effet, le propos est que dès les premiers instants de la réaction entre une pouzzolane et de la chaux, les auteurs ont relevé une baisse de la conductivité

proportionnelle à sa réactivité du fait de la de la fixation précoce du calcium par la silice amorphe. Le schéma du montage est proposé à la figure ci-dessous (Fig 4.2).

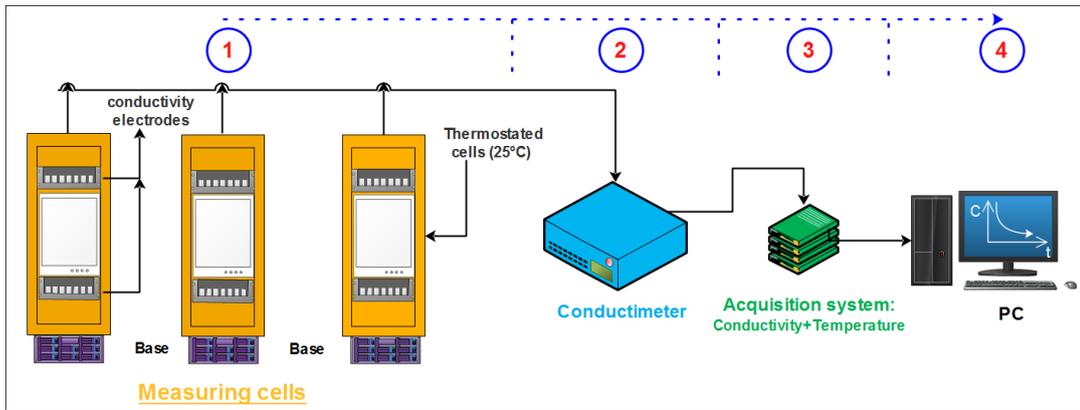


Figure 4.2 – Montage pour mesures conductimétriques [145].

Méthode de Luxán traditionnelle [48]	Méthode corrigée - modifiée de Paya [135]	Dégré de pouzzolanicité [51]
$\Delta_C < 400 \text{ mS/cm}$	$LC < 33\%$	Non pouzzolanicité
$400 \text{ mS/cm} \leq \Delta_C \leq 1200 \text{ mS/cm}$	$33\% \leq LC \leq 66\%$	Pouzzolanicité modérée
$\Delta_C \geq 1200 \text{ mS/cm}$	$LC > 66\%$	Forte pouzzolanicité

Tableau 4.2 – Caractérisation du degré de pouzzolanicité

La valeur $\Delta_C = C_1 - C_2$ est la diminution de la conductivité induite par les réactions pouzzolaniques initiales. Ici, C_1 est la conductivité initiale de la suspension chaux (CH) et C_2 , la conductivité du mélange chaux/pouzzolane après 120 secondes.

Cependant, ce test comme évoqué tantôt a été réalisé initialement sur des pouzzolanes naturelles et ne prend pas en compte l'effet éventuel des sels dissous qui augmenteraient la conductivité dans le cas des sédiments par exemple. C'est dans ce cadre que PAYÀ et al. [135], VALASQUEZ et al. [136] ainsi UZAL et al. [134] proposent de modifier la méthode de LUXÁN pour l'adapter aux matériaux contenant des ions solubles comme les sels marins (Na^+ , Ka^+) ou les sulfures. Dans le cas des sédiments, ils contiennent des sels marins (NaCl, KCl, etc.) qui peuvent se dissoudre et contribuer à la conductivité totale de la solution. À cet effet, la conductivité corrigée est obtenue en soustrayant la conductivité du système pouzzolane/eau à la conductivité du mélange pouzzolane/chaux. Néanmoins, pour une comparaison cohérente des données, cette perte de conductivité doit être exprimée en terme de pourcentage de la conductivité initiale de la solution de chaux (CH) [135][136] [134] comme conformément détaillé dans les équations suivantes (Eq 4.8, Eq 4.9) :

$$\%LC = \frac{C_0 - C_{EP}(t)}{C_0} \quad (4.8)$$

$$C_{EP} = C_{LA}(t) - C_{WA}(t) \quad (4.9)$$

Avec :

- $\%LC(t)$ est le pourcentage de perte effective de conductivité électrique après un temps donné "t"
- C_0 est la conductivité initiale de la suspension de CH avant l'addition de la pouzzolane ou des sédiments
- C_{LA} est la conductivité de la suspension pouzzolane/CH à un instant donné "t"
- $C_{WA}(t)$ est la conductivité de la suspension pouzzolane/Eau à un instant donné "t"
- C_{EP} est la conductivité corrigée correspondant à la perte absolue de conductivité à l'instant "t".

Méthode

- ❶ Introduction dans le bêcher de 100 ml de solution saturée en $Ca(OH)_2$, thermostatée au bain-marie à $25 \pm 1^\circ C$;
- ❷ Mesure de la conductivité initiale notée C_1
- ❸ Introduction d'une prise d'échantillon de poudre de 5,00 gr (matériau sec et fin) ;
- ❹ Maintenir la solution sous agitation et effectuer des relevés réguliers de conductivité
- ❺ Relever la valeur de la conductivité au bout 120 secondes. Cette valeur est notée C_2 .
- ❻ Poursuivre jusque 20000 secondes puis généralement jusqu'à stabilisation.
- ❼ Pour la suspension pouzzolane/eau, les mêmes étapes doivent être respectées.

4.2.3.5 Méthode Chapelle dite "accélérée"(1958)

Cette essai simule la réaction pouzzolanique entre une poudre réactive et de la chaux. Son principe consiste à faire réagir (1 g) de la poudre avec (1 g) de la chaux vive (CaO) ou éteinte $Ca(OH)_2$ dans 200 ml d'eau bouillante pendant 16 heures. Elle vise à estimer la chaux fixée lors de la réaction avec la poudre comme traité par divers auteurs [53][137][51]. Le schéma du montage est donné à la Fig 4.3.

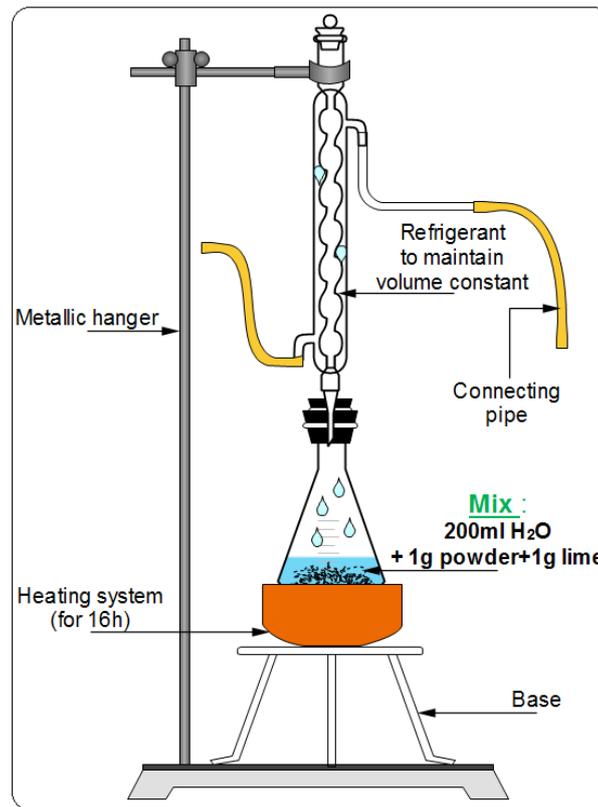


Figure 4.3 – Schéma de montage de l'essai CHAPELLE (Thèse AMAR, 2017).

Méthode

- ❶ Le dispositif décrit ci-dessus est mis en place.
- ❷ Au bout de l'essai (après 16h), refroidir jusque température constante de $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ puis solubiliser la chaux en excès avec 60 g de saccharose dilué dans 800 ml d'eau.
- ❸ On peut alors déduire par dosage, la masse de chaux consommée sachant que masse de chaux initiale est de 1 g et le volume total de la solution 1 litre. Cette mesure se fait alors par compleximétrie (par exemple EDTA + emploi d'un indicateur métallochrome) [51] ou tout autre méthode adaptée telle qu'une analyse ICP (Inductively Coupled Plasma) par exemple.

Ce test Chapelle est par ailleurs celle utilisée dans le *NBR 15895 :2010* (norme brésilienne) s'appliquant aux pouzzolanes artificielles ainsi que le *NF P18-513 :(2012)* qui sont des normes relatives aux métakaolins. Dans cette dernière un métakaolin est considéré comme actif si 700 mg/g de chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ou un équivalent de 530 mg/g de CaO sont fixés à la fin du processus d'ébullition de 16h.

4.2.3.6 Méthode de Frattini (NF EN196-5)

On précise ici de prime abord que cette méthode de quantification pouzzolanique est basée sur la norme française des ciments *NF EN196-5 :(2013)*. Il s'agit d'une technique utilisée pour déterminer la quantité de chaux (CH) consommée par un liant

(ciment+pouzzolane) après 8 et 14 jours (Fig 4.4). Il s'agit d'une évaluation de la concentration en ions hydroxyles (OH^-) et calcium (Ca^{2+}) exprimée en oxyde de calcium (CaO) dans un mélange contenant 80% de ciment Portland ordinaire type CEM I et 20% de l'addition minérale. Dans cette optique, le mélange embouteillé a été maintenu pendant 8 et 14 jours, dans une étuve contrôlée thermostatiquement à 40°C. Si le point correspondant aux concentrations des ions (OH^-) et (Ca^{2+}) est en dessous à la courbe isotherme de solubilité de la chaux, l'addition est considérée comme chimiquement active ; et en l'occurrence inactive le cas échéant. Rappelons que ce test a été appliqué dans plusieurs études antérieures où l'activité de multiples pouzzolanes fût établie [3][146].

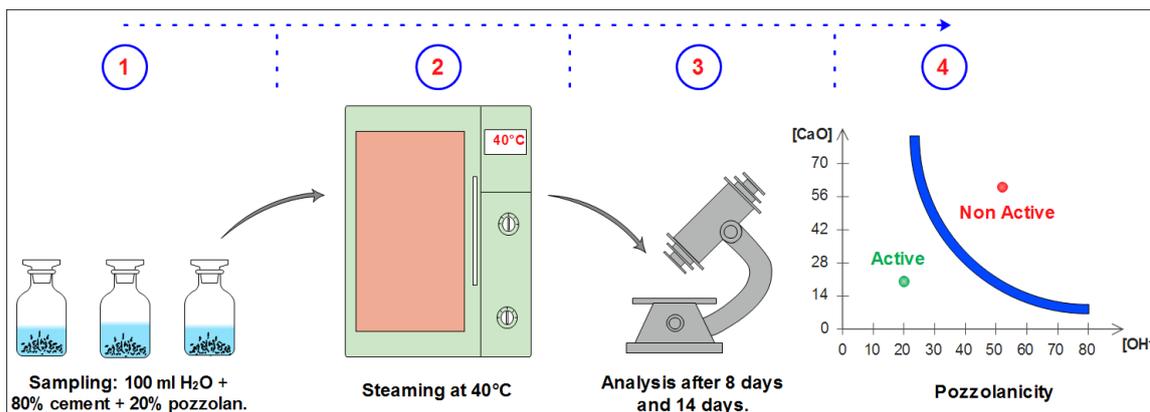


Figure 4.4 – Schéma de montage de l'essai FRATTINI.

Méthode

- ➊ Préparer 4 g de matériaux finement broyé, séché et tamisé à au plus 120 μm et 16 g de ciment ;
- ➋ Préparer 100 ml d'eau eau fraîchement bouillie et refroidie à 40 °C avant d'ajouter les matériaux. Mélangez, fermer alors hermétiquement et secouer énergiquement la bouteille ;
- ➌ Au bout de 8 et 14 jours, filtrer la solution (en utilisant un filtre de 80 μm) sous vide ;
- ➍ Déterminer la concentration des ions hydroxyles OH^- (avec le méthyl-orange par exemple et l'acide de HCl) et la concentration de calcium (Ca^{2+}) exprimée en oxyde de calcium CaO (en utilisant une solution d'EDTA ou une analyse ICP).

4.2.3.7 Teneur en portlandite par ATG

La réaction pouzzolanique comme décrite tantôt est une réaction en milieu aqueux entre la portlandite et les constituants réactifs (exemple la silice amorphe) [140][147], induisant à travers des mécanismes de dissolution-précipitation la formation d'hydrates supplémentaires (type C-S-H). Cette réaction améliore subséquemment la résistance des matériaux cimentaires ainsi que leur durabilité [74][148]. La Figure 4.5 donne les températures de décomposition-transformation des différents produits d'hydratation

présents dans une matrice cimentaire.

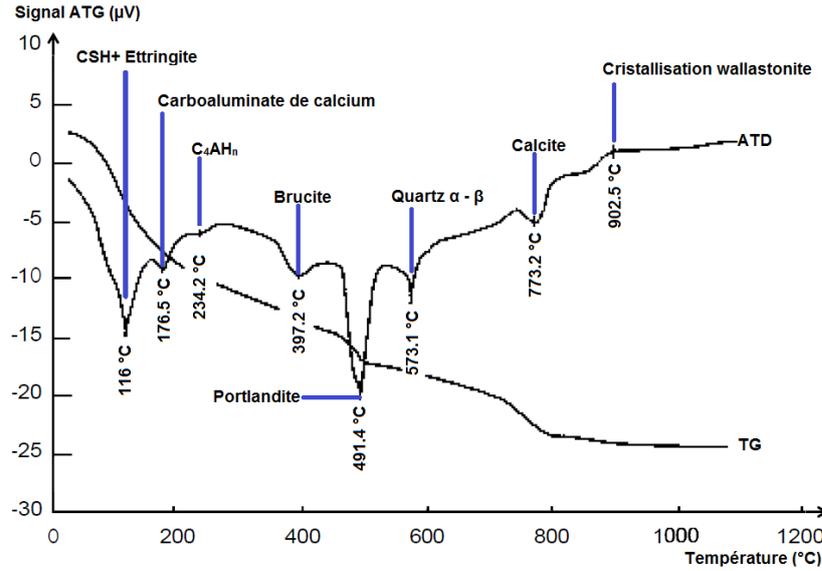


Figure 4.5 – Courbes ATG et température de décomposition des produits d'hydratation dans un béton (d'après [149])

Comme expliqué par GARCIA-DIAZ [147], au même titre que CHIKOUCHE et al. [150], la portlandite consommée lors de cette réaction peut être estimée par analyse thermogravimétrique (ATG). Consacrant ainsi cette méthode, un moyen d'estimer la réactivité pouzzolanique d'une addition. Il s'agit d'un suivi massique d'un échantillon exposé à un champ thermique variable (généralement entre 40°C et 1100°C) sous une rampe croissante ($\approx 10^\circ\text{C}/\text{min}$). Les auteurs ont cependant divergés autour de la plus effective et idoine méthode de détermination de la quantité de portlandite $m_{Ca(OH)_2}$ présente dans un échantillon donné ainsi que les mécanismes à prendre en considération. Les formules suivantes sont applicables :

❖ D'après GARCIA-DIAZ [147] on a :

$$m_{Ca(OH)_2} = \frac{\left[\left(\frac{74}{18} \right) * D_{m1} + \left(\frac{74}{44} \right) * D_{m2} \right]}{(1 - p)(m_e - D_m)} \quad (4.10)$$

$$Q_{Ca(OH)_2} = \frac{\left[(1 - p) * m_{Ca(OH)_2}(MT) - m_{Ca(OH)_2}(MS) \right]}{p} \quad (4.11)$$

❖ D'après WEERDT et al. [151] on a :

$$m_{Ca(OH)_2} = \left(\frac{74}{18} * \right) \left(\frac{m_{450^\circ\text{C}} - m_{550^\circ\text{C}}}{m_{550^\circ\text{C}}} \right) \quad (4.12)$$

$$m_{Hydrates} = \left(\frac{m_{40^\circ\text{C}} - m_{550^\circ\text{C}}}{m_{550^\circ\text{C}}} \right) \quad (4.13)$$

Dans les équations ci-dessus :

- D_{m1} : Perte de masse de portlandite (entre $t = 450^{\circ}C$ et $t = 550^{\circ}C$ en g)
- D_{m2} : Perte de masse de calcite (entre $t = 550^{\circ}C$ et $t = 750^{\circ}C$ en g)
- D_m : Perte de masse totale (entre $t = 20^{\circ}C$ et $t = 1100^{\circ}C$ en g)
- m_e : Masse de l'échantillon (g) || p : Pourcentage massique de l'addition (%)
- $m_{Ca(OH)_2}(MT)$: Quantité de portlandite présente dans le mortier témoin (en % ou en 1g de portlandite/ 1g de mélange)
- $m_{Ca(OH)_2}(MS)$: Quantité de portlandite présente dans le mortier substitué (en % ou en g portlandite/g de mélange)
- $Q_{Ca(OH)_2}$: Quantité de portlandite fixée par gramme d'addition (en % ou en g portlandite/g d'addition)
- $m_{40^{\circ}C}$: Perte de masse à $40^{\circ}C$ || $m_{450^{\circ}C}$: Perte de masse à $450^{\circ}C$
- $m_{550^{\circ}C}$: Perte de masse à $550^{\circ}C$ || $m_{750^{\circ}C}$: Perte de masse à $750^{\circ}C$.
- $44 =$ Masse molaire CO_2 || $18 =$ Masse molaire H_2O || $74 =$ Masse molaire $Ca(OH)_2$

En considérant ainsi un traitement adéquat des sédiments de dragage, on peut supposer qu'une activité chimique (type pouzzolanique) pourra in fine être générée. Cette dernière peut alors être estimée par analyse ATG comme décrit ci-dessus.

- ❖ Il existe enfin la méthode utilisée par MOUNANGA[152] au même titre que dans les méthodes d'essai LCPC N° 58 [149], permettant d'estimer le degré d'hydratation $\alpha(t)$. Celle-ci est donnée par :

$$\alpha(t) = \left(\frac{m_{el}(t)}{W_{el}(t) * m_c} \right) * 100 \quad (4.14)$$

$$m_{Ca(OH)_2} = \left(\frac{74}{18} \right) * \left(\frac{m_{400^{\circ}C} - m_{600^{\circ}C}}{m_c} \right) \quad (4.15)$$

- $m_{el}(t)$: masse d'eau liée au ciment à l'instant t .
- $m_{el}(t) = | \Delta m_{145^{\circ}C \rightsquigarrow 1100^{\circ}C}(t) | - | \Delta m_{600^{\circ}C \rightsquigarrow 800^{\circ}C}(t) | - m_{d,145^{\circ}C \rightsquigarrow 1100^{\circ}C}(t) - m_c * P_F$
- $\Delta m_{145^{\circ}C \rightsquigarrow 1100^{\circ}C}(t) =$ perte de masse de l'échantillon entre $145^{\circ}C$ et $1100^{\circ}C$ (g)
- $\Delta m_{600^{\circ}C \rightsquigarrow 800^{\circ}C}(t) =$ perte de masse de l'échantillon entre $600^{\circ}C$ et $800^{\circ}C$ (g) (décarbonatation)
- $m_{d,145^{\circ}C \rightsquigarrow 1100^{\circ}C}(t) =$ dérive de l'appareil ($\leq 1gr$)
- $W_{el}(t)$ ou E_{∞} : est la proportion massique d'eau nécessaire pour l'hydratation complète du ciment (en %). On considère en général pour un ciment type CEM I, on a : $W_{el}(t) = 24,77\%$ (voir section 5.2.2.1.1).
- m_c : est la teneur en ciment de l'échantillon (en g)

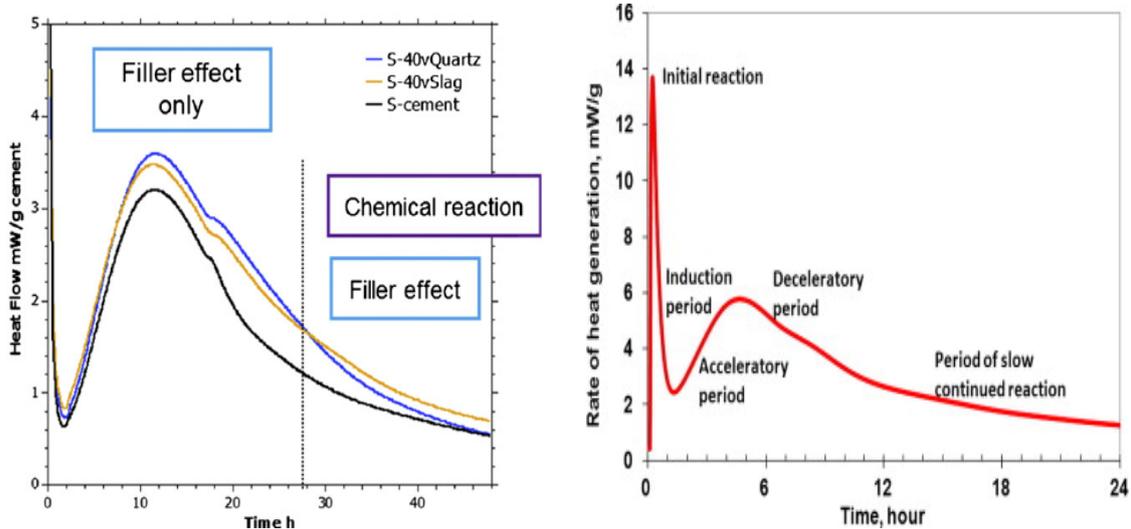
- $m_c = \frac{m_{\text{échantillon}}}{\left(1 + \frac{A + S + E}{C}\right) * (1 + P_F)}$
- $m_{\text{échantillon}}$ = masse initiale de l'échantillon (g)
- A = masse de l'addition (g)
- S = masse du sable (g)
- E = masse de l'eau (g)
- C = masse du ciment (g)
- P_F = perte au feu du ciment (%)
- 44 = Masse molaire CO_2 || 74 = Masse molaire $Ca(OH)_2$
- $m_{400^\circ C}$: Perte de masse à $400^\circ C$ || $m_{600^\circ C}$: Perte de masse à $600^\circ C$.

4.2.4 Influence sur les cinétiques d'hydratation

La présence des additions minérales en général dans une matrice cimentaire est non sans conséquence sur les processus chimiques initiaux. En guise d'exemple, la présence d'additions à base calcaire comme les fillers calcaire peut conduire à la formation d'un hémicarbonate $C_4A\bar{C}_1\frac{1}{2}H_{12}$ et la stabilisation de l'ettringite. Dans ce cas le volume global d'hydrates, le retrait et la résistance à la compression augmentent uniformément [151]. De nombreux facteurs influencent le temps de prise : rapport E/C, la température de mélange, la composition minéralogique du clinker, la présence d'adjuvants [153][154]. Des auteurs ont déjà constaté la modification de propriétés telles que le retard à la prise par réduction de la concentration de CaO et l'augmentation de la chaleur d'hydratation lors de l'incorporation de sédiments ou de boues dans des matrices cimentaires [150]. Notons par ailleurs que l'effet de retard de prise a été aussi constaté dans le cas où par exemple des ions sulfates (SO_4^{4-}) sont libérés, ce qui est le cas des cendres volantes. Cet impact pourrait également être soupçonné dans le cas de l'addition des sédiments de dragage dans les matrices cimentaires.

A cet effet, les travaux récents de SCRIVNER et al. [155] montre que deux phases principales doivent être distinguées (Fig 4.6a) :

1. Phase où seule l'effet filler relative à la finesse est pris à contribution. Pour HU et al. [156] cette phase correspond à l'initiation, l'induction et l'accélération (Fig 4.6b).
2. Phase correspondant aux effets chimiques et la poursuite de l'effet filler. Cette partie est décélérative [156].



(a) Taux de dégagement de chaleur sur des pâtes cimentaires avec (a)40% de Quartz et b)40% de Slag=scories) ou sans additions minérales [155]; Les tracés sont des courbes de chaleurs non cumulées

(b) Phases typiques d'hydratation de composées cimentaires [156]

Figure 4.6 – Chaleur d'hydratation de composées cimentaires

En outre, des additions à forte teneur en calcite ($CaCO_3$) ou en chaux (CaO), favoriseraient l'hydratation de l'Alite (C_3S) et la formation de composées hydratées [157][158]. Cet effet est d'autant plus accentué que leur teneur est forte et la granularité fine. En conséquence, on sait qu'à travers un processus thermique, la calcite peut se transformer vers $675^\circ C$ en chaux vive CaO , qui elle est réactive. Ce qui renforce l'importance qu'un traitement pourrait avoir.

4.2.5 Impact de la finesse

Il convient, selon BESSA BADREDINE [159], de distinguer trois effets des additions minérales dans les matrices cimentaires :

► **Effet granulaire** : Il s'agit d'un effet physique impactant certains paramètres tels que la rhéologie (friction intergranulaire), la compacité (arrangement granulaire et densification de l'empilement), l'hétérogénéité du squelette granulaire (distribution granulométrique). Ces effets précités engendrent une amélioration globale des performances du béton. Ceci par amélioration de la consistance du mélange frais à eau constant (plus un mélange est compact moins il est ségrégeable [113]) ou encore l'optimisation de la quantité d'eau de gâchage ; les grains fins remplissant certains vides intergranulaires [160][161]. Par contre un effet défavorable peut être relevé si des grains de formes irrégulières sont utilisés [161], ou lorsque des proportions importantes de substitution sont considérées. Dans le cas des sédiments de dragage marins, on pouvait monter jusqu'à +40% à +60% de demande en eau supplémentaire à consistance normalisée.

► **Effet physico-chimique et microstructural** : Cet effet est pris en compte lors de l'hydratation du ciment. Il est connu que certaines additions de granularité fine peuvent servir de site de nucléation aux hydrates [162][163]. Cet effet agit ainsi dans la prise et le durcissement au jeune âge et sur quelques propriétés à long terme. Pour les particules fines de quartz de taille inférieure à $5\mu m$ par exemple, il semble que ces derniers soient concomitamment des sites préférentiels de nucléation-stabilisation des cristaux de portlandite ainsi que des sources d'une certaine activité pouzzolanique [164] [66].

► **Effet purement chimique** : Cet effet concerne la contribution des additions minérales aux réactions pouzzolaniques actrices majeures de la prise et du durcissement. Les additions à caractère pouzzolanique (pouzzolane naturelle ou artificielle au sens large) sont capables développer des hydrates avec la chaux, en présence d'eau. Ceci du fait de la présence de constituants amorphisés tels que la Silice, l'Alumine ou la Ferite. Les fumées de silice sont aujourd'hui, au sens de l'EN 206-1(NF P 18-325), l'addition la plus pouzzolanique avec un coefficient d'activité de $k \approx 2$.

Dans l'optique d'évaluer les contributions liantes de chaque addition, des auteurs tels que CYR et al. [160] ont mathématisé les contributions des effets physico chimiques et chimique pure à la résistance mécanique. L'approche proposée montre que pour des additions minérales dans les bétons, il convient de considérer non pas une valeur forfaitaire pour k , mais celle-ci doit être déduite d'une ribambelle de facteurs (nature minéralogique, granulométrie, les dosages en eau, etc). L'estimation des contributions des additions minérales fût effectuée par l'auteur à partir de plus de 2000 essais de compression faites sur des mortiers contenant des additions minérales inertes comme pouzzolaniques, pour des taux de substitution allant jusqu'à 75%. L'auteur met en exergue les aspects suivants :

- * La nature minéralogique de l'addition ne joue presque aucun rôle sur les résistances à court terme ;
- * La résistance mécanique croit avec la finesse de l'addition ceci grâce à un effet physique ;
- * Enfin la contribution de l'addition pouzzolanique est évaluée par la différence entre un mortier à base d'addition inerte et un mortier avec addition pouzzolanique mais ayant la même finesse.

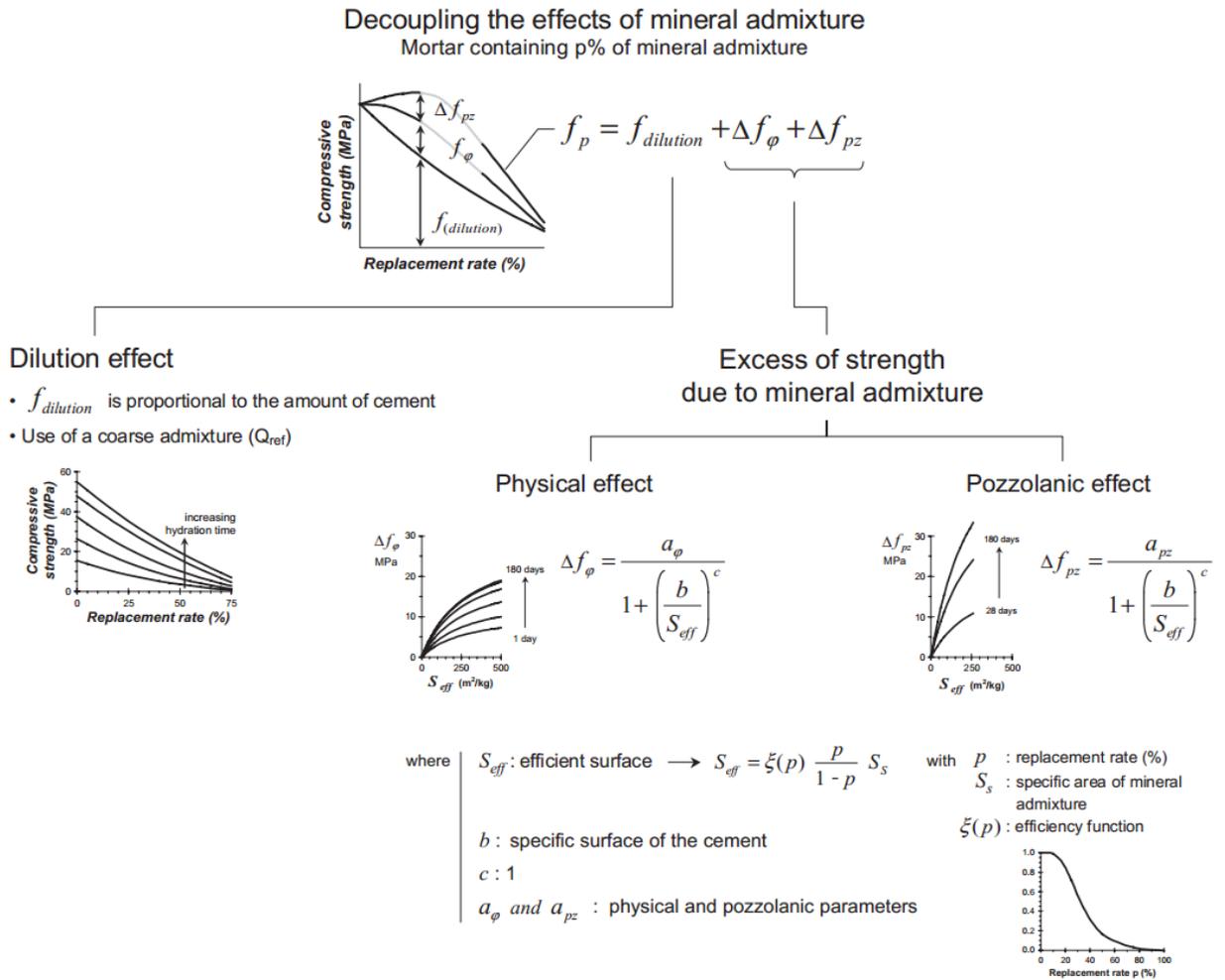


Figure 4.7 – Schéma de découplage des effets physiques et chimiques (d'après CYR et al.[160]).

► **L'effet de dilution** correspond à la résistance mécanique induite sous l'effet de la substitution d'une proportion p (%) du ciment par une addition inerte de granulométrie plutôt grossière (Q_{ref}) afin d'éviter tout phénomène de nucléation. On a alors : $D_{max} \geq 250 \mu m$ et $S_{BET} \geq 250 cm^2/g$.

$$\Delta f_{dilution} = f_{Qref} \tag{4.16}$$

► **L'effet physique** peut-elle être découpé en : un effet filler modifiant la porosité initiale, l'arrangement granulaire, la demande en eau nécessaire pour une maniabilité normale. Il y'a également un effet de nucléation hétérogène, prépondérant, dépendant de la finesse de l'addition et correspondant à une favorisation de la réaction d'hydratation par la mise en disposition de sites de nucléation des hydrates (voir Fig.4.8). Cet effet est évalué par la différence entre la résistance du mortier contenant p% d'addition inerte de même finesse que l'addition à qualifier et celui à base de l'addition inerte de référence (à base de Q_{ref}), à proportion identique.

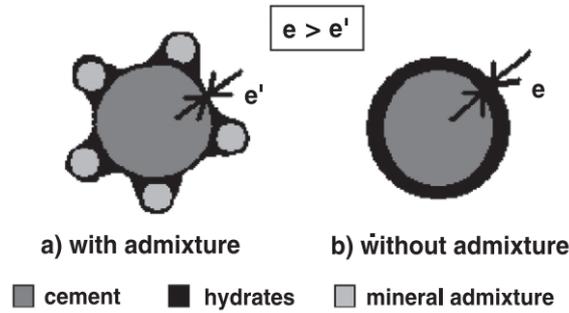


Figure 4.8 – Effet d'une addition minérale lors de l'hydratation [165].

$$\Delta f_{physique}(p, S_S, t) = f_{filler}(p, S_S, t) + f_{nucléation}(p, S_S, t) \quad (4.17)$$

$$\Delta f_{physique}(p, S_S, t) = f_{filler} + [f_p(p, S_S, t) - f_{Qref}(p, S_S, t)] \quad (4.18)$$

$$\Delta f_{physique}(p, S_S, t) = f_{filler} + [f_p(p, S_S, t) - f_{Qref}(p, S_S, t)] \quad (4.19)$$

► **L'effet chimique** est elle à caractère pouzzolanique, c'est à dire la capacité à développer des hydrates en présence d'eau et de chaux. Cet effet correspond à la différence entre la résistance d'un mortier à base d'addition pouzzolanique (comme les cendres volantes par exemple) et un mortier à base de quartz inerte, mais de même finesse.

$$\Delta f_{pz}(p, S_S, t) = f_{pouzzol}(p, S_S, t) - f_Q(p, S_S, t) \quad (4.20)$$

p = taux de substitution (%); S_S = surface spécifique (m^2/g); t = âge de la matrice (*jours*).

4.2.6 Impact des contaminants dans les matrices cimentaires

La morphologie et la constitution de la matière organique d'origine diverse (Fig 4.9) présente dans les sédiments, lui confère des propriétés typiques. Dans le cadre de la valorisation de ces derniers, il semble que la présence des matières organiques et des polluants induit des conséquences notables sur les propriétés physico-chimiques.

Pour BOOTH et DAHL [166], la présence de matières organiques dans les sédiments impacte les limites de liquidité et de plasticité et les propriétés géotechniques [167]. Elle réduirait également la masse volumique [168]. La présence de matières organiques peut également influencer les processus d'hydratation. DERMATAS et al.[169] a montré que la certaines catégories de matières organiques pouvaient sérieusement affecter les réactions pouzzolaniques. Il a été distingué un effet sur la prise et le durcissement du fait notamment de la formation d'un film protecteur autour des grains de ciment [170][171].

Aussi leur présence peut modifier négativement la résistance en compression des mortiers mais cette baisse de résistance ne serait pas systématique. Pour ZHU [172], il peut

notamment provoquer une dépassivation du milieu par baisse de pH et consommation des ions Ca^{2+} indispensables à la formation des cristaux de portlandite et aussi diminuer l'efficacité de l'adsorption des molécules organiques lors d'utilisation de superplastifiant. La présence d'acide humique peut dans certains cas favoriser une réaction avec la portlandite et donner naissance à des produits insolubles [172].

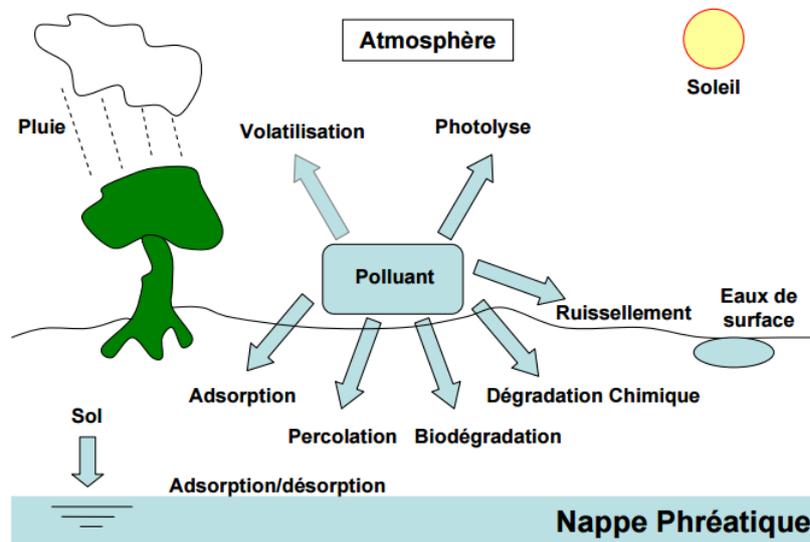


Figure 4.9 – Mécanismes de transport et percolation des polluants [173].

Il a été identifié des interactions entre les grains de ciment et la présence de polluants minéraux (Fig.4.10). Selon YOUSSEF et al. [107], c'est par des mécanismes d'échange, de transformation que s'opèrent ces réactions. C'est notamment par des échanges ioniques, processus de précipitation, de substitution, etc (Fig. 4.10).

L'effet des contaminants métalliques a été abordé dans de multiples études antérieures [174][175]. La présence de polluants minéraux dans les matrices cimentaires peut présenter un effet généralement néfaste tant du point de vue mécanique que dans ses propriétés de durabilité [175]. Par ailleurs, l'adjonction de polluants minéraux ainsi que des sels marins entraîne nécessairement quel que soit la concentration ou la nature, une augmentation de la densité de la matrice cimentaire à base de ciment portland (CEM). Ces polluants impactent donc négativement la résistance en compression en agissant sur la porosité du milieu et la formation du gel C-S-H [176](Fig. 4.12). MALVIA et CHAUDHARY [177] montrent que dans ce cas, les micropores $\phi \approx 1 \mu m$ diminuaient et étaient remplacés par des pores plus gros de $\phi \gtrsim 10 \mu m$.

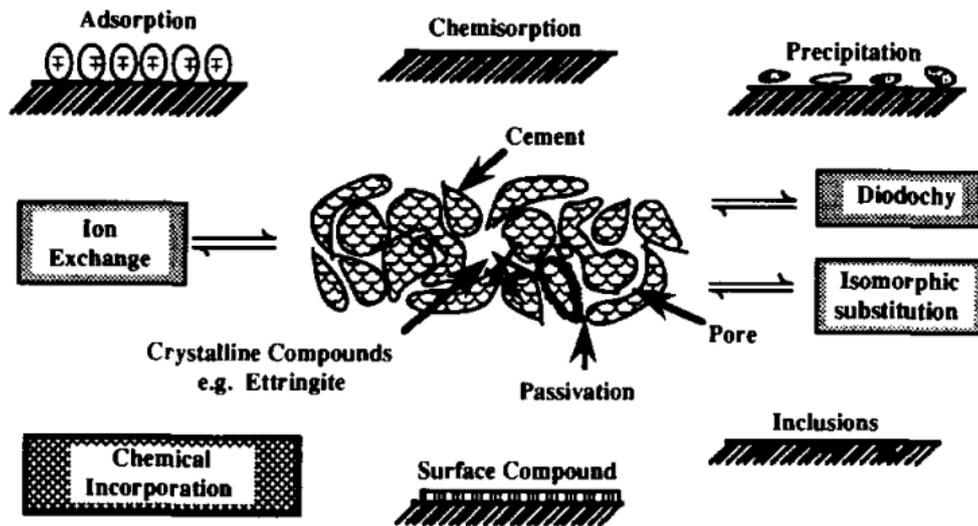
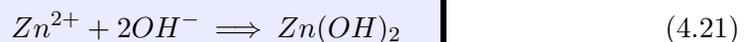


Figure 4.10 – Interaction entre polluants et les particules cimentaires [107].

- **Le Plomb** (Pb) peut précipiter à la surface des hydrates selon PARK [174] et induire une baisse de résistance en compression. Cette baisse est peu sensible pour MINOCHA et al [175].
- **Le Chrome** (Cr) peut s'inclure dans les produits d'hydratation tels que les C-S-H. [174] et peut également intervenir dans le mécanisme de formation des pores.
- **Le Cadmium** (Cd) peut à son tour se substituer à l'ion Ca^{2+} et induire à la formation d'ions $CdCa(OH)_4$ (voir Fig.4.11).
- **La présence de nitrate** (Ni) engendre une baisse de l'hydratation de plus de 50% mais cependant réduit la porosité totale. [176].
- **Le mercure** (Hg) n'aurait aucun effet sur le volume total de pores [176][177].
- **Le Cuivre** (Cu) peut induire une chute de résistance pour des concentrations supérieures à 8% mais peut présenter un effet bénéfique en deçà [175].
- **Le Présence du Zinc** (Zn) a l'impact le plus important que tous les autres minéraux. Sa présence entrainerait fortement une baisse de résistance en compression ainsi qu'une baisse de masse volumique. Pour ARLIGUIE et GRANDET [178], le Zinc retarde l'hydratation des C_3S et des C_3A avec un effet plus prononcé pour le premier. Ce phénomène est du fait de la formation d'une pellicule imperméable d'hydroxyde de Zinc amorphe ($Zn(OH)_2$) autour des grains anhydres (voir Fig.4.11).



Nonobstant ces effets primaires, la présence d'ions Ca^{2+} et OH^{-} permettrait la destruction de l'étanchéité de cette couche par formation d'hydroxyzincate de calcium et in fine la poursuite de l'hydratation.



- *Les sels marins tels que l'hydroxyde de sodium* ($Na(OH)$) ou les sulfates de sodium entraînent pour des concentrations inférieures à 2% un accroissement des résistances au jeune âge mais cet effet s'inverse pour des concentrations au-delà de 8% [175].

En général la formation d'hydroxydes métalliques inhiberait l'hydratation du ciment (Fig.4.12), impactant la formation correcte du gel tobermoritique (C-S-H) grâce à des processus de complexation-précipitation [176][179].

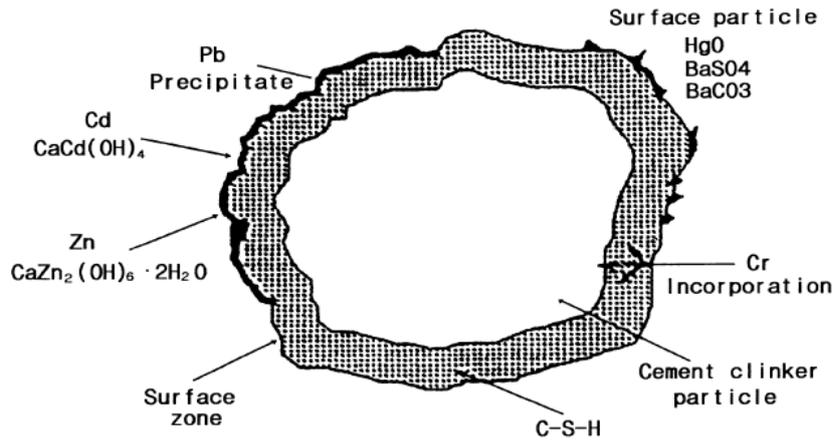


Figure 4.11 – Solidification/Stabilisation de polluants autour d'un grain cimentaire [107].

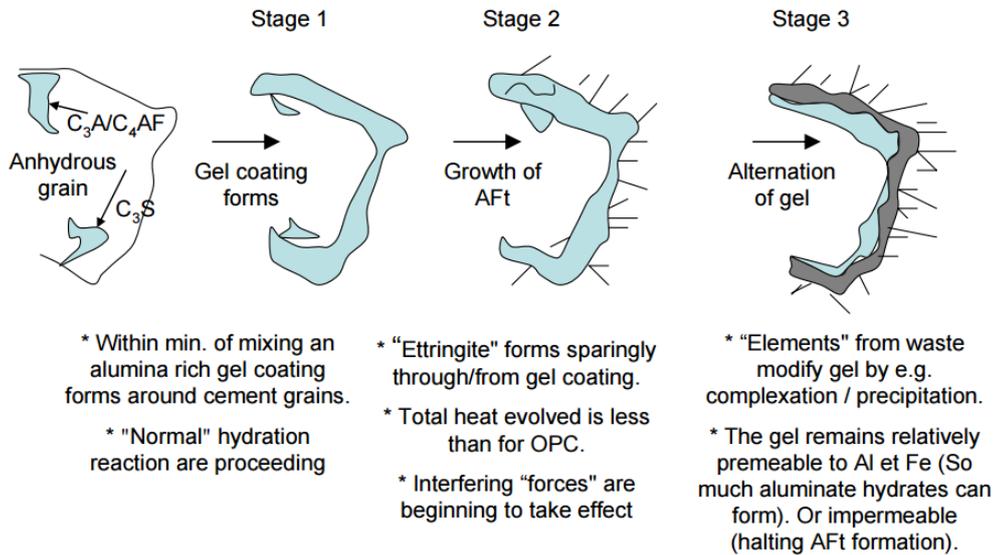


Figure 4.12 – Mécanisme d'inhibition de l'hydratation par les polluants [179].

C'est donc par une prise en considération de tous ces éléments qu'il nous a semblé important de mettre en place des processus d'élimination partielle ou totale de ces polluants. Ceci notamment à travers un traitement thermique optimisé, ect.

4.3 Étude de la demande en eau des sédiments

4.3.1 Essai de la pâte homogène (Sedran (1999))

La présence de fines additions minérales génère dans les pâtes cimentaires une demande en eau supplémentaire à quantifier, relative à la finesse (surface spécifique) et à sa nature. Ceci est probablement le cas des sédiments, de certaines additions telles que les fumées de silice, les cendres volantes, les fillers calcaires, etc. Lors des essais de demande en eau ou pour la formulation de mortiers, il est nécessaire de l'effectuer en présence du plastifiant s'il y'a lieu et du ciment portland [41]. Il convient aussi d'ajouter de la chaux ($Ca(OH)_2$) car les ions Ca^{2+} assurent une fonction primordiale de "pont" dans les phénomènes d'adsorption des molécules organiques [180]. Une eau de ville à 20 ° C est saturée à 2 g/l peut servir de recours [41].

La masse d'eau ayant permis de faire passer le mélange du stade de boulettes au stade de pâte homogène et lisse (Fig 4.13b) est noté M_e . C'est cette quantité d'eau qui est nécessaire pour remplir la porosité inter-granulaire du matériau et détermine en conséquence sa compacité. La compacité du mélange est donnée alors par (Eq 4.23)

$$C = \frac{1}{1 + \rho_s \left(\frac{M_s}{M_e} \right)} \quad (4.23)$$

ρ_s = masse volumique de la poudre (norme ASTM C 188). M_s = Masse du solide. Dans le cas d'un mélange, la masse volumique du mélange est calculée comme suit :

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_s} = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\rho_i V_i}{V_s} \right] = \sum_{i=1}^n \left[\rho_i x_i \left(\frac{V_i}{V_s} \right) \right] = \sum_{i=1}^n (\rho_i x_i)$$

Avec x_i les pourcentages volumiques de chaque proportion.



(a) Mélange des constituants.



(b) Passage boulettes à pâte lisse.

Figure 4.13 – Essai de pâte homogène [41].

Enfin il est utile de rappeler que le superplastifiant ne joue aucun rôle connu dans les propriétés physiques à long terme tel que la résistance. Cependant, au jeune âge il peut influencer la prise et/ou le durcissement [113].

4.3.2 Essai de la pâte de consistance normale

Cet essai permet une mesure objective de la demande en eau d'une poudre. Il est basé sur les travaux de LECOMTE et al. [42], de SEDRAN et al. [130], ainsi que la *NF EN 196-3 : (2009)*.

L'essai consiste à préparer une pâte à base de ciment et éventuellement d'addition et à utiliser l'appareil de VICAT munie de la sonde de consistance de 10 mm. La demande en eau est alors la quantité d'eau permettant d'avoir un enfoncement de la sonde jusqu'à une distance de 6 mm par rapport au fond du moule. Cette quantité d'eau est déterminée par essais successifs permettant le traçage d'une courbe similaire à celle disposée à la Figure 4.14.

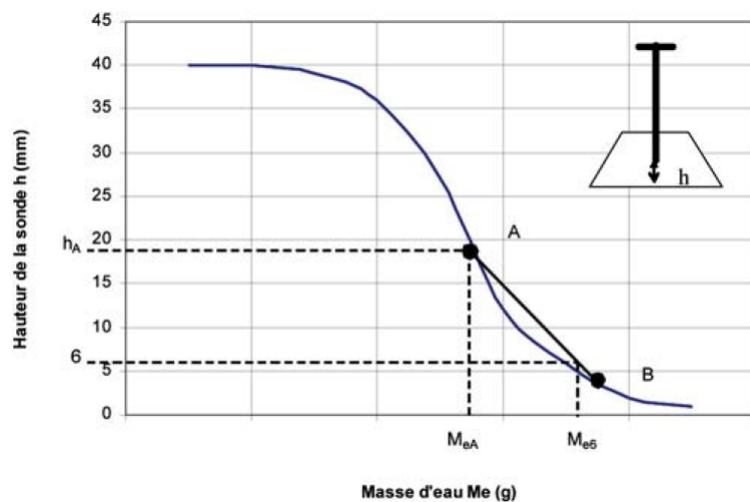


Figure 4.14 – Évolution du dosage en eau par essai à la sonde Vicat.

En choisissant deux points respectant les conditions ci-dessous, il est possible d'effectuer une interpolation linéaire et ainsi limiter le nombre d'essais.

- $h_A \leq 30 \text{ mm}$
- $h_B \geq 5 \text{ mm}$
- $M_{eB} - M_{eA} \leq 5 \text{ g}$

Cette technique sera appliquée à des pâtes cimentaires contenant des sédiments afin d'étudier ce paramètre de demande en eau.

4.3.3 Mesure de l'absorption par évapométrie

L'utilisation d'additions minérales fines peut contribuer tout compte fait à améliorer les propriétés du béton ceci par de multiples façons : réduction du risque d'alcali-réaction par fixation des alcalins libres [181], amélioration de l'hydratation ou diminution du retrait [182], etc. Toutefois la forte surface spécifique ou encore même la porosité intrinsèque n (Eq 4.24) génèrent souvent des demandes en eau supplémentaires qu'il est requis de quantifier pour un bon dosage.

$$n = \frac{A_b * \rho_{abs}}{1 + A_b * \rho_{abs}} \quad (4.24)$$

Où A_b est l'absorption ; ρ_{abs} est la masse volumique absolue des particules solides. Il s'agit ici d'une méthode simple d'évaporométrie consistant en la mesure de la demande en eau des additions minérales par suivi de la vitesse d'évaporation de l'eau dans un échantillon de matériau humide exposé à un environnement thermiquement contrôlé. Un changement de régime intervient car en effet un différentiel existe entre l'évaporation de l'eau externe et celle retenue par des phénomènes de capillarité ou d'absorption. Ceci laissant alors détecter un point d'inflexion correspondant à un changement de régime (Fig 4.15). Ce point critique (t_c) est relevé comme étant la demande en eau du matériau [181]. Cette méthode est adaptée aux granulats poreux ou à minima absorbant une partie de l'eau (due par exemple à la présence de phases argileuses ou les matières organiques).

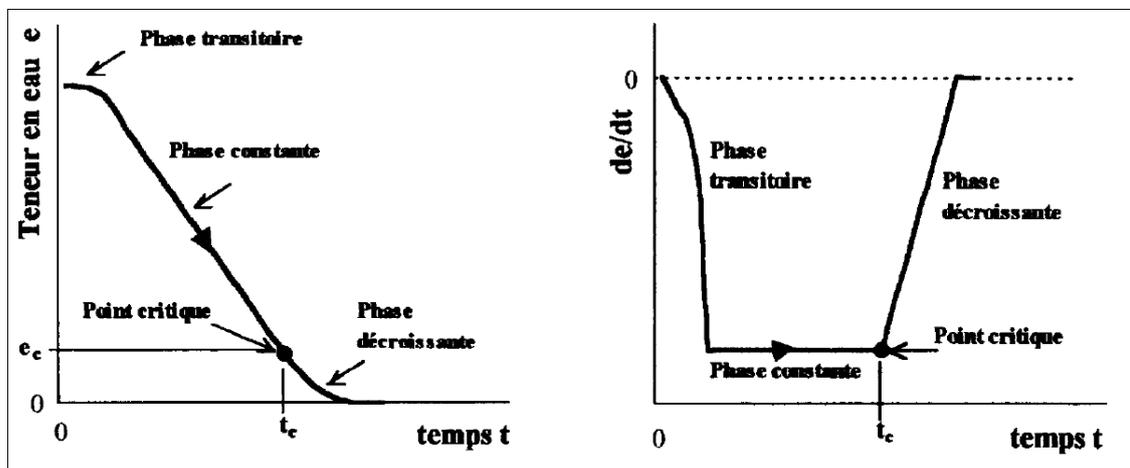


Figure 4.15 – Les différentes phases lors d'un essai d'évaporométrie [181]

La méthodologie est la suivante : Le matériau imbibé d'eau (au-delà de la saturation) pendant 24h est introduit dans une étuve maintenue à 40 ° C dans un bac de section constante, jusqu'à masse constante. Le suivi de la perte pondérale de masse est assuré grâce à une balance reliée au plateau.

Selon MECHLING et al. [181], la demande en eau correspond au point de changement de pente ou d'inflexion traduisant le changement du mécanisme de départ de l'eau. Enfin cette méthode fût validée par l'auteur sur de multiples granulats : sable alluvionnaire, fillers calcaire, cendres volantes, etc.

4.3.4 Comparaison des méthodes de substitution

Un mortier normalisé est constitué de ciment, de sable et d'eau dans des proportions définies. L'utilisation de composées minérales telles que les fumées de silice, les cendres volantes, les fillers, etc, est faite par substitution/addition du ciment et ou du sable. Cette substitution est très souvent effectuée en terme de proportion massique, notamment dans

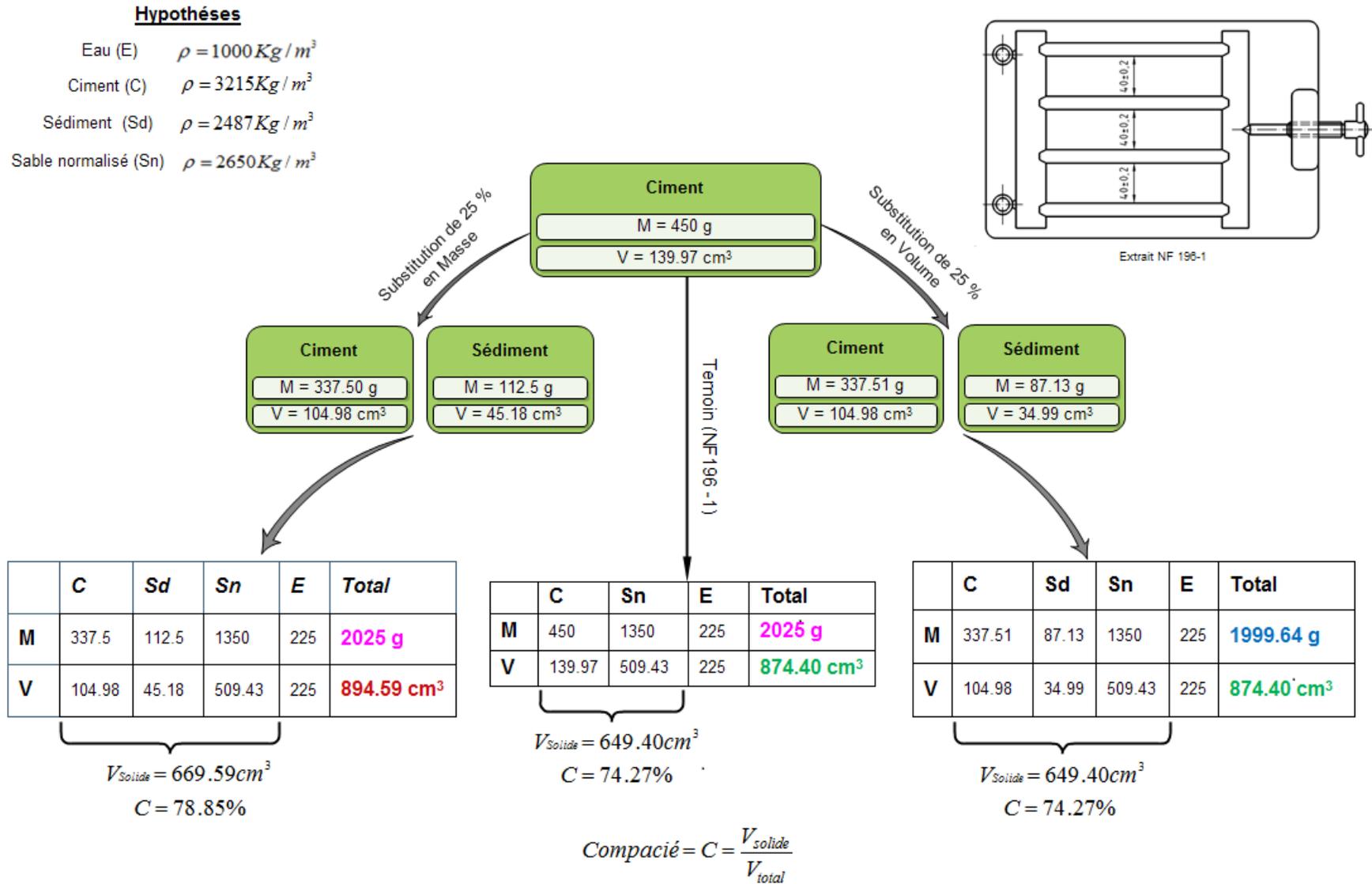


Figure 4.16 – Comparaison des effets de substitution volumique et massique.

le cadre normatif comme celui de *EN 206-1/CN (NF P 18 325)*. Cependant, du fait que la masse volumique de l'addition, en l'occurrence celui du sédiment (brut), soit souvent plus faible que celui du ciment, cela entraîne alors que le volume absolu total considéré soit supérieur à celui de la matrice de référence. En considérant un rapport E/C constant, cela revient à minorer la porosité, ou inversement majorer la compacité ou encore la résistance mécanique du mortier substitué. En opérant par substitution volumique, les volumes absolus considérés sont égaux, ainsi que la compacité. Ce qui garantit une base de comparaison logique et cohérente [159].

Dans l'exemple de la Figure 4.16, on considère des quantités de matériaux permettant de formuler un mortier normalisé conforme au *NF EN196-1*. On remarque alors que le volume absolu est surestimé de $\Delta V \approx \frac{669,59}{649,4} \approx 3,11\%$, la compacité est majorée de $\Delta C \approx \frac{0,7885}{0,7427} \approx 6,17\%$. C'est seulement pour le cas d'une substitution volumique, que les fractions solides et volumiques totales sont identiques et la comparaison relative au mortier de référence est alors possible et pourra être considérée comme valide (Fig 4.16).

4.4 Durabilité et impact environnemental

Il semble important de préciser en préambule que les matériaux cimentaires sont destinés à être utilisés dans un environnement possiblement agressif et avoir une certaine durabilité vis-à-vis ce dernier. Par conséquent, il est nécessaire dès la conception, de prendre en compte la résistance que doit présenter le matériau au vu des agressions du milieu. Également, il semble opportun de quantifier son éventuel impact face à son environnement extérieur immédiat.

Dans la perspective de répondre à ces problématiques, de multiples essais de durabilité existent et sont détaillés dans ce qui suit. La notion de *performance équivalente* introduite par l'EN 206-1, ouvre à la possibilité d'apprécier un béton à base de produits non qualifiés explicitement par la norme, en se référant à un béton équivalent conforme sera utilisée. Vis-à-Vis de la durabilité, des performances et de l'impact environnemental, les essais pertinents à mettre en place seraient :

- Essais de diffusion des ions chlorure
- Attaques sulfatiques
- Réaction alcali-granulat
- Essai perméabilité à l'eau
- Essai de gel-dégel
- Essais de carbonatation
- Essai de lixiviation

Des fiches techniques simplifiées relatives aux différents essais de durabilité sont donnés dans ce rapport. Ces dernières sous formes de fiches synthétiques de laboratoire sont disposées en annexe G.

4.4.1 Alkali réaction : NF P18-454

L'alkali réactivité des granulats est un phénomène physico-chimique relatif à l'expansion de granulats siliceux. Les désordres induits sont le fait de la naissance d'un gel silico calcique expansif [183][184] au sein de la matrice cimentaire. FATT et BENG [185], à l'instar de nombreux auteurs, estiment que la réaction est la combinaison de trois facteurs : *a*) la silice réactive dans les agrégats; *b*) les alcalins de la solution interstitielle (K^+ et Na^+) dépassant les seuils critiques et *c*) un apport externe d'eau ou d'humidité.

Cet essai permet d'estimer les potentialités d'expansion des granulats au contact des alcalins. La norme *NF P18-454 : (2004)* en décrit les lignes principales. Le principe consiste à suivre l'évolution des variations dimensionnelles d'éprouvettes $4*4*16$ cm de mortier. Ces dernières sont exposées pendant 5h dans un milieu suralcalinisé et autoclavé à une température de $127^{\circ}C$ et à la pression relative de 0,15 MPa.

Des mortiers ayant des rapports C/G différents (0,5 – 1,25 – 2,5) sont alors prévus. La préparation et le malaxage sont réalisés conformément à la norme *NF EN196-1* en prenant soin d'ajouter à l'eau de gâchage 4,0 % d'équivalent Na_2O par rapport à la masse de ciment en vue d'obtenir l'alcalinité requise. Les éprouvettes sont préalablement placées dans un environnement à 90 % HR à $(20 \pm 1)^{\circ}C$. Elles sont retirées de l'eau à 48 h \pm 30 min afin de déterminer la longueur initiale L_{0I} . Les longueurs finales L_{1I} sont déterminées à (18 ± 1) h et la longueur de référence est notée $L_0 = 160$ mm. Les déformations sont alors exprimées par l'Eq 4.25 :

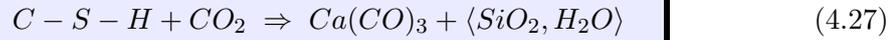
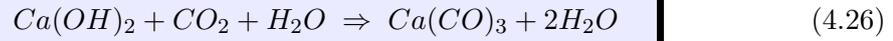
$$\varepsilon_i = \frac{L_{1I} - L_{0I}}{L_0} \quad (4.25)$$

A l'issu du test, le matériau est qualifié de non réactif (NR) lorsque l'expansion est inférieure à 0,15 %, potentiellement réactif (PR) ou (PR avec effet de pessimum). Rappelons qu'il existe également deux variantes : un essai sur micro mortier et un essai basé sur la cinétique chimique (non applicable si $Al_2O_3 \geq 5\%$).

4.4.2 Carbonatation accélérée : XP P18-458

Exposé à des conditions hygrométriques et thermiques spécifiques, le béton peut subir le processus de carbonatation. Selon ROZIÈRE [138], la carbonatation correspond au phénomène par lequel le dioxyde de carbone CO_2 pénètre dans le béton et se dissout dans la solution interstitielle du milieu cimentaire réagissant alors et avec la portlandite $Ca(OH)_2$ représentant environ 20% à 30% de la pâte durcie [186], mais aussi les silicates de calcium hydratés (C-S-H). Par l'intermédiaire du réseau poreux et/ou fissural, le CO_2 pénètre le milieu par transfert liquide ou gazeux [187][188] et peut alors se dissoudre dans des conditions spécifiques. Du fait de certaines de ces caractéristiques, le CO_2 possède, une relative facilité à résider dans les matrices cimentaires : diamètre moléculaire 0,426 nm,

coefficient de diffusion à pression atmosphérique, à $20^{\circ}\text{C} = 1,60 * 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$. L'attaque chimique de la portlandite et des C-S-H correspondent aux réactions chimiques décrites ci-après (4.26 et 4.27) :



La carbonatation provoque au sein du béton plusieurs effets : Des effets néfastes du fait de la dépassivation du milieu, le pH passant de $\cong 13$ à $\cong 9$, la neutralisation des composées basiques et une diminution des volumes induisant un retrait [186]. Ce qui peut entraîner la formation de rouille de l'ordre de $0,05 \text{ mm/an}$ pour le cas de pièces armées [189]. Elle peut induire également la transformation des C-S-H en gel amorphe à structure poreuse. Toutefois, des effets bénéfiques entraînant une amélioration de la résistance mécanique peuvent être notés et correspondent à la diminution du volume poreux global de l'ordre de 12% selon CHAUSSADENT [188]. Pour HOUST et WITTMAN [186], la carbonatation sur des pièces non armées conduit à une amélioration globalisée des propriétés mécaniques : résistance à la compression (jusqu'à 30% d'amélioration), augmentation du module élastique, perméabilité aux gaz et aux liquides réduite. La carbonatation naturelle est un phénomène lent : Pour carbonater de 1 cm un béton normal dosé à 300 kg/m^3 , il faut 45000 m^3 d'air à 0,033 % de CO_2 (sa teneur dans l'air ambiant) par m^3 de béton [186]. L'appréciation des effets de la carbonatation est faite grâce à la détermination de la profondeur de carbonatation à l'issue d'un essai de carbonatation accélérée. L'effet de la carbonatation peut être apaisé cependant par des actions telles que l'eau (la pluie) [190]. Plusieurs modèles de prédiction existent parmi lesquels on peut citer : Van Balen et Van Gemert, Papadakis et al., Saetta et al., etc. L'ensemble de ces modèles s'accordent sur le fait que la profondeur de carbonatation peut être exprimée par une relation de la forme suivante [138][187] :

$$x = K * \sqrt{t} \quad (4.28)$$

L'essai se reporte à la norme XP P18-458 ainsi que les recommandations AFPC-AFREM (1997) et le projet GRANDUBÉ (4.17). En France, l'essai le plus couramment utilisé consiste au montage permettant de faire circuler dans l'enceinte de carbonatation un mélange contenant 50% de CO_2 et 50% d'air [187][191]). Les éprouvettes sont conformes au NF EN 12390-1 (exemple si d est la plus petite dimension de la pièce, sur prisme : ($l \geq 3,5 * d$; sur cylindre $h \geq 2 * d$; $d \geq 3 * D_{max}$).

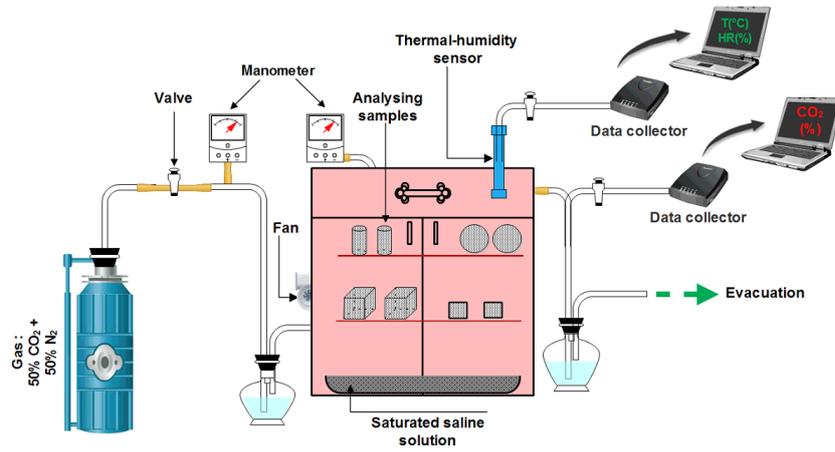


Figure 4.17 – Montage de principe de l'essai de carbonatation accélérée (Thèse AMAR, 2017)

A l'issue, il est nécessaire d'utiliser un indicateur coloré type phénophtaléine permettant distinguer le front de carbonatation. Ce dernier est un indicateur coloré de pH dont le virage est situé à un pH de 9.

4.4.3 Porosité accessible à l'eau et masse volumique : NF P18-459

Cet essai permet d'évaluer le pourcentage de vides connectés du nu à la masse du béton. A partir d'une proportion E/C = 0,6, il existe une proportion d'environ 30% de pores capillaires dont les dimensions sont de $\phi = 10^{-3}$ à 10^{-4} mm. Il existe alors un réseau poreux facilitant le transport des fluides tels que l'eau. Pour un béton ordinaire, la porosité est de l'ordre de 11 à 16% [93]. La présence de cette porosité est favorisante vis-à-vis des phénomènes de gel-dégel notamment du fait de la présence d'eau interstitielle. L'essai se référant à la norme *NF P18-459 : (2010)* consiste pour le cas du béton à préparer des éprouvettes cylindriques de dimension 11*22 cm à découper par sciage en disques de 50 mm de hauteur. Ces dernières sont préparées et placées dans un dessiccateur sous vide relié à des robinets d'alimentation en eau et en gel de silice pour le contrôle de l'hygrométrie. Le calcul de la porosité accessible à l'eau est donné par :

$$P_{eau} = \left(\frac{M_{air} - M_{sec}}{M_{air} - M_{eau}} \right) * 100 \quad (4.29)$$

$$\rho_d = \left(\frac{M_{sec}}{M_{air} - M_{eau}} \right) * \rho_{eau} \quad (4.30)$$

- M_{air} correspond à la pesée de l'échantillon dans l'air (g).
- M_{eau} correspond à la masse de l'échantillon sous pesée hydrostatique (g).
- M_{sec} est la masse sèche obtenue après étuvage à 105°C jusqu'à masse constante (g).
- ρ_{eau} est la masse volumique de l'eau utilisée pour l'immersion (g/cm^3).

Toutefois, pour le cas du mortier, on peut préparer des éprouvettes 4*4*16 cm conformes

à la norme (EN 196-1) dès l'instant où l'on s'assure de leur représentativité ($l \geq 3,5 * d$ et $d \geq 3 * D_{max}$); d étant la plus petite dimension de l'éprouvette. Rappelons également qu'outre l'eau, la cure du béton ainsi que son âge sont des paramètres majeurs et influents desquels dépend étroitement la perméabilité.

4.4.4 Migration des ions chlorure : ASTM C1202-97

L'exposition des matrices cimentaires aux ions chlorures présente de multiples origines et des conséquences diverses. Ces chlorures peuvent avoir deux origines selon ROZIÈRE [138] : l'eau de mer et les sels de déverglage. Les chlorures de magnésium $MgCl_2$ et les chlorures de calcium $CaCl_2$ sont les sels agressifs majoritairement présents dans l'eau de mer avec un pH de 7,8 à 8,3 pour l'océan atlantique.

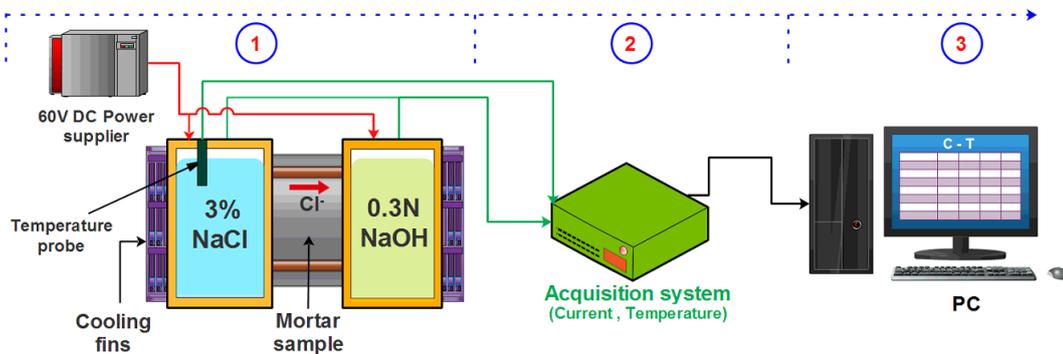


Figure 4.18 – Montage de l'essai de migration des ions chlorure (Thèse AMAR, 2017)

La pénétration et la propagation des ions chlorures est induite par : la diffusion résultant d'un gradient de concentration et l'absorption capillaire qui elle est le fait de l'état de connexion des pores et des conditions hygrométriques [190]. Le premier phénomène conduit à la mesure d'un coefficient de diffusion D par migration sous champ électrique. Les protocoles existant s'accordent sur la mesure d'un coefficient D_{eff} (m^2/s) correspondant au flux d'ions chlorure passant à travers l'échantillon en régime permanent, soit la mesure D_{app} (m^2/s).

Le second phénomène peut-elle être prise en compte par des mesures d'absorption au sens de la norme *NF EN 13369, annexe G* par exemple. Du fait que les essais réguliers peuvent durer plusieurs mois, la norme *XP 18461* propose elle un essai accéléré de détermination du coefficient de diffusion en régime stationnaire par la détermination de D_{eff} (m^2/s) qui est la profondeur de pénétration des ions chlorure (*AFPC-AFREM, 1997*). Dans notre cas, les tests ont été réalisés selon la norme *ASTM C1202-97* dont le principe conduit à la détermination du courant traversant l'échantillon ainsi que la charge électrique. L'échantillon de béton scié est donc posé entre deux cellules contenant des solutions de $NaCl$ et de $NaOH$. Un générateur de tension provoque alors la migration des ions chlorure (Fig 4.20).

4.4.5 Perméabilité au gaz : XP P18-463

Le béton est un matériau naturellement poreux. De ce fait, il est le lieu de transferts de fluides liquides ou gazeux. L'étude de cette propriété est donc pertinente dans la mesure où elle donne une certaine appréciation de la structuration du réseau poreux et que certains gaz tels que le dioxyde de carbone peuvent induire, une dépassivation du milieu, voire la corrosion des armatures [192]. Selon HERMAN [193], l'étude de la perméabilité aux gaz est pertinente pour évaluer le potentiel de carbonatation, le contrôle de qualité des bétons, car sa perméabilité aux gaz est supérieure à celle à l'eau. Elle est en outre une estimation de la porosité ouverte et se trouve dans la frange 10^{-14} à $10^{-19} m^2$ pour les bétons et mortiers secs.

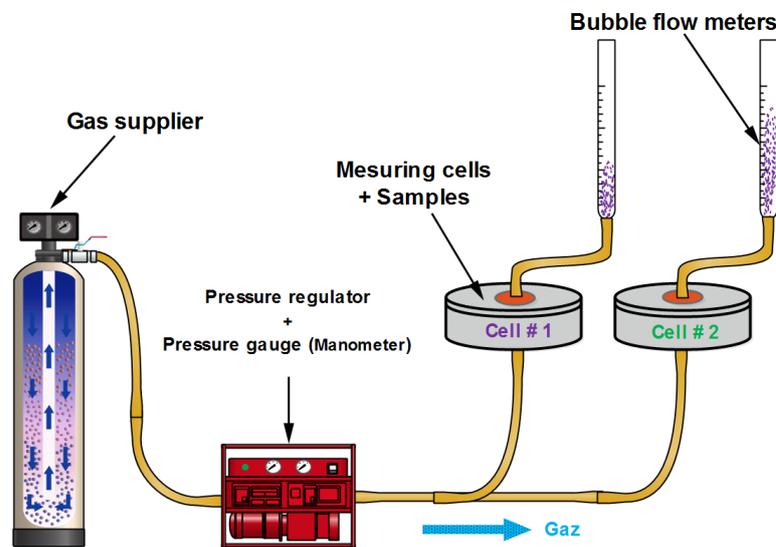


Figure 4.19 – Montage de l'essai de perméabilité aux gaz ((THÈSE AMAR, 2017))

L'essai décrit par la norme expérimentale *XP P18-463* ainsi que les méthodes AFPC-AFREM consiste en une exposition d'un corps d'épreuve soigneusement préparé et conservé sous pression constante d'un gaz faiblement visqueux (comme le O_2 ou le N_2). Le dispositif de mesure peut alors être un perméamètre type CEMBURAEU. La perméabilité peut être évaluée aux échéances 7 jours et 28 jours grâce à la formule suivante issue de la loi de HAGEN-POISEUILLE (Eq 4.31) :

$$k_x = \frac{2 * P_1 * Q * L * \mu}{A * (P_0^2 - P_1^2)} \quad (4.31)$$

- k_x : Permeabilité unidirectionnelle (m^2) || A : section transversale (m^2)
- P_0 : Pression amont (Pa) || P_1 : Pression aval (Pa) || Q : Débit des gaz (m^3/s)
- L : Longueur de l'échantillon (m) || μ : Viscosité dynamique du gaz (N/m^2)

Le paramètre eau étant un facteur prépondérant dans les bétons à base de sédiments, la mesure de la perméabilité aux gaz doit être prise avec précaution. En effet il entre en ligne

de compte le degré de saturation. Il semble qu'un mortier avec une saturation d'eau élevée peut témoigner d'une perméabilité aux gaz plus faible qu'un béton de haute performance, sec et peu poreux [193]. Il y'a enfin l'impact du type de ciment ainsi que du rapport E/C vis-à-vis duquel il est proportionnellement croissant.

4.4.6 Gel et dégel : NF P18-425 (gel air et dégel eau)

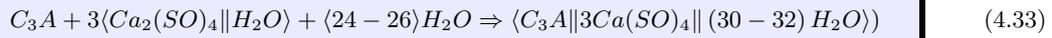
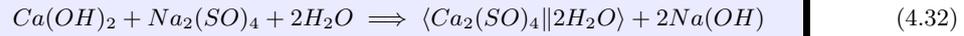
Les dommages causés par le gel dégel en font sans doute une des actions agressives les plus néfastes à l'endroit du béton [194][195]. Rappelons que le béton est un matériau poreux, triphasé constitué de vide, de granulats et d'eau. En deçà de la température de congélation de l'eau (vers -3°C), l'eau contenue dans les pores gèle. Cette dernière peut alors subir une augmentation de volume de l'ordre de 10 % et donner naissance à des pressions hydrauliques internes néfastes.

Selon BJEGOVIC et al. [192], les pressions internes peuvent atteindre 1 à 4 MPa, ce qui dépasse la limite de traction des bétons courants. Par un processus cyclique fonction de la vitesse de refroidissement, du nombre de cycle et des températures extrémales, l'endommagement du béton peut être atteint causant des fissurations, écaillage, délaminations, etc. L'essai conforme à la norme *NF P18-425 : (2008)* préconise la préparation et la conservation d'éprouvettes $10*10*40$ cm conformes à la norme *NF EN12390-1*. Cette dernière offrant cependant la possibilité de l'utilisation d'éprouvettes de dimensions différentes sous réserve de représentativité. Une fois à maturation (28 jours), les éprouvettes sont sorties du bac de conservation et essuyées. On procède alors à la mesure de la longueur initiale, la masse, ainsi que du module dynamique qui est alors suivi le long de l'essai. L'essai consiste en une soumission des corps d'épreuve à durées spécifiques, à des cycles de température allant de $-18 \pm 2^{\circ}\text{C}$ à $+9 \pm 3^{\circ}\text{C}$, dans une enceinte adaptée. Il existerait selon FAGUERLUND ([190]) une teneur en eau seuille au-delà de laquelle l'impact sur une matrice cimentaire soumise à des cycles de gel-dégel est irrévocable. Il y'a également la présence de sels dissous pouvant modifier les phénomènes en jeu [196]. Ces impacts probables soulevés doivent inéluctablement être prises en considération lors de l'utilisation des sédiments dans les matrices cimentaires. Néanmoins un certain nombre de bonnes pratiques existent, notamment, dans la formulation de mortiers à base de sédiments : la limitation de l'eau de gâchage en relation et avec la nature pétrographique et la teneur en matière organique, l'optimisation du squelette granulaire, la limitation du risque de ségrégation, etc [197].

4.4.7 Réaction attaque sulfatique

Les attaques sulfatiques peuvent représenter une menace réelle et sérieuse pour la durabilité des bétons soumis à un environnement agressif [198]. Le mécanisme de la dégradation du béton/mortier sous un environnement exposé ne prend pas seulement en compte la température, le cation associé (Na^+ , Mg^{2+} , etc), la concentration en ions

sulfates. Il y'a également les rôles prépondérants de l'aluminate tricalcique (C_3A) (autour de 8% pour AÏTCIN [182][194]) et de la portlandite ($Ca(OH)_2$) [199][200]. Au sens de l'EN 197-1, les ciments CEM I avec 3% de C_3A , CEM IIB, CEM IIIC sont considérés comme résistants aux sulfates. Il existe des réactions d'attaque sulfatique interne ou externe. Selon l'EN 206-1, les environnements riches en gypse, en produits industriels sulfatiques, les environnements marins, sont considérés comme chimiquement agressifs et relèvent alors de la classe d'exposition XA ou XS. L'action chimique des ions sulfates (SO_4^-) se traduit par la formation de gypse, d'ettringite et de thaumasite [201][198]. Ces derniers sont formés grâce aux mécanismes suivants :



Dans des solutions pauvres en hydroxyde de calcium, la formation de gypse peut aussi résulter de la dissolution de l'ettringite, quand le pH est de 11,5 à 12 [202]. La formation de produits expansifs tels que l'ettringite secondaire et différée entraîne souvent des désordres et fissurations dans les matrices cimentaires [203], contrairement à celui dit primaire qui lui est régulateur de prise. Ce dommage est très souvent observé dans les ouvrages traités thermiquement ($\approx 60^\circ C$ (LCPC)).

De multiples essais d'attaque sulfatique existent. Du point de vue normatif français on peut citer la *NF P18-837* et en réglementation américaine les normes *ASTM C1012* et *ASTM C452*. Les protocoles existant utilisent l'immersion dans une solution dosée à 5 % de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ incluant des cycles d'immersion et de séchage ($60^\circ C$ ou $105^\circ C$). Il existe aussi des protocoles ajoutant la régulation du pH afin d'avoir un essai accéléré restant représentatif [138].

Dans la cadre de nos études, des éprouvettes $4*4*16$ cm de mortier, respectant ainsi l'élanement de 4 sont préparées pour cet essai et sont alors immergées dans une solution de sulfate de sodium dosée à 5 % sans contrôle du pH. Le déroulement de l'essai comprend le suivi des masses, du module dynamique, des variations de dimensions, etc.

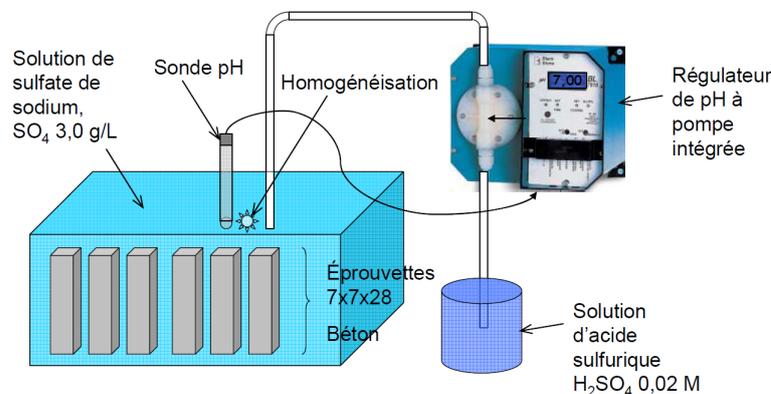


Figure 4.20 – Schéma réactionnel des attaques chimiques [138]

4.4.8 Essai de lixiviation et caractérisation environnementale

Le contact entre la surface du béton et les milieux fluides donne naissance à de nombreux phénomènes parmi ceux-ci la lixiviation. Pour GUILLON [204], la lixiviation d'une matrice cimentaire correspond à la dissolution progressive de ses principaux constituants et est récurrent pour des éléments en contact avec l'eau ou les fluides en général tels que les barrages, les blocs de béton, les ouvrages marins, les réseaux de canalisation, les réservoirs, etc. Il s'agit d'un phénomène d'échange par lequel, du fait d'un gradient de concentration, des ions diffusent à l'extérieur du béton à pH acide pour le cas fréquent de lixiviation à l'eau, induisant des conséquences diverses et variées [204]. Le phénomène de lixiviation est le fait du transport des ions Ca^{2+} et OH^- , ce qui baisse alors l'alcalinité du milieu et la pénétration probable de composés chimiques telle que les sulfates, les carbonates, etc. Le mécanisme de dégradation passe alors par la baisse du pH, la perte de propriétés élasto-mécaniques [205], l'augmentation de la porosité, la dissolution de la portlandite, celle des monosulfoaluminates, la décalcification de l'ettringite et des C-S-H [204] [206].

En termes de normalisation, il existe un projet de norme expérimentale (2007). Des échantillons sciés d'éprouvettes 11*22 cm en béton ou 7*7*28 cm sur mortier sont préparées ainsi qu'une solution d'acide nitrique (HNO_3) de concentration 0,5 mol/L. L'analyse de lixiviation sur monolithe consiste en l'immersion pendant 60 jours d'un échantillon de béton dans une solution régulée à pH = 5,0 [206]. Cependant, l'essai de dégradation à l'eau pure semble plus représentatif du point de vue phénoménologique [207]. Les analyses sur poudre se font conformément à la norme EN 12457 (2002) - *Essai en bûchée unique*. D'autres critères de durabilité existent comme la teneur en portlandite. Elle donne une idée sur le degré d'hydratation ainsi que l'aptitude de la matrice à être impactée lors d'agressions (carbonatation, etc.). Cet essai peut être effectué par analyse ATG (analyse thermo gravimétrique).

Bilan de la Partie

- Les méthodes de formulations évoquées permettent de prendre en compte plusieurs paramètres :
 - ▣ La graduation (BOLOMEY, ABRAMS, FAURY, DREUX, MEC) ou la finesse (ABRAMS ou MEC).
 - ▣ Le calcul de l'eau de gâchage (BOLOMEY, ABRAMS).
 - ▣ La prédiction de la résistance probable (FERET, BOLOMEY, ABRAMS, POWERS).
- D'abord, l'étude de la demande en eau sera menée par divers essais (pâte homogène, consistance normale, etc) et permettra l'optimisation du rapport Eau/Liant. Une formulation efficace considère comme priorité de base : la détermination des proportions massiques ou volumiques des différents constituants, l'optimisation du squelette granulaire et/ou la minimisation de la porosité. Dans ce cadre, certaines des méthodes de formulation évoquées seront testées et optimisées, afin de déterminer lesquelles s'adaptent les mieux, considérant la présence des sédiments en tant qu'addition minérale. Ceci à travers notamment une corrélation entre théorie et résultats expérimentaux.
- Ces effets ou participations des additions minérales seront quantifiés par des modèles mathématiques et expérimentaux telles que celui de CYR et al. [160][208]. Les diverses techniques d'évaluation de la réactivité permettront d'estimer l'activité (pouzzolanité) des sédiments : les méthodes physico-mécanique (BOLOMEY, DE LARRARD) ou chimique (Test Chapelle, Conductivité, etc). Cependant, la présence des polluants minéraux ou organiques peut modifier défavorablement les réactions d'hydratation. Le Pb, le Cu, le Cr, le Cd, comme le Zn peuvent précipiter, par des processus de solidification/stabilisation, autour du grain cimentaire et empêcher son hydratation. Il faut donc tenir compte de ces interactions.
- Les divers tests de durabilité ainsi que l'étude de l'impact environnemental, permettront de caractériser l'impact de la présence des sédiments sur les matrices cimentaires.

Le travail expérimental effectué sera présenté dans ce qui suit. Les tests choisis suivent un protocole expérimental rigoureux qui est toujours respecté. Les résultats de la caractérisation des divers matériaux utilisés seront présentés en premier lieu.

Troisième partie

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

ÉTUDES ET CARACTÉRISATION

Sommaire

5.1	Matériaux	121
5.2	Méthodes de caractérisation	122
5.2.1	Caractérisation physique	123
5.2.2	Caractérisation chimique	131
5.3	Demande en eau des sédiments	135
5.3.1	Essai de la pâte homogène	135
5.3.2	Essai de la pâte de consistance normale	135
5.3.3	Mesure de l'absorption par évapométrie	137
5.4	Optimisation des techniques de traitement	138
5.4.1	Traitement physico-thermique : Calcination DIRECTE ou traditionnelle	139
5.4.2	Traitement thermique : Calcination FLASH	149
5.4.3	Étude économique de la valorisation des sédiments	157
5.4.4	Module dynamique	159
5.4.5	Porosité matricielle	160
5.4.6	Traitement chimique	161
5.4.7	Élimination de la fraction organique	162
5.4.8	Taux de carbonates - Calcimétrie \rightsquigarrow NF EN ISO 10693 :2014 ..	163

L'étude des caractéristiques des matériaux est basée sur la mesure et la détermination d'un certain nombre de paramètres physiques et chimiques. Ces essais reposent sur des normes et protocoles en vigueur. La détermination de ces paramètres permet de prendre en compte, à juste titre, l'utilisation de ces matériaux dits neufs ou supplémentaires, dans les matrices cimentaires.

5.1 Matériaux

Dans le cadre de cette étude plusieurs catégories de matériaux sont utilisés : Le ciment, les sédiments de dragage marin et fluvial, le sable normalisé. Il y'a également les additions minérales dites "conventionnelles". Cette nomenclature est précisée à la Figure 5.1 et la Figure 5.2.

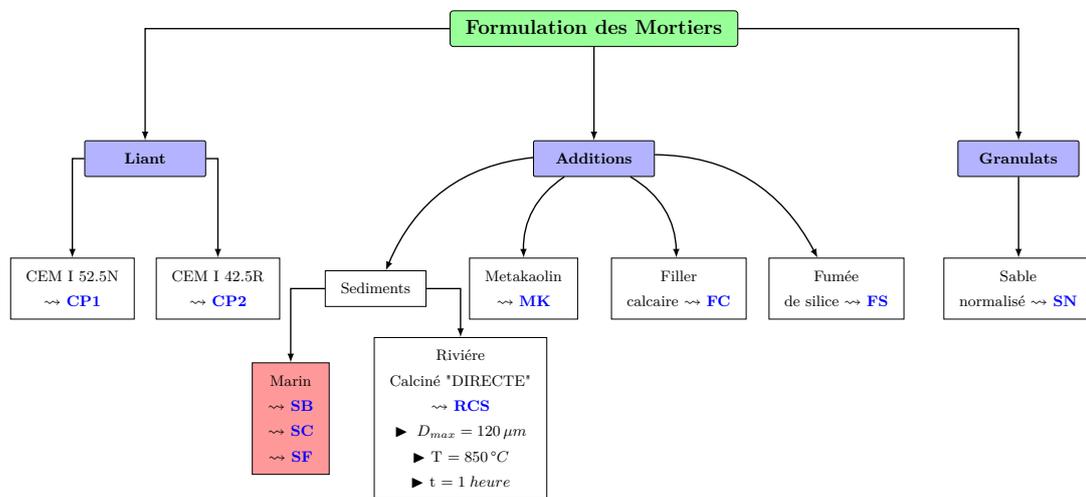


Figure 5.1 – Nomenclature des matériaux utilisés pour la formulation des mortiers

L'ensemble des matériaux utilisés sont caractérisés du point de vue physique, chimique.

- ◆ Les ciments utilisés pour la formulation des mortiers sont un ciment portland type CEM I 52.5 N (**CP1**) ainsi qu'un ciment CEM I 42.5 R (**CP2**).
- ◆ Le sable naturel (**SN**) utilisé est normalisé *CEN EN 196 – 1* dont le plus gros granulat est inférieur à 2 mm ($D_{max} = 2\text{ mm}$). Ce sable est par ailleurs de nature siliceuse et est également conforme à la norme *ISO 679 : 2009*.
- ◆ Les sédiments marins bruts (**SB**) utilisés sont issus du Grand Port Autonome de Dunkerque (GPMD). Ce dernier sera présenté tout au long de notre étude sous différentes formes et notations eu égard de son état et au traitement subit (**SC** = sédiment calciné au four traditionnel, **SF** = sédiment traité par calcination Flash ; voir section 2.2). Un sédiment de rivière désigné **RCS** a été également utilisé pour la validation des lois de formulation présentées en section 3.1.
- ◆ Dans le cadre des essais comparatifs de détermination de l'activité chimique, il est ainsi utilisé un métakaolin (**MK**), un filler calcaire (**FC**) et de la fumée de silice **FS**

en tant qu'additions minérales de diamètre $D_{max} \leq 80\mu m$. Le choix porté sur ces matériaux se justifie par le fait que :

- ▶ Ce sont des matériaux très accessibles (par le commerce, etc)
- ▶ Ces additions sont reconnues par les normes actuelles (*EN 206-1/CN*)
- ▶ Elles offrent la possibilité de voir les effets chimiques par réactions pouzzolaniques (MK et FS), physiques (FC), ou combinés. Ce qui donne alors une base assez complète de comparaison pour les sédiments.

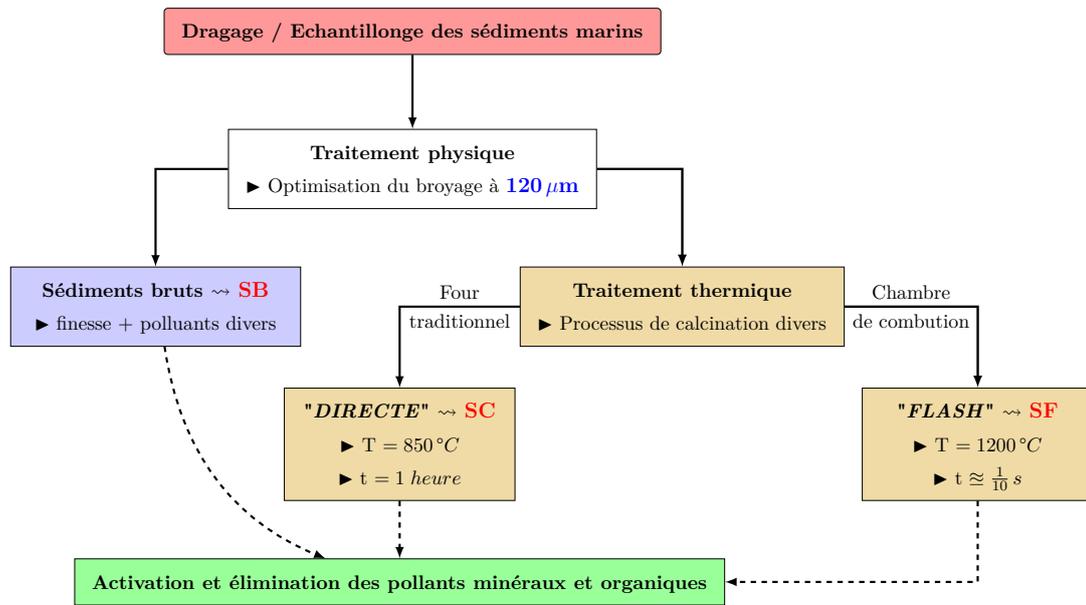


Figure 5.2 – Nomenclature des sédiments utilisés pour la formulation des mortiers

5.2 Méthodes de caractérisation

Concernant la caractérisation physique, la mesure de la masse volumique des matériaux s'est faite grâce à un pycnomètre à hélium de marque MICROMETRICS, modèle ACCUPYCS 1330. Cet essai a été effectué en conformité à la norme *NF EN 1097 – 7* : (2008). Il a été aussi procédé, conformément à la norme *NF EN ISO18757* : (2003), à la mesure de la surface spécifique BET permettant ainsi d'apprécier la finesse des matériaux grâce à un appareil MICROMERITICS AUTOPORE IV 9505. La détermination de la granulométrie est effectuée avec un appareil laser type LS 13320. L'évaluation de matière organique est réalisée par l'essai de perte au feu selon la norme *XP P94 – 047* : (1998) consistant en une calcination à 450 °C pendant 3h et mesure de la perte de masse. La norme *NF EN 15169* : (2007), relative aux pertes au feu des boues et sédiments a été aussi utilisée (550 °C ; 2h).

L'essai d'absorption au bleu de méthylène (VBS) pour l'évaluation de l'argilosité a été aussi effectué conformément à la *NF P94 – 068* : (1998). Les limites d'Atterberg (limite de liquidité et de plasticité) : W_L et limite de plasticité W_P sont aussi déterminés (*NF P94 – 051* : (1993)).

De même l'analyse minéralogique par diffraction aux rayons X (DRX) permettant la détermination des phases cristallisées est effectuée. Celle-ci est complétée par une analyse par fluorescence X (FX) afin de déterminer quantitativement les éléments chimiques en présence. Des échantillons de matériau sont aussi analysés au microscope électronique à balayage (MEB) pour une observation et une caractérisation de certaines propriétés (texture, constituants micrométriques, etc).

Il a été estimé pour les mortiers formulés les propriétés physico-chimiques ainsi que les résistances mécaniques. Ceci grâce à des tests rhéologiques, des essais de flexion trois points (*NF P94 – 050 : (1995)*) de même que des essais de résistance en compression (*NF P94 – 050 : (1995)*), mesure du module dynamique E_{dyn} *NF EN 14146 : (2004)* et détermination de la porosité (porosité au mercure ou à l'eau). Les essais de résistance mécanique sont réalisés sur des éprouvettes prismatiques $4*4*16\text{ cm}$ (*NF P196–1 : (1997)*). Enfin la durabilité a été évaluée par des essais de diffusion des ions chlorures, le test de gel-dégel, test d'attaques sulfatiques et essai alcali-granulats. Des essais environnementaux notamment par des essais de lixiviation sont également réalisés. Ce qui permettra de connaître les composés en présence ainsi que leur proportion (Métaux lourds, Hydrocarbures, HAP, PCB, Chlorures, Fluorures, etc.) éventuellement relargués.

5.2.1 Caractérisation physique

Afin de connaître les caractéristiques essentielles et pouvoir ainsi prédire le comportement des matériaux, il a été procédé à un certain nombre d'analyses physico-chimiques : Analyse Microscopie Électronique à Balayage (MEB), Diffraction aux rayons X (DRX), Analyse thermogravimétrique (ATD-ATG), etc.

5.2.1.1 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

5.2.1.1.1 Le ciment

L'analyse MEB a consisté en l'observation au microscope électronique à balayage (ou **SEM**=*Scanning Electron Microscopy*). Elle permet d'apprécier certaines propriétés physico-texturales du matériau. Une analyse MEB consiste en une observation sous très haute résolution et à très forte profondeur. La technique d'analyse MEB permet d'obtenir des agrandissements allant jusqu'à 500000 fois. Ce qui permet d'observer la majorité des constituants microniques ou submicroniques tels que les C-S-H ($\approx 100\text{ \AA}$), les lamelles des particules argileuses ($\approx 10\text{ \AA}$), les cristaux d'ettringite ($\approx (50\text{ }\mu\text{m})$), les cristaux de portlandite $Ca(OH)_2$ ($\approx 10\text{ }\mu\text{m}$), etc.

L'appareil utilisé dans le cadre de nos études est un model *Hitachi S-4300SE/N*. Les résultats d'analyse sont présentés à la Figure 5.3.

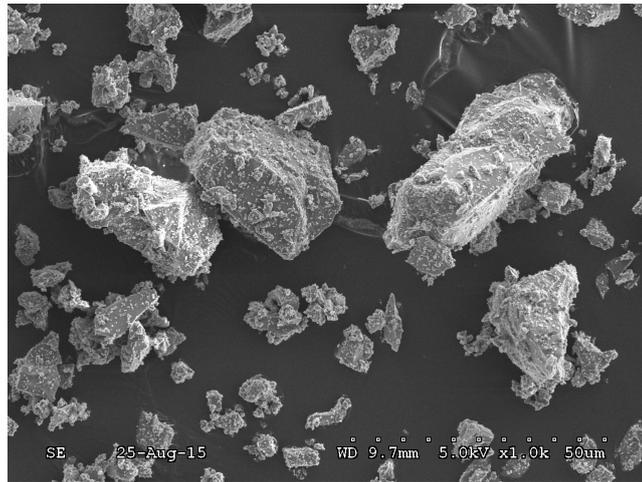
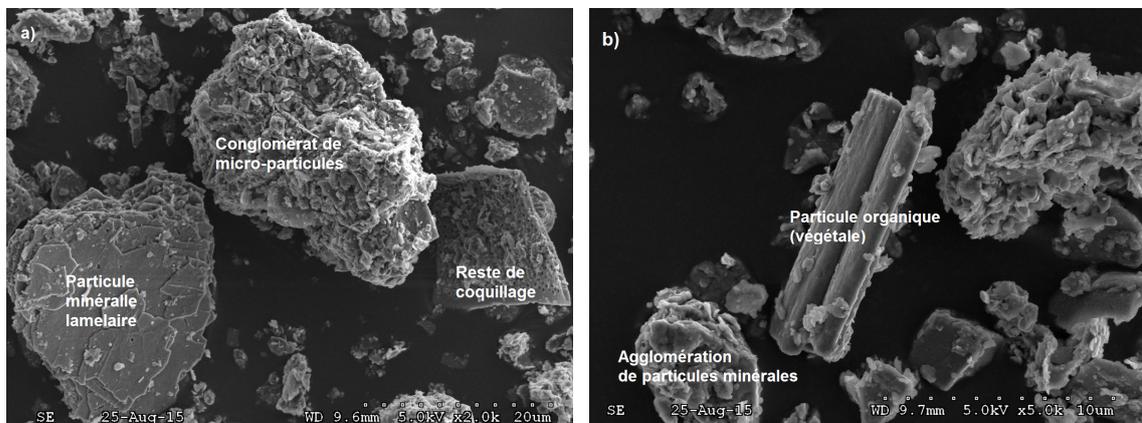


Figure 5.3 – Observation MEB du ciment (CP1).

Ce ciment CP1 est un ciment portland constitué de clinker à plus de 95% et possède des propriétés de durcissement normal à court et moyen terme. L'analyse MEB a permis de se rendre compte d'une faible proportion de grains de ciment de forme arrondie, mais la présence de grains anguleux majoritairement. Ce qui peut être relié au processus de broyage mécanique.

5.2.1.1.2 Le sédiment brut

L'analyse MEB rend compte de la présence de constituants de nature et de morphologie divers. On peut ainsi voir des particules organiques d'origine végétale ou animale (Fig 5.5). Également, du fait de la sédimentation et de la présence de certains composés tels que la calcite ($CaCO_3$), il peut se produire des phénomènes de cimentation entre les particules. L'analyse confirme également la présence de particules pyriteuses (voir Fig 5.5). La présence de tous ces constituants justifie en partie la nécessité d'un traitement adéquat (traitement thermique par exemple).



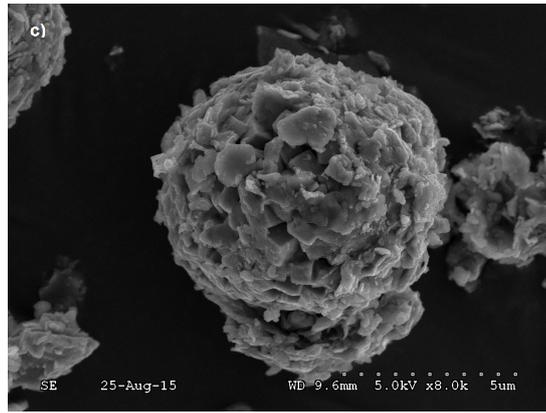


Figure 5.5 – Observation MEB du sédiment brut (SB)

5.2.1.2 Diffraction aux rayons X (DRX)

La caractérisation minéralogique des sédiments de dragage est opérée essentiellement par une analyse par diffraction aux rayons X (*DRX* ou *XRD=X-Ray Diffraction*). L'analyse est réalisée grâce à un appareil de type *Siemens D5000* et consiste en une mesure de l'intensité et des angles de diffraction relevant de la structuration atomique interne. Ce qui permet d'établir une identification et une quantification d'importance ou de récurrence des phases cristallisées en présence.

Cette technique permet d'établir une *empreinte électronique et atomique* d'un matériau en mettant en évidence la texture interne, les orientations privilégiées, les défauts atomiques, etc.

5.2.1.2.1 Le ciment

Cette technique permet de connaître les phases cristallisées. Celle-ci révèle la présence d'Alite C_3S d'Anydrite $CaSO_4$, d'Aluminate C_3A et de Ferrite C_4AF . Ce qui correspond donc aux phases principales d'un ciment hydraulique. Les résultats sont présentés à la Fig 5.6.

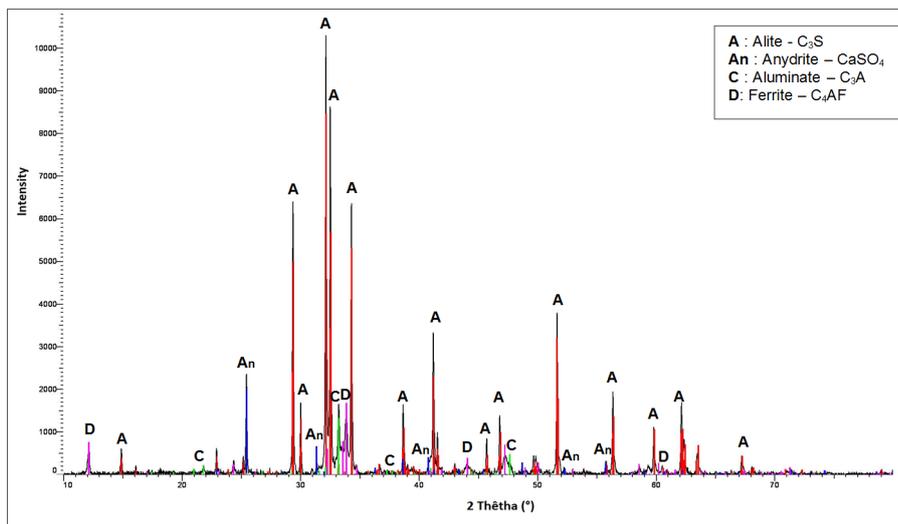


Figure 5.6 – Analyse DRX du ciment CP1.

5.2.1.2.2 Le sable

Les résultats sont observables à la Fig 5.7. L'analyse mettant en évidence les phases cristallisées prouve donc que ce sable est constitué exclusivement de silice cristallisée (Quartz). Ce qui correspond à la nature même du sable.

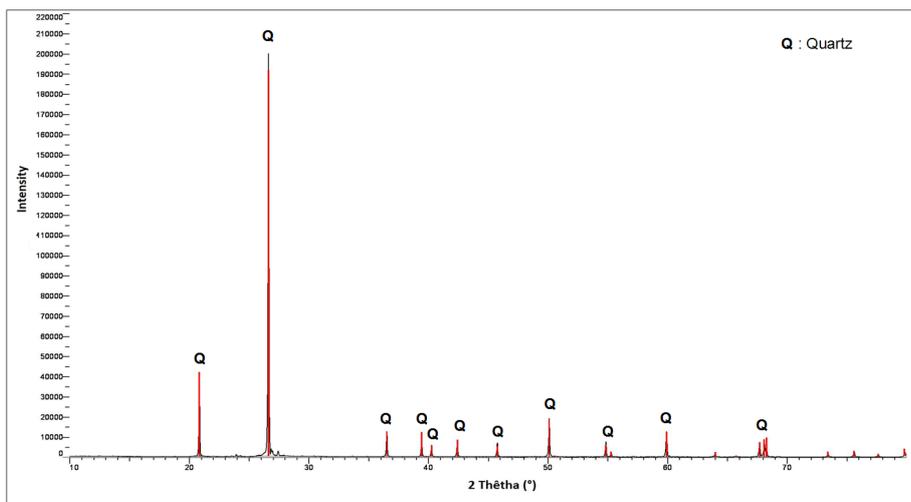


Figure 5.7 – Analyse DRX du sable normalisé (SN).

5.2.1.2.3 Le sédiment brut

Les éléments chimiques principaux en présence sont (Fig 5.8) : la Calcite ($CaCO_3$), le Quartz (SiO_2), la Pyrite (FeS_2). Mais aussi des éléments d'origine argileuse : la Kaolinite et l'Illite notamment qui ont des effets par interactions avec l'eau et le ciment [64]. Aussi, RODRIGUEZ et al. [18] suggère que les sédiments fins, possédant des argiles faiblement cristallisées, peuvent présenter une activité pouzzolanique relativement importante.

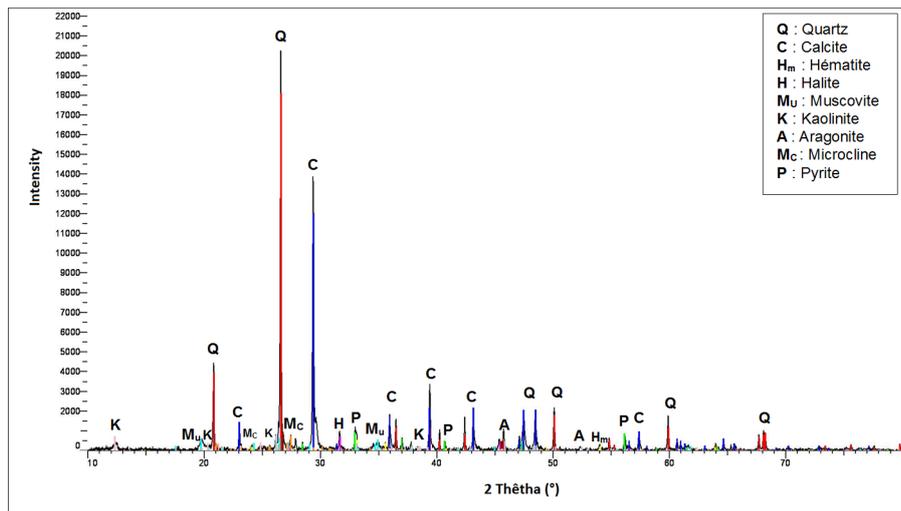


Figure 5.8 – Analyse DRX du sédiment brut.

5.2.1.3 Granulométrie

5.2.1.3.1 Le ciment

Le ciment décrit une granulométrie avec un $D_{max} \approx 80 \mu m$ et un $D_{50} \approx 10 \mu m$ (Fig 5.9a). Sa finesse, toutefois courante, impacte notamment la compacité, sa demande en eau et son interaction avec les molécules organiques du superplastifiant éventuel. Sa demande en eau a été établie comme étant de l'ordre de $\approx 30 \%$ (section 5.3).

5.2.1.3.2 Le sable

Le sable utilisé pour la confection des mortiers est un sable naturel siliceux. Ce sable criblé à granularité continue, est régulier, de forme arrondie et offre en l'occurrence des conditions de compacité optimales et est de surcroît rhéologiquement intéressant. Le sable est quasiment exempt de fines ($D_{90} \geq 200 \mu m$). On note aussi que $D_{max} = 2 mm$ avec $D_{50} \approx 800 \mu m$ (Fig 5.9b). Les grains de sable sont de forme arrondie. Ceci tient sans doute de la nature alluvionnaire (sable de rivière) ainsi qu'au criblage drastique dont ils font l'objet.

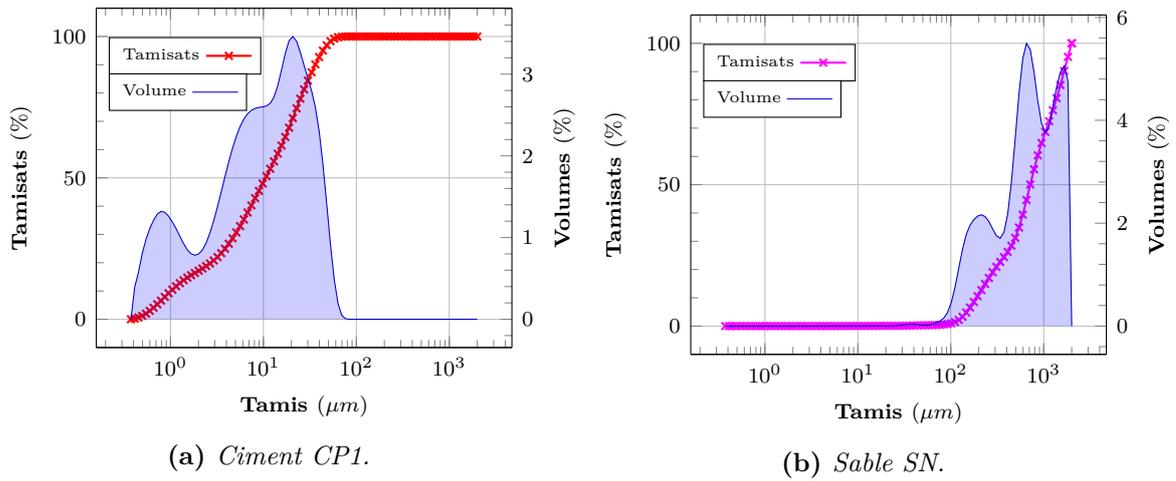


Figure 5.9 – Analyse granulométrique sur les matériaux CP1 et SN.

5.2.1.3.3 Le sédiment

La granulométrie du sédiment brut non tamisé (humide, tout venant) suggère la présence à la fois de fines ($d \leq 80 \mu m$) ainsi que des particules plus grossières ($D_{max} = 300 \mu m$) avec $D_{50} \approx 17,93 \mu m$ (Fig 5.10a et Fig 5.10b). Il est nécessaire de traiter en l'occurrence le matériau de manière bien spécifique notamment dans le calcul de sa compacité et de sa demande en eau. Cette partie est abordée à la section 5.3.

On distingue également le sédiment désigné par SB120. Ce dernier correspond au sédiment obtenu à partir du sédiment brut ayant subi après séchage et broyage, un tamisage à $120 \mu m$. Pour ce sédiment, on a $D_{max} = 120 \mu m$ et $D_{50} \approx 2,66 \mu m$.

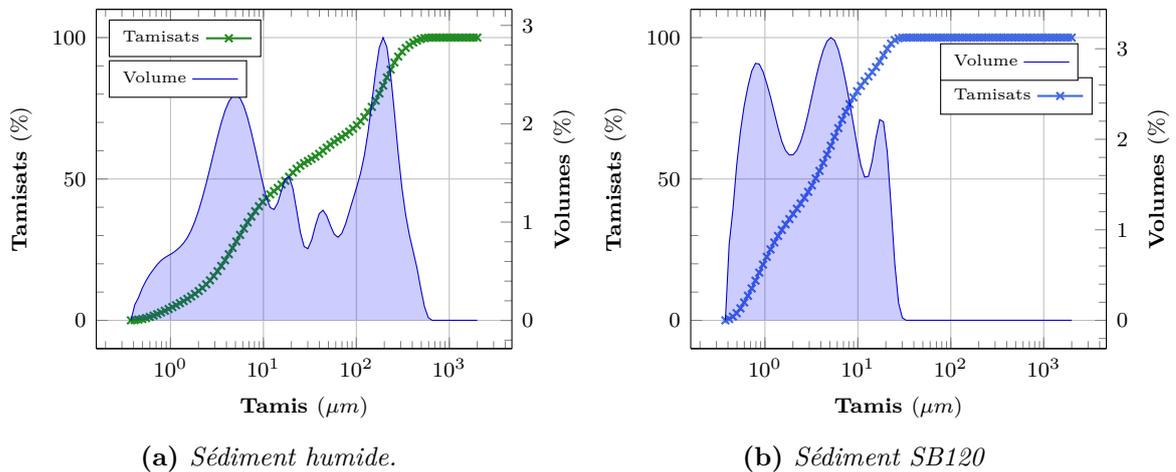


Figure 5.10 – Analyse granulométrique sur sédiments

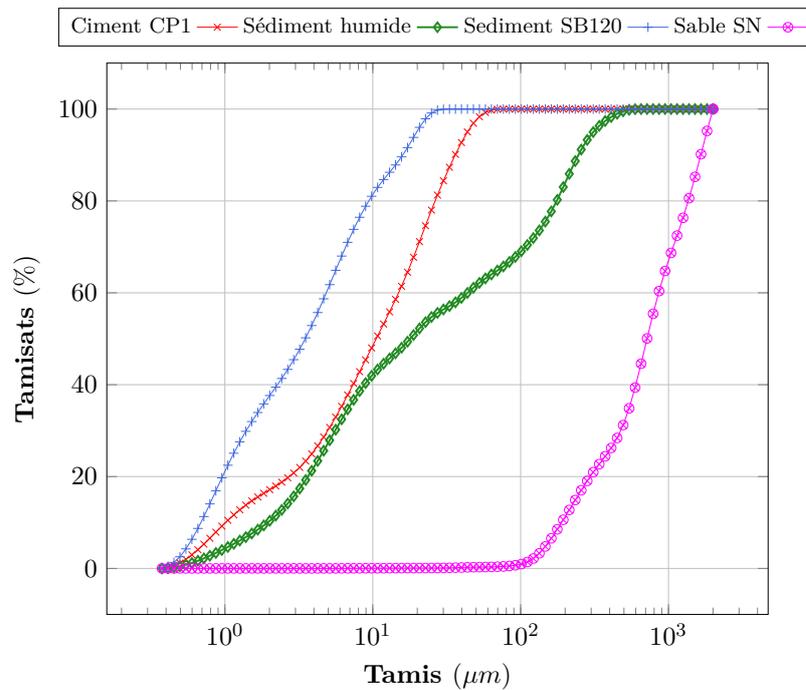


Figure 5.11 – Courbes granulométriques superposées

5.2.1.4 Caractéristiques physiques complémentaires

Les analyses physico-chimiques complémentaires ont été déterminées conformément aux normes précitées à la section 5.1. Les résultats sont disposés au Tab 5.1.

Caractéristiques	Ciment (CP1)	Sédiment (SB120)	Sable (SN)
Masse spécifique [g/cm^3]	3,215	2,487	2,658
Teneur en eau %	∞	100,23	∞
VBS [/100g]	∞	2,82	∞
Perte au feu 450°C	∞	9,92%	∞
Perte au feu 550°C	∞	14,92%	∞
Surface BET [cm^2/g]	9190	120915	2170
Surface Blaine [cm^2/g]	3669,08	3804,57	∞
Limite de liquidité W_L [%]	∞	75,33	∞
Limite de plasticité W_P [%]	∞	29,53	∞
Classe GTR (1992)	∞	A2	∞
D_{50} [μm]	10,56	17,93 ¹³	716,01
D_{90} [μm]	36,09	246,15	1654,35
$d \leq 2\mu m$	17,15%	10,50%	0,00
$2\mu m \leq d \leq 63\mu m$	81,75%	53,70%	0,33%
$d \geq 63\mu m$	1,10%	35,85%	99,67%

Tableau 5.1 – Caractéristiques physiques complémentaires des matériaux

13. Les caractéristiques granulométriques données ici sont celles du sédiment humide avant séchage et broyage

La caractérisation complète de matériaux est donnée au Tab 5.19 en section 5.4.2.4. Ce sédiment du GPMD a été utilisé dans de précédentes études présentées ci-après (Fig 5.12 et Fig 5.13). Ce qui permet d'apprécier que le sédiment utilisé reste dans la même gamme et porte des caractéristiques similaires.

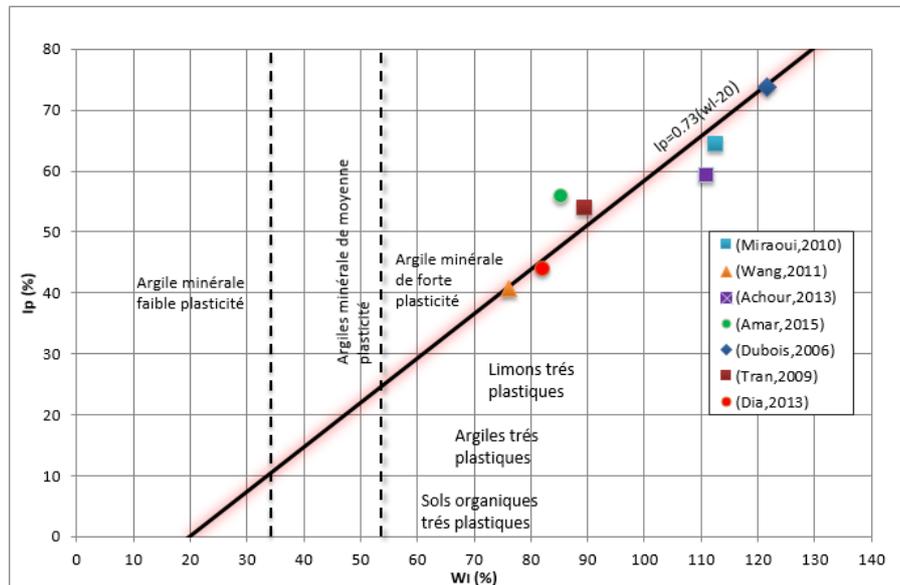


Figure 5.12 – Limites d'Atterberg comparées.

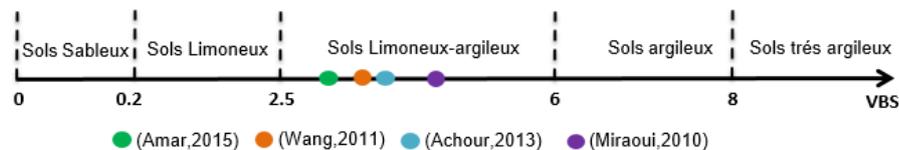


Figure 5.13 – Valeurs de VBS comparées.

5.2.1.5 Analyse Thermo Gravimétrique (ATG)

La technique d'analyse *ATG* (Analyse Thermo Gravimétrique) permet de suivre dans le temps, les fluctuations massiques d'un échantillon de matériau exposé à un environnement thermiquement et physico-chimiquement contrôlé. Elle est idéale pour suivre également les émanations telles que les gaz (CO_2 , CO , etc) ou encore les pertes hydriques (H_2O). Ce qui, pour le sédiment, relativement hétérogène et de nature initialement boueuse, peut s'avérer forte utile.

Des transformations importantes surviennent entre $100^\circ C$ et $750^\circ C$. En effet, entre $100^\circ C$ et $450^\circ C$ on observe principalement l'élimination de l'eau absorbée et de l'eau liée. Ainsi que l'élimination de la fraction organique et des réactions relatives aux différents polluants en présence (HAP, PCB, TBT, etc) [209]. Au-delà, les modifications observées peuvent être d'ordre minéralogique notamment le début de transformation des argiles (Kaolin \rightsquigarrow MetaKaolin) vers $550^\circ C$ ainsi que la décomposition des carbonates vers $730^\circ C$ [12]. Le pic de CO_2 apparaissant entre $600^\circ C$ et $750^\circ C$ est induit par la décarbonatation probable de la calcite [12]. Cela pourrait provenir des coquillages des espèces marines et de la nature

même de la roche mère.

L'analyse de la courbe TG permet également d'effectuer un certain nombre d'interprétations quant à la composition physico-chimique du matériau. Le dégagement de monoxyde de carbone (CO) est relatif à la réaction incomplète d'oxydation de la matière organique et des autres composés organiques.

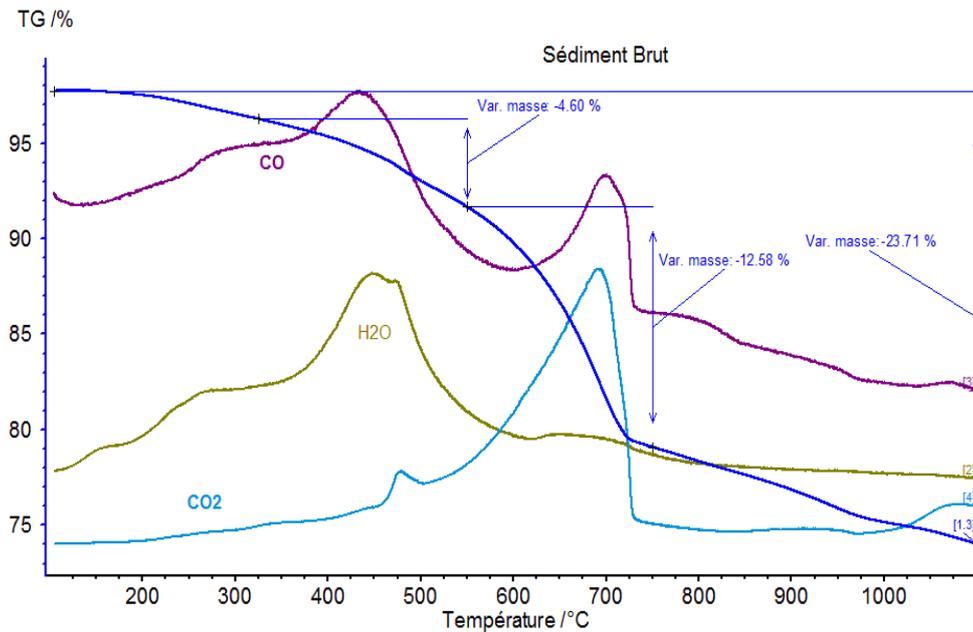


Figure 5.14 – Analyse ATG du sédiment brut (SB).

5.2.2 Caractérisation chimique

5.2.2.1 Composition chimique des matériaux

L'analyse chimique des matériaux a consisté en la détermination de la proportion des éléments en présence par analyse par fluorescence X (**FX**) (Tab.5.2).

La détermination des oxydes en présence a été effectuée par analyse FX sur des perles obtenues par fusion alcaline préparées sur des sédiments du GPMD, sur le ciment CP1 (Tab 5.5 et Tab 5.15). L'analyse FX utilise comme pour la diffraction aux rayons X, le principe d'excitation-émission atomique. Les réponses caractéristiques aux sollicitations énergétiques permettent de mettre en évidence les éléments chimiques présents.

On note la présence d'Alumine ($Al_2O_3 \rightsquigarrow 8,2\%$), de Silice ($SiO_2 \rightsquigarrow 51,9\%$), de Ferrite ($Fe_2O_3 \rightsquigarrow 9,3\%$). On relève également la présence de Calcite ($CaCO_3$) qui sera dosée dans la suite par calcimétrie (section 5.4.8). Ces valeurs sont proches de celles trouvées dans des études précédentes [210][37][32].

Éléments	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Zn	Sr	Mn
Sédiments	50,1	1,1	1,5	5,1	16,6	0,2	1,8	0,9	1,5	14,9	0,3	5,5	3,45	·.	0,1
Ciment CP1	38,9	0,5	0,7	2,7	7,6	0,2	1,8	0,1	0,6	43,5	0,2	2,8	0,2	0,1	·.

Tableau 5.2 – Éléments chimiques en présence (en %) sur SB et CP1

5.2.2.1.1 Composition de Bogue du ciment

La composition de Bogue du ciment CP1 est donnée au Tab 5.4. Ce ciment est le principal ciment utilisé dans nos formulations. Des précautions de conservation, par emballage du ciment dans des sacs plastiques additionnels, hermétiquement fermés ont été prises. Cela permet de prévenir les effets de l’humidité et de la lumière sur la qualité du liant.

Matériaux	C ₂ S	C ₃ S	C ₃ A	C ₄ AF
Ciment CP1	13,26	58,54	7,77	10,33

Tableau 5.3 – Composition de BOGUE du ciment (en %)

Il est possible de déterminer pour un ciment la quantité d’eau minimale requise pour une hydratation supposée complète. Cette quantité d’eau est notée E_{∞} ou W_{el} . Elle est calculée à partir de la composition chimique (de BOGUE) du ciment et du bilan molaire tenant compte des facteurs stœchiométriques dans les équations principales d’hydratation.

Masse d’eau nécessaire pour une hydratation complète du ciment			
BOGUE		Par unité de masse du composant	Par unité de masse du ciment anhydre
C ₃ S	58,54 %	24,00 % ¹⁴	14,05 %
C ₂ S	13,26 %	21,00 %	2,78 %
C ₃ A	7,77 %	40,00 %	3,11 %
C ₄ AF	10,33 %	37,00 %	3,82 %
Autres	8,40 %	12,00%	1,01 %
E_∞ = W_{el}			24,77 %

Tableau 5.4 – Détermination de la quantité d’eau nécessaire pour une hydratation complète du ciment CP1

Ce résultat s’interprète par le fait que si le rapport E/C est inférieur à 0,2477 alors l’hydratation complète de ce ciment ne peut s’opérer. Ces résultats seront utilisés dans la suite pour estimer le degré d’hydratation des matrices formulées en utilisant la méthode de MOUNANGA[152].

14. En guise d’exemple on a : $C_3S + 2H \Rightarrow C - S - H + 2CH$ donne un rapport $Eau/C_3S = (3 * 15)/228$ soit alors $\approx 24\%$

5.2.2.1.2 Le Sable SN

Pour ce qui est du sable, comme évoqué plus haut (Fig 5.7), il est constitué à 99% de silice cristallisée c'est-à-dire de Quartz. Il est caractérisé par sa nature inerte ou très faiblement réactive.

5.2.2.1.3 Composition chimique du MK et du FC

* La composition des Metakaolin (MK) utilisé dans le cadre de nos études est donnée ci-après (Tab 5.5)

Matériaux	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	ZnO
MK	0,25	31,18	60,75	∞	∞	0,84	1,68	2	∞		2,57	∞
Ciment CP1	0,4	0,9	5,7	18,2	∞	3,4	0,75	62,9	∞	∞	4,1	∞

Tableau 5.5 – Oxydes en présence dans le MK et le CP1(en %)

* Le fillers calcaires (FC) utilisés sont à base de roche calcaire finement broyé et sont constitué de carbonate de calcium $CaCO_3$ à 98%.

5.2.2.2 Identification des polluants minéraux et organiques

Le test de conformité est réalisé conformément à la norme *NF EN 12457-2 : (2002)* § *caractérisation des déchets - Lixiviation - Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues* §. L'analyse et l'identification des polluants minéraux est réalisée par des techniques analytiques par plasma induit (*ICP = Inductively Coupled Plasma*). Cette technique permet d'évaluer la teneur en éléments métalliques traces (*MTE = Metallic Trace Elements*) en présence dans le matériau. L'échantillon liquide est vaporisé sous très haute température ($\geq 8000^\circ\text{C}$) en présence d'un plasma d'argon induit, ce qui entraîne une excitation thermique, une atomisation et une ionisation. Ces émissions sont relevées et appréciées soit par spectrométrie à émission optique (*OES*) c'est à dire par mesure des longueurs d'ondes émises, soit par spectrométrie de masse (*MS*) c'est à dire mesure de la masse des particules ioniques libérées. Cependant les limites de cette méthode sont dans l'incapacité de détection des éléments Carbone (*C*), Oxygène (*O*), Hydrogène (*H*) ainsi que les *halogènes*. Ils peuvent alors être déterminés par analyse en contenu total ou par analyse par fluorescence X.

Les valeurs trouvées lors de cette analyse chimique sont alors comparées aux valeurs seuils du référentiel *ISDI* (Arrêté du 28 Octobre 2010 relatif aux installations de stockage de déchets inertes) permettant ainsi d'estimer le degré de pollution des sédiments et acter de leur caractère inerte. Ces seuils actualisés et non modifiés par l'Arrêté du 14 Juin 2014 définissent des limites de teneur en polluants. Pour les sédiments utilisés, on note que les valeurs trouvées sont inférieures aux valeurs seuils à l'exception du Molybdène (Mo) et de l'antimoine (Sb) (voir Tab 5.6).

Polluants	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Zn
Sédiments	0,112	0,316	0,009	0,058	0,573	0,004	0,798	0,109	0,035	0,085	0,010	0,567
ISDI	0,5	20	0,04	0,5	2	0,01	0,5	0,4	0,5	0,06	0,1	4
ISDND	2	100	1	10	50	0,2	10	10	10	0,7	0,5	50
ISDD	25	300	5	70	100	2	30	40	50	5	7	200

Tableau 5.6 – Contaminants minéraux et seuils de pollution (en mg/kg de MS) selon le ISDI, France

Polluants	Sédiments	ISDI	ISDND	ISDD
Chlorures (^{15*})	1040	800	15000	25000
Fluorures	12,5	10	150	500
Sulfates(*)	845	1000	20000	50000
Indice phénols	0,01	1	3	1000
COT (Éluat)(*)	50	500	800	1000
COT (solide)	61000	30000	50000	60000
FS (*)	3083,0	4000	6000	100000
BTEX	0,35	6	—	—
PCB	≈ 0,06	1	—	50
pH	—	—	≥ 6	∈ [4 – 13]
HCT	1960	500	2500	50000
HAP	6,7	50	—	—

Tableau 5.7 – Contaminants organiques et autres (en mg/kg de MS) selon le ISDI, France

► Applications

Sous des conditions de réserve, ce sédiment peut alors être considéré en l'état comme étant inerte cet-à-dire :

- Ne subissant aucune transformation propre, conséquente, d'ordre physique, chimique ou biologique (*Article R541-8 du CdE*¹⁶).
- Celui-ci ne peut être biodégradé, décomposé ou combustionné lors d'un contact avec d'autres matières et ne représente une atteinte avérée pour l'homme ou pour l'environnement (*Article R541-8 du CdE*).
- Il peut alors être utilisé sous conditions en tant que matériau valorisé dans :
 - ① Les filières béton et produits de construction (notamment en tant qu'addition minérale ou dans la fabrication de liants, etc).
 - ② Les constructions d'ouvrages de protection maritime et civile (berges, blocs de renforcements, etc)

Si on regarde toutefois les seuils ISDND = Installations de Stockage de Déchets Non Dangereux (*Arrêté du 12 Mars 2012*) et ISDD = Installations de Stockage de Déchets Dangereux (*Arrêté du 10 Octobre 2012*), les sédiments bruts (SB) seront dans tous les

15. (*) Ces valeurs limites peuvent être dépassées dans le cadre de dispositions spécifiques selon l'Arrêté.

16. CdE = Code de l'Environnement

cas considérés comme étant *non dangereux*. Car en effet les seuils de tous les polluants en présence sont inférieurs aux valeurs fixées par ces dits arrêtés. Rappelons que le caractère dangereux est indexé en outre par protocole *H14* déjà évoqué (2.3.2).

5.3 Demande en eau des sédiments

5.3.1 Essai de la pâte homogène

Comme décrit à la section 5.3, cet essai est utilisé afin de quantifier la demande en eau des additions minérales [41] et du ciment (CP1). Dans le cas des sédiments, cet essai permet donc d'estimer, dans la mesure où ils sont utilisés en tant qu'addition minérale dans les matrices cimentaires, la quantité d'eau d'apport à prévoir en vue d'avoir une consistance normale. Pour cela, le matériau sec est préparé et humidifié conformément au protocole décrit, jusqu'à passage de l'état de boulettes à l'état de pâte lisse.

Terre humide \implies Boulettes brillantes \implies Pâte homogène

La demande en eau trouvée est $\omega = 50,25\%$. Il faut donc tout compte fait tenir compte de cette demande en eau lors des formulations en considérant deux catégories d'eau : a) Une eau relative au rapport Eau/Ciment - b) Puis une quantité d'eau supplémentaire E_{sup} permettant d'avoir une équivalence en terme de consistance ; celle-ci est-elle relative (proportionnelle) à la quantité de sédiments présents.

5.3.2 Essai de la pâte de consistance normale

La demande en eau est définie dans cet essai comme étant la quantité d'eau permettant d'avoir un enfoncement de la sonde de $6\text{ mm} \pm 0,5\text{ mm}$ par rapport au fond du moule. Cette quantité d'eau est déterminée par essai d'ajustement successif jusqu'à satisfaction de la condition précédemment décrite. Le montage est présenté à la Fig 5.32a et les résultats sont consignés dans le Tab 5.8.

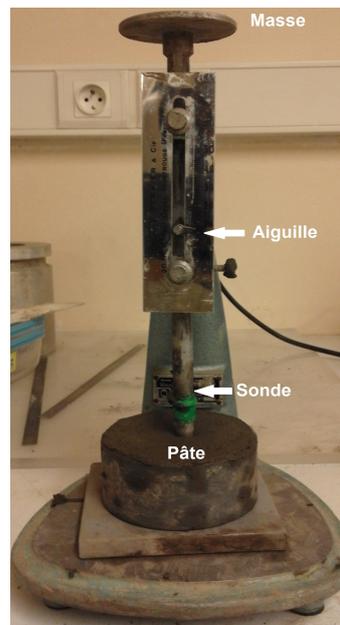


Figure 5.15 – Montage de l'essai de consistance normalisée.

N° Essai	Sédiment	Eau	compacité expérimentale ϕ	Demande en eau
E1C100	200,0	104,89	0,4340	52,45 %
E2C100	250,1	133,33	0,4299	53,32 %
E3C100	300,1	152,34	0,4420	50,77 %
E4C100	350,2	181,28	0,4372	51,77 %
E5C100	400,5	212,10	0,4316	52,96 %
Moyenne			0,4349	52,25 %

Tableau 5.8 – Résultats du test de consistance normalisée sur le sédiment

N° Essai	Ciment	Eau	compacité expérimentale ϕ	Demande en eau
E1C100	190,2	56,22	0,5127	29,56 %
E2C100	228,3	68,87	0,5077	30,17 %
E3C100	253,4	77,03	0,5057	30,40 %
E4C100	284,1	85,97	0,5069	30,26 %
E5C100	353,5	109,6	0,5076	30,54 %
Moyenne			0,5081	30,19 %

Tableau 5.9 – Résultats du test de consistance normalisée sur le ciment.

La compacité est définie dans la formule : $C = \phi = \frac{V_s}{V_t} = \frac{V_s}{V_v + V_s} = \frac{1}{1 + \frac{V_v}{V_s}}$

Dans l'équation ci-dessus :

- V_s : Volume de la part solide
- V_v : Volume des vides
- V_t : Volume total

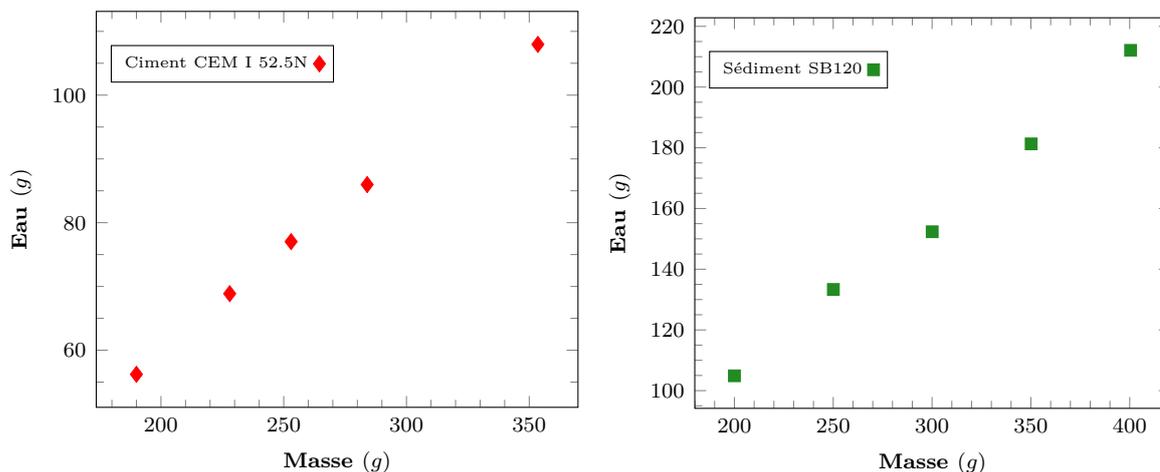


Figure 5.16 – Résultats du test de consistance normalisée

L'analyse des courbes de la Fig 5.16 permet de voir que le ciment présente une demande en eau la moins élevée (30,19%) pour atteindre une consistance normalisée. Les sédiments génèrent en revanche une demande en eau supplémentaire et croissante en fonction du taux de substitution.

5.3.3 Mesure de l'absorption par évapométrie

Il s'agit de mettre en place un essai d'évaporométrie dont son montage est présenté à la Fig 5.17.

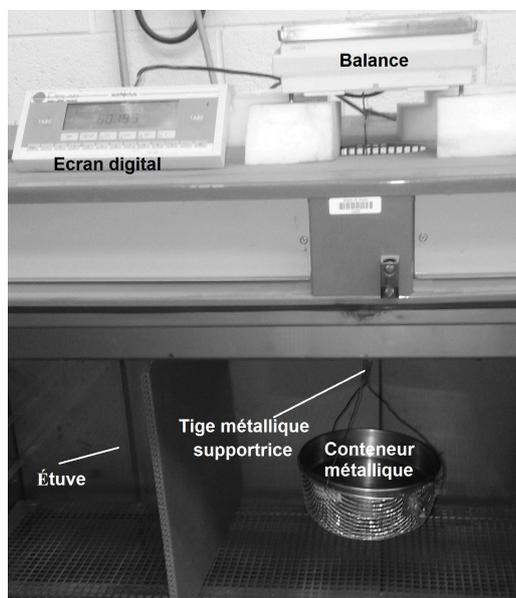


Figure 5.17 – Montage de l'essai d'évaporométrie.

Le suivi de la perte pondérale de masse est assuré grâce à une balance reliée au plateau. Les résultats de mesure sont présentés à la courbe située à la Fig 5.18.

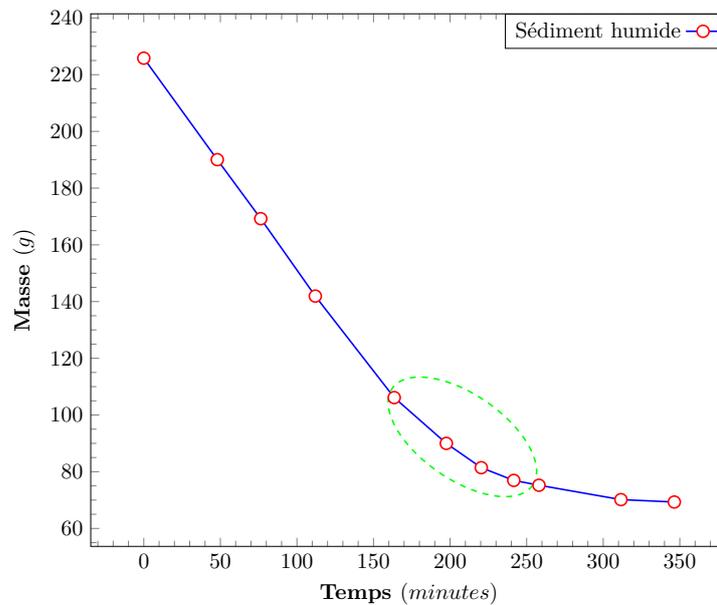


Figure 5.18 – Courbe d'évolution de la masse dans le temps par évapométrie sur les sédiments.

Corrélativement, en s'appuyant sur les travaux de MECHLING [181], la demande en eau correspond au point de changement de pente ou d'inflexion situé à $t = 209,23$ min, traduisant le changement du mécanisme du départ de l'eau. Ce temps est déterminé par lecture graphique en calculant au préalable la masse d'eau et celle de l'échantillon au temps critique. Dans l'échantillon considéré, on a :

Matériau	Masse initiale ($M_i(g)$)	Masse critique ($M_f(g)$)	Teneur en eau critique ω_{cr}	Temps critique t_{cr}	Porosité n
Eau	157,36	30,30	43,71%	178,90 min	0,5302
Solide	67,45				

Tableau 5.10 – Résultats du test d'évapométrie

Cette valeur de demande en eau $\omega_{cr} = 43,71\%$ semble cohérente vis-à-vis de celle trouvée par l'essai de pâte homogène et qui était de $\omega \approx 52,20\%$. Cette demande en eau peut être observée comme étant relative à une porosité virtuelle $n = 0,5302$. Le calcul de cette porosité est donné par la formule notée à l'Eq 4.24.

5.4 Optimisation des techniques de traitement

L'élimination de la fraction organique ainsi que l'activation sont faites suivant différentes méthodes : par voie thermique, par voie physique (broyage) et par des techniques chimiques. Les techniques de broyage utilisées (méthodes physiques) permettent d'optimiser la finesse et induire une activation [164]. On peut noter dans le cas d'un traitement thermique un grossissement relatif à un effet probable de collage voir de frittage comme constaté par RAMAROSON [31]. Ainsi, dans la perspective d'optimiser la réactivité

future du matériau, un traitement physique et thermique optimisé semble inéluctable. De ce fait, ce point sera plus amplement détaillé à la section 5.4.1.

5.4.1 Traitement physico-thermique : Calcination DIRECTE ou traditionnelle

Au préalable, il nous semble important de rappeler que dans nos études, les sédiments sont utilisés comme matière première secondaire en substitution du ciment moyennant un traitement préalable. Le traitement envisagé est le suivant :

- ① Un traitement physique initial par broyage et séparation afin d'obtenir différentes fractions. Cette étape s'opère par les moyens suivants :
 - ① \rightsquigarrow par voie sèche ($1mm$, $250\mu m$, $120\mu m$)
 - ② \rightsquigarrow par voie humide ($250\mu m$ et $120\mu m$).
- ② Ils sont par la suite traités thermiquement à des températures de $650^{\circ}C$, $750^{\circ}C$ et $850^{\circ}C$ pendant 1 heure et 3 heures, dans le but de les activer chimiquement par décarbonatation, activation pouzzolanique, élimination de la fraction organique, etc.
- ③ Confection d'une série de mortiers afin de définir le choix optimisé de la température T_{opt} , du temps de cuisson t_{opt} et en l'occurrence la fraction la plus efficace (la finesse f_{opt} ou fraction granulaire en relation avec le tamis utilisé) au travers des tests de résistance mécanique sur les mortiers formulés.

Les principales notations utilisées sont disposées dans le Tab 5.11.

Sédiments bruts	Sédiments lavés	Sédiments calcinés
SB1000 $\rightsquigarrow D_{max} = 1000 \mu m$	—	SC650T1 $\rightsquigarrow 650^{\circ}C - 1h$ SC650T3 $\rightsquigarrow 650^{\circ}C - 3h$
SB250 $\rightsquigarrow D_{max} = 250 \mu m$	SL250 $\rightsquigarrow D_{max} = 250 \mu m$	SC750T1 $\rightsquigarrow 750^{\circ}C - 1h$ SC750T3 $\rightsquigarrow 750^{\circ}C - 3h$
SB120 $\rightsquigarrow D_{max} = 120 \mu m$	SL120 $\rightsquigarrow D_{max} = 120 \mu m$	SC850T1 $\rightsquigarrow 850^{\circ}C - 1h$ SC850T3 $\rightsquigarrow 850^{\circ}C - 3h$

Tableau 5.11 – Descriptif des notations utilisées pour la calcination traditionnelle

La méthodologie expérimentale adoptée est décrite à la Fig 5.19.

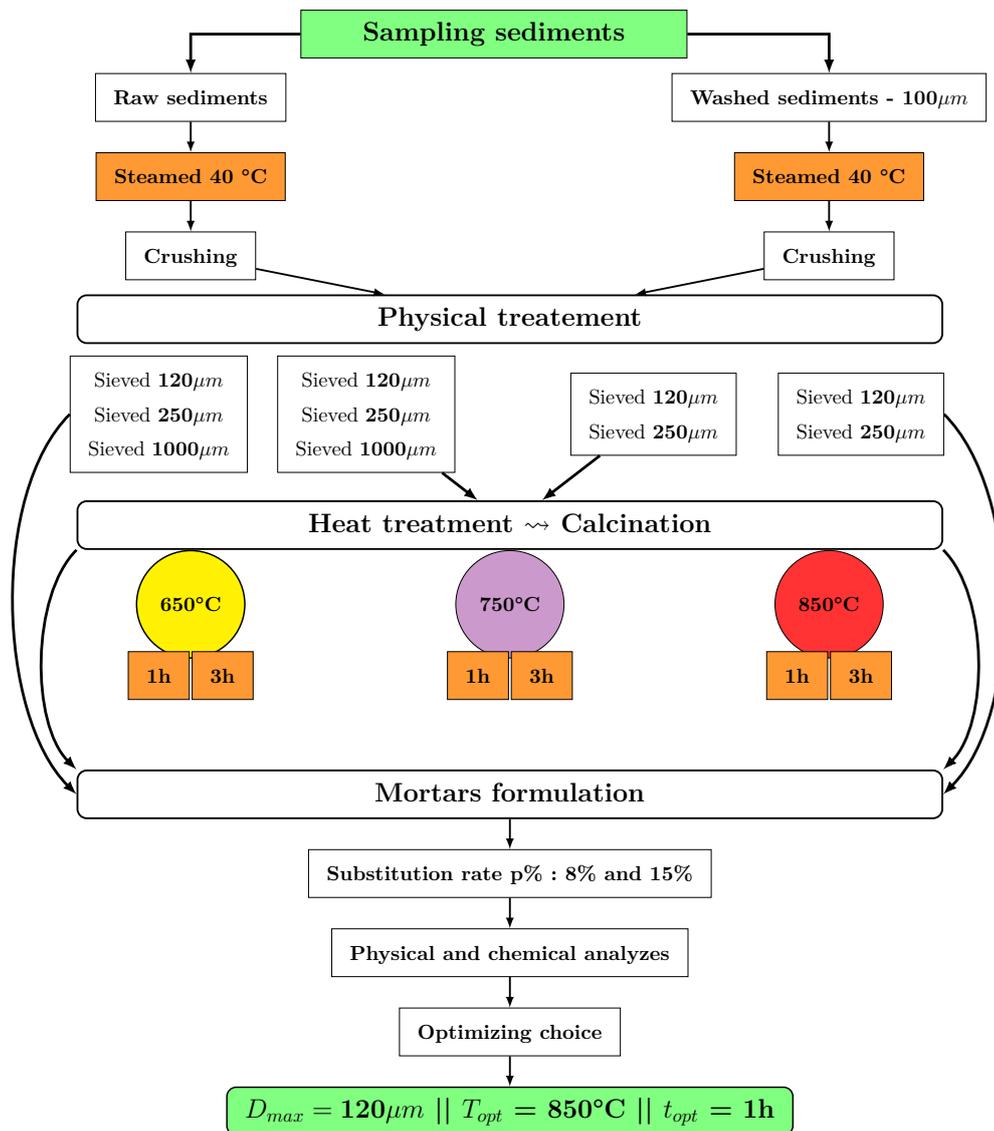


Figure 5.19 – Schéma méthodologique du traitement physico-chimique adopté pour la calcination "DIRECTE" [14]

Cette méthodologie expérimentale se base donc sur la préparation d'une série de mortiers à tester mécaniquement afin déterminer la fraction la plus adéquate. Le sédiment retenu par cette méthodologie est le sédiment broyé à $120\mu\text{m}$ puis calciné à 850°C / 1h (SC850T1 - Tab 5.19 et Fig 5.19). L'ensemble des résultats relatifs à sa détermination seront exposés et détaillés dans la suite.

De prime abord, nous relevons un certain nombre de modifications physico-chimiques, induites par le traitement (granulométrie, composition chimique, etc). Ces dernières sont discutées dans les sections suivantes.

5.4.1.1 Impact sur la granulométrie

L'analyse granulométrique par technique laser est opérée sur l'ensemble des fractions étudiées et fait apparaître des variations entre les fractions brutes et celles traitées (Fig 5.20).

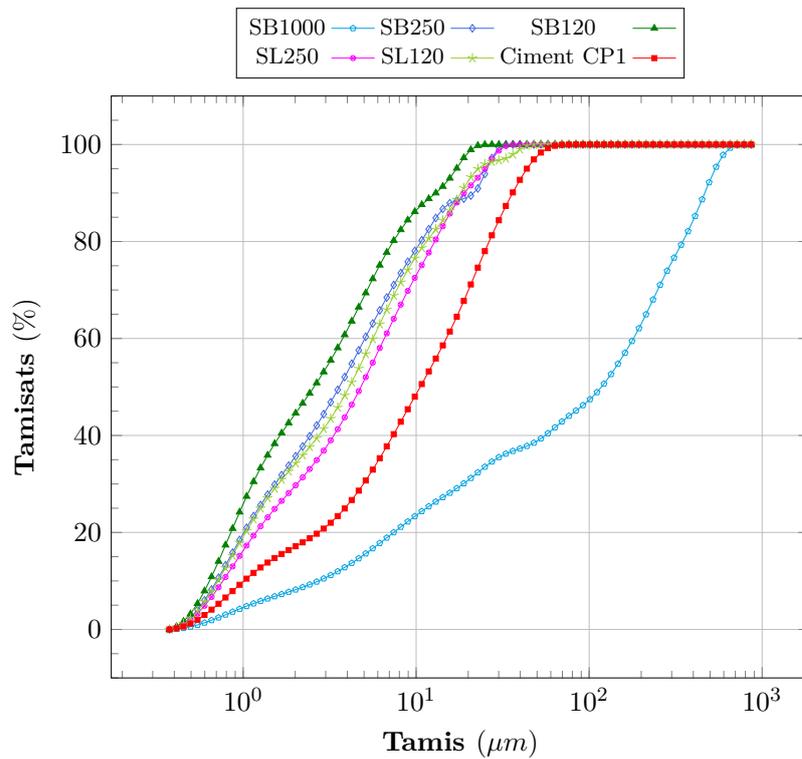


Figure 5.20 – Courbes granulométriques des sédiments non-calcinés

A part la fraction à $1000\mu m$, on remarque que la finesse des sédiments se concentre dans une zone où $D \leq 100\mu m$. On constate en revanche que les sédiments préparés par voie sèche sont relativement plus fins que les sédiments tamisés via la voie humide. La Fig 5.21 donne les résultats de l'analyse granulométrique effectuée sur les sédiments calcinés. Ces résultats indiquent que la calcination a modifié la finesse ainsi que la forme des particules (grossissement et gonflement). Ceci permet in fine de déduire que les grains les plus grossiers subissaient un processus de frittage par soudure ou des phénomènes de gonflement se produisant sous l'effet de la chaleur [31][76][75][211]. Cependant, ces effets sont non linéaires et varient inversement à la température. Parce qu'en effet, plus la température est élevée, plus D_{max} est faible (Tab 5.12). Ceci conduit à appuyer l'hypothèse que des phénomènes physico-chimiques relativement complexes se produisent pendant les processus de calcination comme évoqué par RAMAROSON et al. [212].

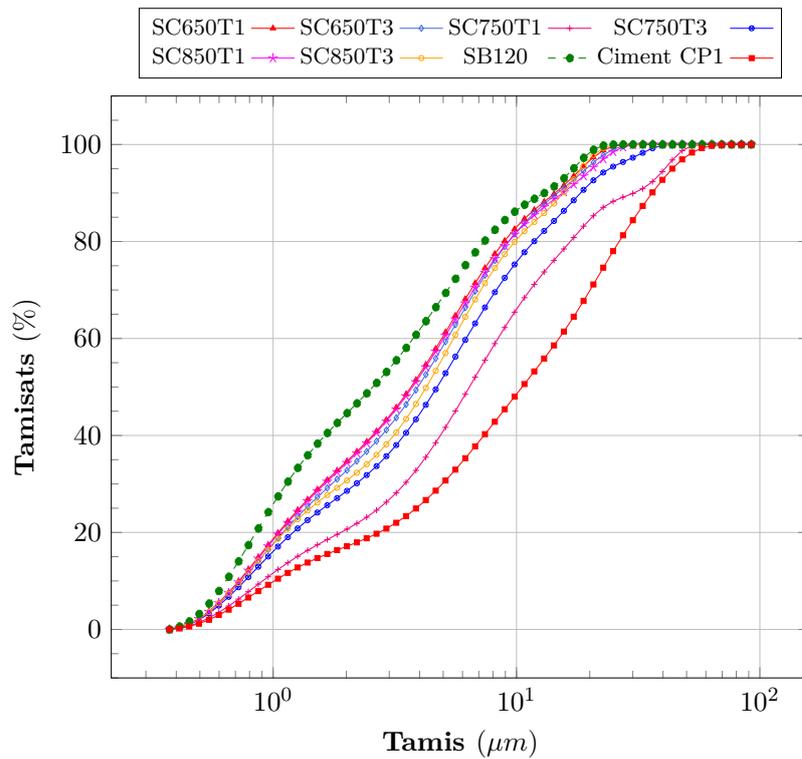


Figure 5.21 – Courbe granulométrique des fractions calcinées

D’abord, on note que les sédiments calcinés à 750°C sont les plus grossiers des sédiments calcinés (Fig 5.21 et Fig 5.20). Les sédiments non-calcinés restent toutefois plus fins. En revanche relevons aussi que la calcination engendre très peu de différences d’ordre granulométrique entre $t = 1h$ et $t = 3h$ hormis les matériaux SC750T1 et le SC750T3 pour lesquels cette différenciation est relativement sensible (Tab 5.12).

Matériaux	D_{max} (μm)	D_{50} (μm)	$\leq 1 \mu m$	$\leq 10 \mu m$	$\leq 80 \mu m$	$\leq 120 \mu m$
SB1000	716,8	121,8	4,7	23,3	45,1	47,4
SB250	36,2	3,9	20,9	80,5	100	100
SB120	27,4	2,66	27,4	87,6	100	100
SL120	36,2	4,24	20,3	78,7	100	100
SL250	39,8	5,11	17,3	75,1	100	100
SC650T1	36,2	4,2	18,1	83,8	100	100
SC650T3	33,1	3,9	19,9	84,7	100	100
SC750T1	47,9	5,1	17,1	77,7	100	100
SC750T3	63,4	6,8	12,3	68,4	100	100
SC850T1	30,1	4,2	18,7	82,1	100	100
SC850T3	33,1	3,8	19,6	83,6	100	100

Valeurs en %

Tableau 5.12 – Distribution granulométrique détaillé des fractions initiales et traitées

5.4.1.2 Impacts physiques : Modification de la densité et de la finesse

La masse volumique mesurée au pycnomètre à Hélium a permis de noter des variations importantes de la densité spécifique. Le Tab 5.13 montre que ces dernières variaient de $2,89g/cm^3$ (SC650T3) à $3,21g/cm^3$ pour SC750T1. D'une part, le sédiment SC750T1 a donné la plus importante valeur de densité avec une valeur égale à celle du ciment. Ceci pouvant être la conséquence d'un processus de densification intensif. D'autre part, les densités sont sensiblement égales pour les sédiments calcinés SC650T1 et SC850T3.

Matériaux	CP1	SC650T1	SC650T3	SC750T1	SC750T3	SC850T1	SC850T3
Masse volumique	3,21	3,04	2,89	3,21	3,09	2,94	3,01

Tableau 5.13 – Détermination de masse volumique des matériaux étudiés (g/cm^3)

Matériaux	CP1	SB1000	SB250	SB120	SC650T1	SC750T1	SC850T1
BET	9194	87867	94118	120915	30504	25026	9424

Tableau 5.14 – Détermination de la surface spécifique BET (cm^2/g)

Les résultats du Tab 5.14 révèlent des modifications assez importantes entre les sédiments bruts et les sédiments calcinés. La calcination a réduit la surface spécifique BET qui passe de $120915 cm^2/g$ pour le SB120 à $9424 cm^2/g$ pour le SC850T1. Il faut en outre noter que ce dernier est équivalent au ciment en terme de finesse ($BET = 9194 cm^2/g$). Les matériaux SB120 possédant initialement une surface spécifique la plus élevée, le traitement thermique a abaissé la valeur de ce paramètre probablement par frittage (Fig ??). La détermination de la surface spécifique autorise de dégager une corrélation avec l'activité probable du matériau et donc son efficacité lorsque celui-ci est utilisée dans une matrice cimentaire. Au terme de cette analyse, les résultats semblent donc confirmer clairement que le procédé de calcination directe influe sur la finesse des matériaux (modification du BET) avec élimination des constituants organiques et volatils, effet de frittage (ou de densification), etc .

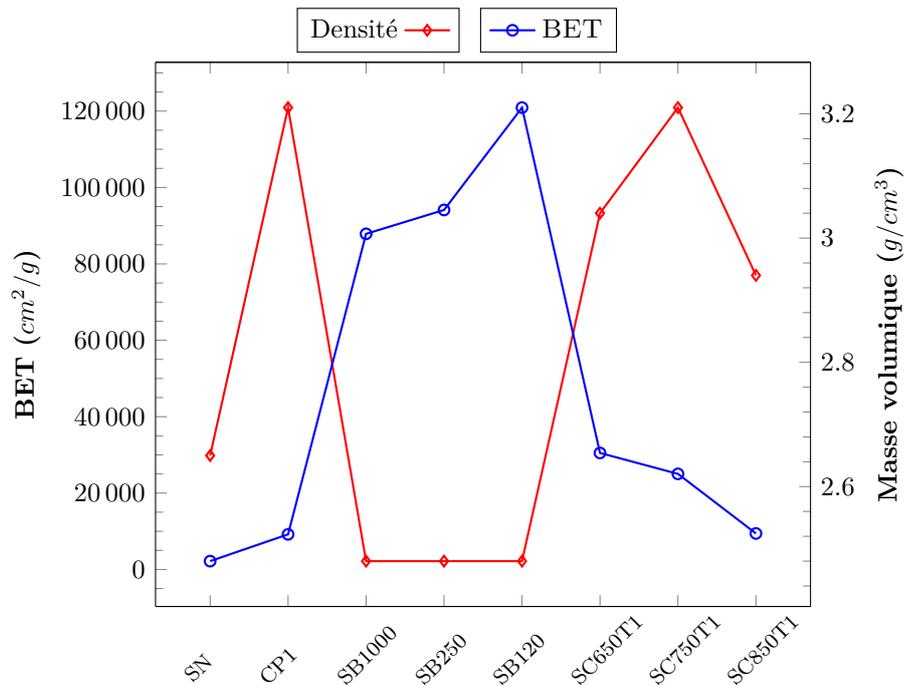


Figure 5.22 – Évolution de la masse volumique et de la surface spécifique BET.

Enfin, il est important de souligner qu'un traitement thermique produit généralement les conséquences suivantes [212][76][211], tout compte fait en tenant compte de l'état physique du matériau (finesse, durée du traitement, etc.) :

- ❖ Modification de la densité (une augmentation puis une réduction après 600°C) ;
- ❖ Modification de la surface spécifique (une augmentation est notée puis est suivie d'une baisse après 400°C) ;
- ❖ Réduction de la porosité interne par un processus de densification ;
- ❖ Modification de la granulométrie (car la valeur de référence D_{50} semble fortement affectée autour de 700°C)

À la lumière de ces observations, nous estimons que la fraction à 120 μm présente des particularités intéressantes, qui mériteraient, nous semble-t-il de plus amples investigations.

5.4.1.3 Impact minéralogique et chimique

5.4.1.3.1 Analyse minéralogique

Les résultats de l'analyse DRX effectuée sur les matériaux SB120 et SC850T1 sont donnés sur la Fig 5.23. Ceci a mis en évidence des modifications minéralogiques majeures. La chaleur a probablement initié quelques processus physico-chimiques. La DRX montre une chute des pics de phases telles que la calcite due à la phase de décarbonatation. De même, les phases argileuses comme la kaolinite ont pu être transformées en métakaolin grâce à un processus de déhydroxylation [213][214][17]. Il est également noté l'initiation de phases telles que l'Anhydrite qui peut améliorer les réactions d'hydratation du ciment

comme déjà constaté par SNELLINGS et al. [215]. Enfin, le bombement constaté (*curve of amorphization*) à la Fig 5.23 correspond aux phases amorphes qui paraissent inexistant dans le SB120.

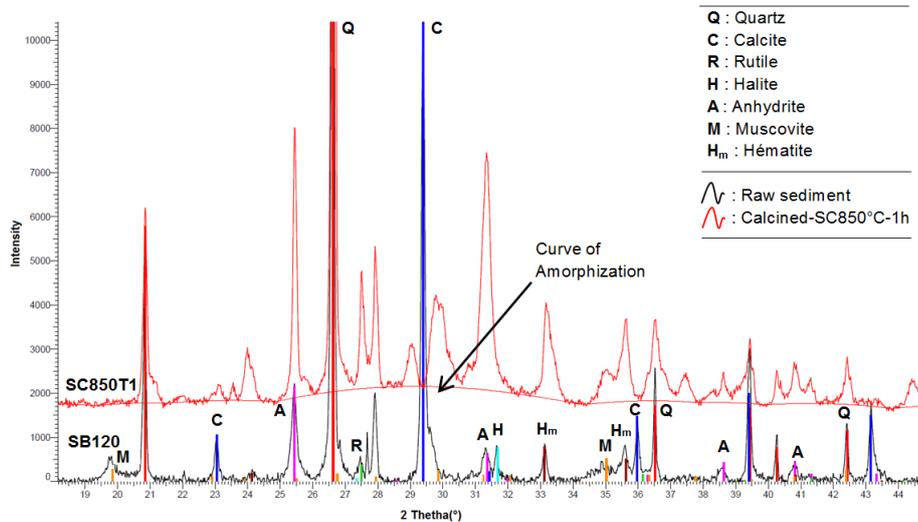


Figure 5.23 – Analyse DRX sur sédiment brut (SB120) et sur sédiment calciné (SC850T1) ([15])

5.4.1.3.2 Composition chimique

La composition chimique est donnée au Tab 5.15. Les résultats montrent certaines différences quant à la composition en oxydes.

Matériaux	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	ZnO
SB120	2,0	2,0	8,2	51,9	0,4	0,2	1,9	22,1	0,4	0,2	9,3	0,1
SC850T1	2,2	2,3	9,45	47,2	0,5	6,49	1,81	21,2	0,3	0,1	7,3	Trace

Tableau 5.15 – Oxydes en présence dans les matériaux (en %)

La norme américaine *ASTM C618A* permet d'évaluer le niveau de pouzzolanité des matériaux. Cette norme s'appuie globalement sur une évaluation des taux des composés chimiques tels que la silice (SiO_2), l'alumine (Al_2O_3), la fêrite (Fe_2O_3), la fraction inférieure à $45\ \mu m$, l'indice d'activité, etc. Pour le cas des sédiments, on a $Al_2O_3 + SiO_2 + Fe_2O_3$ atteignant 69,40% pour le SB et 63,95% pour le SC850T1. Ce qui laisse donc présager une potentielle activité pouzzolanique de ces matériaux au vu de ladite norme.

5.4.1.4 Détermination optimisé de la fraction granulaire efficace

Il semble évident de mettre en exergue ici que la finesse du produit, au même titre que la température et le temps de calcination, sont des paramètres majeurs du modèle expérimental proposé.

Les mortiers MSB (8% et 15%) sont à base du sédiment brut SB120; MSC désigne les mortiers à base de sédiment calciné par voie Directe alors que MSF représente les mortiers

à base de sédiments calcinés par la technique Flash. Le mortier MSB8 (61,15 MPa à 60 jours), quelle que soit la finesse considérée, a obtenu une résistance en compression similaire au MT (61,36 MPa à 60 jours). Par conséquent, il paraît adéquat d'admettre la finesse comme étant un paramètre dominant, important, de premier ordre. En fait, les résultats justifient que plus la finesse est élevée, plus la résistance est élevée également (Fig 5.24). Ces constatations relèvent de multiples faits. De prime abord, en raison de la morphologie des particules, la présence d'une telle addition minérale dans une matrice cimentaire peut être un facteur impactant l'ouvrabilité et la consistance. Une étude antérieure menée par MONZO et al. [216] avait tantôt démontré cela. Dans un cadre similaire à notre présente étude, une amélioration de la résistance en compression a déjà été constatée comme conséquence directe d'un effet pouzzolanique [217][12], ou d'effets physico-chimiques divers relatifs à la finesse [165][208][160]. De plus, nombre d'autres auteurs ont montré que des phases minérales finement et adéquatement broyées pouvaient présenter une certaine activité dans la matrice cimentaire [66][218][219]. BENEZET et BENHASSAINE [164] ont démontré que les particules de quartz finement concassées (ayant un diamètre $d \leq 5 \mu m$) avec une surface spécifique $BET \approx 10000 \text{ cm}^2/g$ sont très actives. Dans la présente étude, on doit avoir à l'esprit que $D_{50} < 5 \mu m$ et $BET > 25026 \text{ cm}^2/g$ pour tous les matériaux calcinés sauf SC750T1 (Tab 5.12 et Tab 5.14).

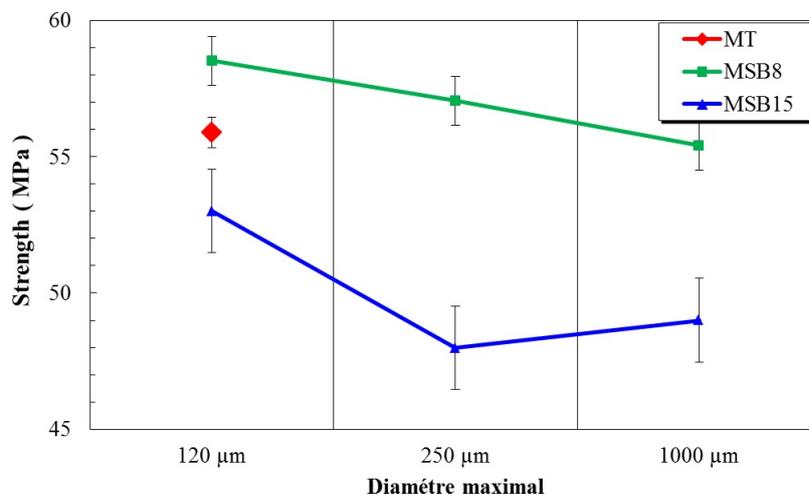


Figure 5.24 – Relation entre la résistance à la compression et la finesse (D_{max}) des sédiments à 28 jours de maturation

Les mortiers MSL (59,55 MPa à 60 jours) ont exprimés des résistances en compression relativement plus faibles comparativement aux séries MT et MSB (Fig 5.25). Le processus de lavage a pu en effet avoir un effet négatif par une action de lessivage. Par voie de conséquence, ceci est la raison pour laquelle le SB est le matériau retenu pour le processus de calcination.

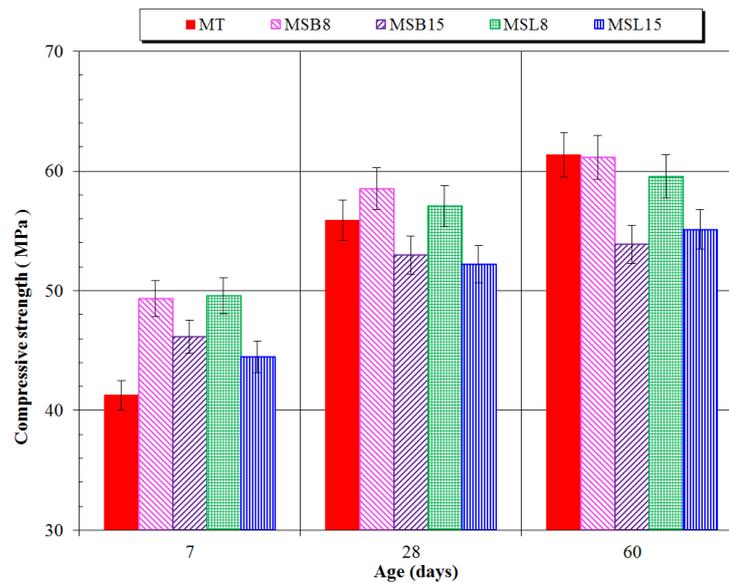


Figure 5.25 – Résistance en compression comparées des serie MT, MSB et MSL.

5.4.1.5 Température et temps de calcination optimaux

Le choix optimisé de la température et du temps de calcination dépend de plusieurs paramètres. La Fig 5.26 illustre les résultats du test de compression pour des échéances allant jusqu'à 60 jours à taux de substitution constant (8%).

Ces résultats montrent que les mortiers à base de sédiments calcinés à 1h ont les résistances en compression les plus élevées (64, 72 MPa contre 61, 36 MPa pour le MT à 60 jours) ; ceci indépendamment de la température considérée sauf pour le SC750T1. On peut alors estimer que la calcination pendant 1h semble plus efficace que celle à 3h, eu égard en plus à son coût énergétique plus important. Par conséquent, le choix logique de T_{opt} est 850°C et/ou 650°C comme étant les températures de calcination optimales.

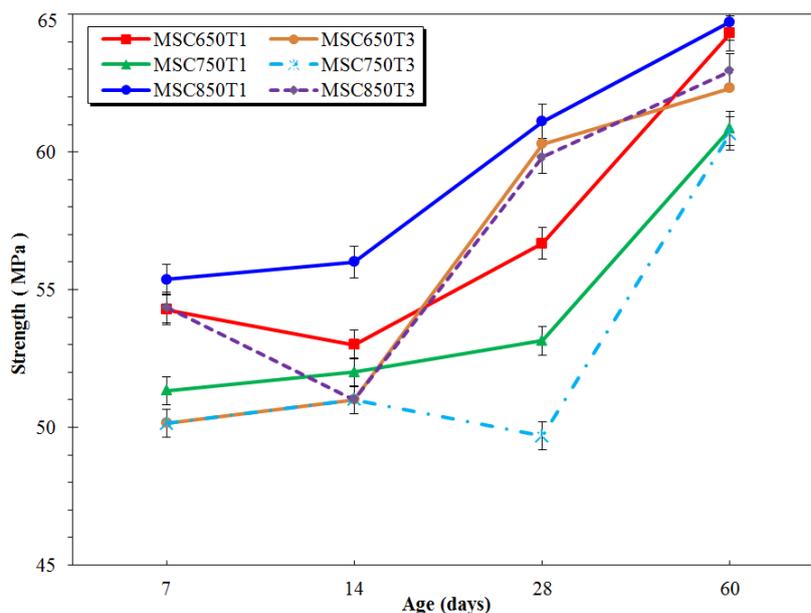


Figure 5.26 – Variation de la résistance en compression en fonction de la température, du temps de calcination pour un taux de substitution de 8%.

Également, on peut voir sur la Fig 5.28 que les résistances sont meilleures pour des taux de substitution à 8% qu'à 15%, ceci quel que soit la température de calcination pour un temps fixé de 1h. Cependant, les mortiers à base du SC650T1 donnent pour des taux de substitution de 15% des résistances faibles aux échéances de 28 jours et 60 jours. Ce comportement nous semble en principe pouvoir être lié à l'hypothèse émise comme pour le SC750T3, des phénomènes initiaux complexes et néfastes à la croissance et au durcissement auraient pris place pour ces températures. Enfin, on peut aussi remarquer que les mortiers basés sur le SC850T1 avec une finesse $120\mu\text{m}$, donnaient les performances les meilleures. Le MSC8 présente des résistances supérieures à celles du MT à toutes les échéances considérées, tandis que le MSC15 (63,00 MPa à 60 jours), a elle des résistances équivalentes au MT.

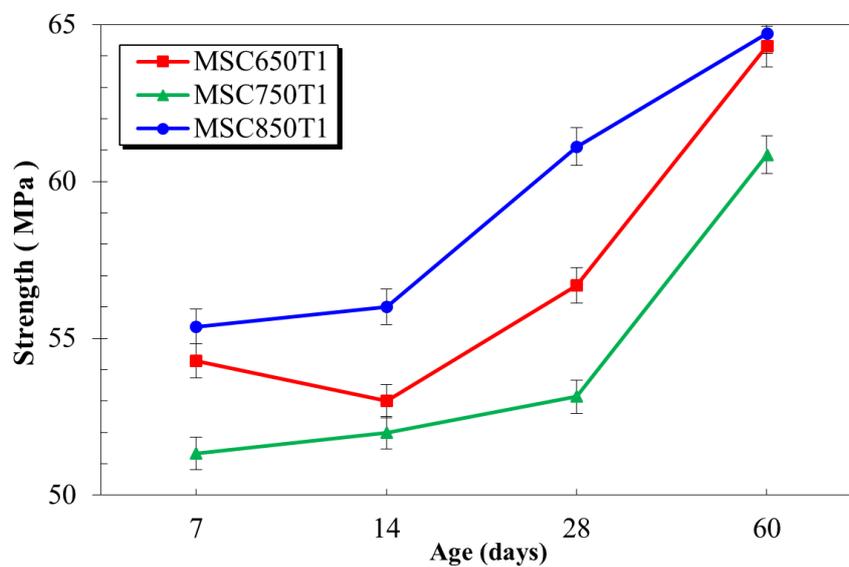


Figure 5.27 – Évolution de la résistance en compression des mortiers à base des différents sédiments calcinés retenus – Taux de substitution 8%.

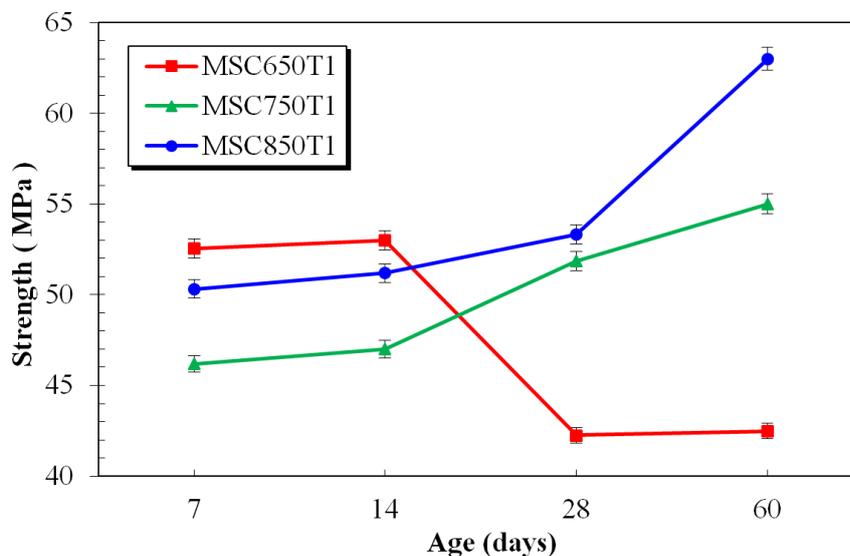


Figure 5.28 – Évolution de la résistance en compression des mortiers à base des différents sédiments calcinés retenus – Taux de substitution 15%.

Ces résultats permettent de désigner le SC850T1 ($T_{opt} = 850^{\circ}C$ puis $t_{opt} = 1h$ et $f_{opt} = 120 \mu m$). Ceci vu les performances mécaniques offertes et vu son temps réduit de calcination qui reste en tout état de cause économiquement viable. On peut ainsi voir au Tab 5.16, que c'est effectivement pour la calcination à $850^{\circ}C$ pendant 1h que les augmentations de résistance pour 8% de substitution sont conséquentes et que pour 15% la perte attendue de résistance n'est pas tellement significative.

Fractions	Temps de calcination	Résistance en compression (MPa à 28 jours)		
		MSC8	MSC15	$\Delta R_c = R_{C, MSC8} - R_{C, MSC15}$
MT	—	55,9		
MSC650	1h	60,8 (+ 4,9)	45,5 (-10,4)	+ 15,3
	3h	60,8 (+ 4,9)	38,6 (-17,3)	+22,2
MSC750	1h	48,7 (-7,2)	55,9 (+0)	- 7,2
	3h	52,6 (-3,3)	58,4 (+2,5)	- 5,8
MSC850	1h	63,1(+7,2)	53,7 (- 2,2)	+ 9,4
	3h	60,8 (+ 4,9)	57,1 (+1,2)	+ 3,7

Tableau 5.16 – Comparaison de la variation de résistance pour les mortiers substitués à base de sédiments calcinés à 28 jours

5.4.2 Traitement thermique : Calcination FLASH

5.4.2.1 Optimisation de la méthode de calcination

La calcination directe peut conduire à l'obtention de résultats intéressants quant à l'activation de certaines catégories d'additions. Néanmoins, les coûts énergétiques et l'empreinte carbone en particulier peuvent être insoutenables. D'où l'intérêt de cette méthode dite "Flash" déjà prouvée efficace antérieurement [17][214]. De plus, en raison de l'instantanéité du processus (voir section), cette méthode provoque l'émergence de phases amorphes, une déstructuration partielle de la matière, un état de réactivité potentiel du produit [214]. Moultes études et tests ont déjà évalué la température d'activation optimale des argiles et sédiments [220][221][150][222][12]. Ces dernières ont amené à considérer que la température d'activation optimale était d'environ $650^{\circ}C$ - $830^{\circ}C$ - $960^{\circ}C$, respectivement pour la kaolinite, la montmorillonite et l'Illite. Pour les mica/smectite, la température communément adoptée est proche de $960^{\circ}C$ alors que pour les sédiments en général la température de traitement se situe entre $650^{\circ}C$ et $950^{\circ}C$ [12]. De surcroît, le kaolin à l'instar de la montmorillonite est désormais bien connu comme ayant les plus hauts potentiels pozzolaniques lorsqu'elles sont convenablement activées [150][223].

Dans le cadre de cette étude, le choix de la température de calcination a été fortement guidé par les résultats de la Fig 5.29 comme évoqué par CHAKCHOUK et al. [220]. Plusieurs tests sont initialement lancés dont deux sont repris ici : $765^{\circ}C$ (SF765) et $820^{\circ}C$ (SF820). Pour le SF765 une perte de masse relativement importante ($\simeq 10,6\%$) entre $400^{\circ}C$ et $700^{\circ}C$ est constatée, tandis que dans la SB la perte fut de $16,5\%$ (Fig 5.29). L'analyse a aussi

révélé la présence d'un pic de recristallisation à environ 820°C. Sur ce dernier matériau, les domaines hachurés sont similaires (équilibre) et la perte de masse entre 400°C et 700°C diminue ($\approx 6,3\%$). En outre, la zone du pic de recristallisation à 820°C a peu sensiblement variée ce qui indique que le processus de recristallisation était achevé. Il existe également un pic à 400°C qui pourrait correspondre à l'hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$). En effet, il y'a eu une production partielle de CaO par le processus de calcination. En raison de l'humidité de l'air, elle a pu être ramenée en $CaOH_2$ pendant la phase de refroidissement. Une autre partie réagit avec le dioxyde de carbone ambiant (CO_2) pour recréer $CaCO_3$ [215]. D'où la nécessité d'une conservation soignée.

De ces analyses, nous déduisons un solide avantage à appliquer la température de 820°C comme température de consigne pour la calcination par flash. Ce sédiment sera pour la suite et pour des raisons de simplicité désigné par la notation SF (sédiment flash).

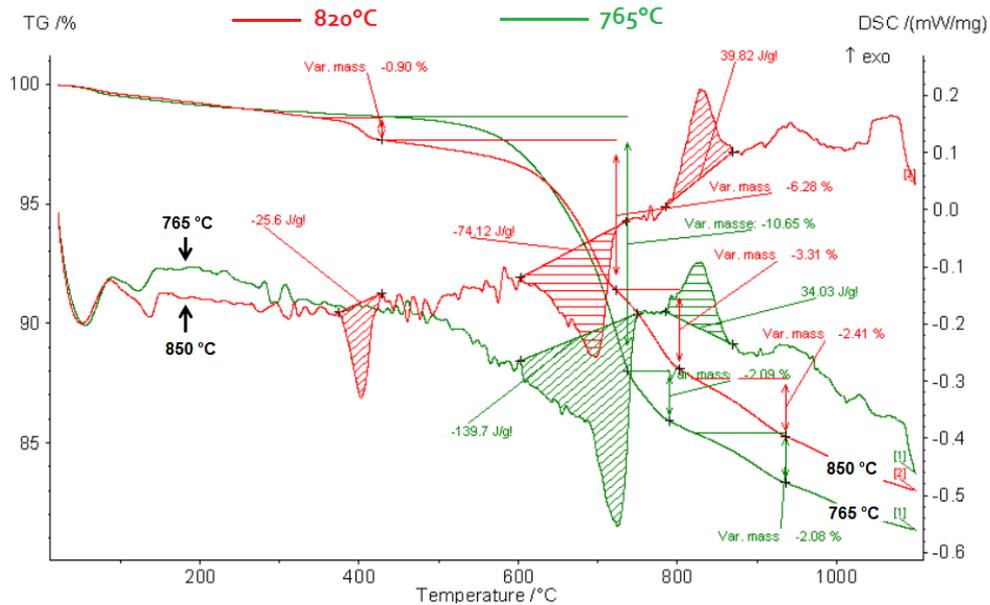


Figure 5.29 – Analyse ATG - DSC sur sédiments traités par calcination flash

5.4.2.2 Analyse chimique et minéralogique

La composition chimique est présentée au Tab 5.17. Les résultats montrent comme pour le SC, certaines différences relatives à la composition en oxydes. Notons que la composition du SC et du SF sont relativement proches. Eu égard à la norme *ASTM C618A* déjà évoquée (voir 5.4.1.3.2), on a : $Al_2O_3 + SiO_2 + Fe_2O_3 = 70,1\%$. Ce qui permet dès maintenant de soupçonner un matériau à caractère pouzzolanique. Ce point sera spécifiquement détaillé dans la suite.

Matériaux	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	ZnO
SB120	2,0	2,0	8,2	51,9	0,4	0,2	1,9	22,1	0,4	0,2	9,3	0,1
SF	1,9	2	8	52,8	0,4	0,2	1,8	21,6	0,4	0,2	9,3	0,1

Tableau 5.17 – Oxydes en présence dans les matériaux (en %)

Les analyses minéralogiques ont été effectuées sur des lames orientées dans la perspective d'identifier les minéraux argileux. Les résultats sont présentés dans le Tab 5.18 et la Fig 5.31. Cette étude est basée sur la détermination des espacements du réseau (001) et des intensités relatives.

Matériaux	Smectite	Illite	Kaolinite	Chlorite	Interstratifiés 10-14S gonflants	Minéraux accessoires
SB120	32	36	20	12	∴	Quartz
SF	∴	86	5	∴	9	Quartz

Tableau 5.18 – Identification quantitative des minéraux argileux (en %).

Sur le sédiment brut SB120, l'analyse a révélé que les échantillons se composent principalement d'illite (36%) et de smectite (32%), mais il y a aussi la kaolinite qui représente 20% de la phase argileuse ainsi que de la chlorite (11-12%). Il apparaît par la suite que le procédé de calcination transforme la majorité des minéraux argileux présents en illite (86%). D'après DANG et al. [12], l'apparition de phases nouvellement créées peut s'expliquer par l'effet du traitement thermique. Pour SNELLINGS et al. [215], il s'agit d'une décomposition structurale des principaux minéraux argileux. Ces transformations pourraient par la suite expliquer une activité chimique potentielle de ce produit.

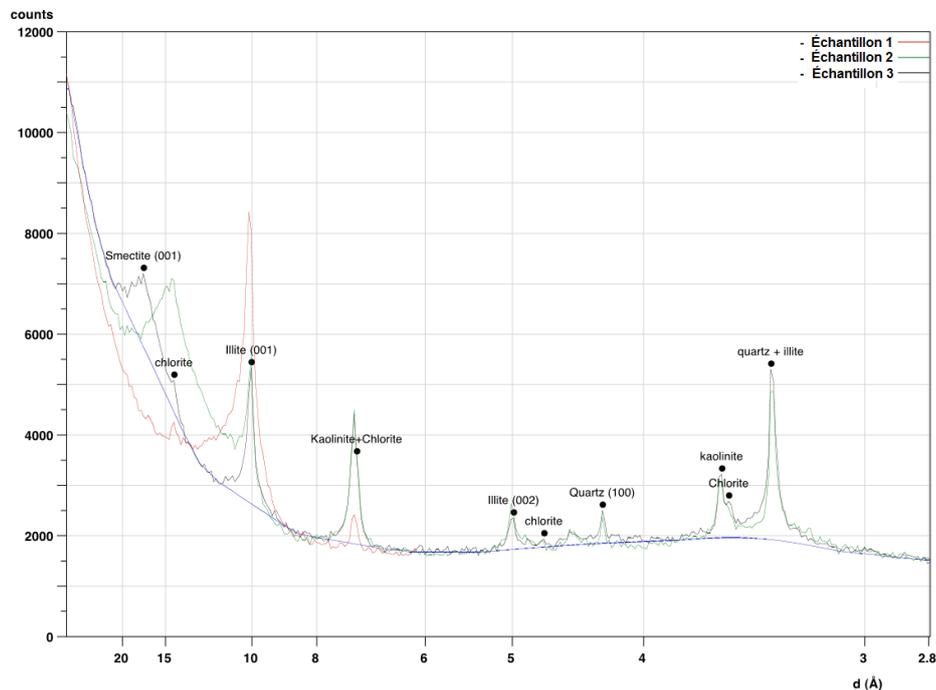


Figure 5.30 – Identification qualitative des minéraux argileux sur SB120

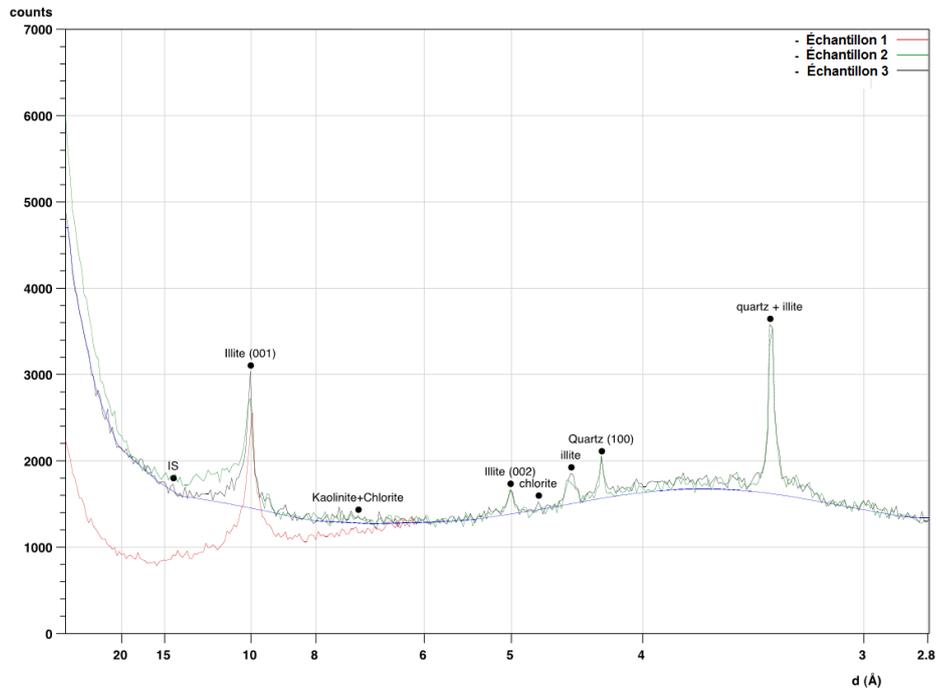


Figure 5.31 – Identification qualitative des minéraux argileux sur SF

5.4.2.3 Analyse MEB

Pour le SF, certaines transformations physiques ont été confirmées par l'analyse MEB. La forme des particules est clairement modifiée par le processus thermique, avec le développement de particules sphériques de diamètre de $10 \mu m \lesssim \Phi \lesssim 20 \mu m$ (Fig 5.32a).

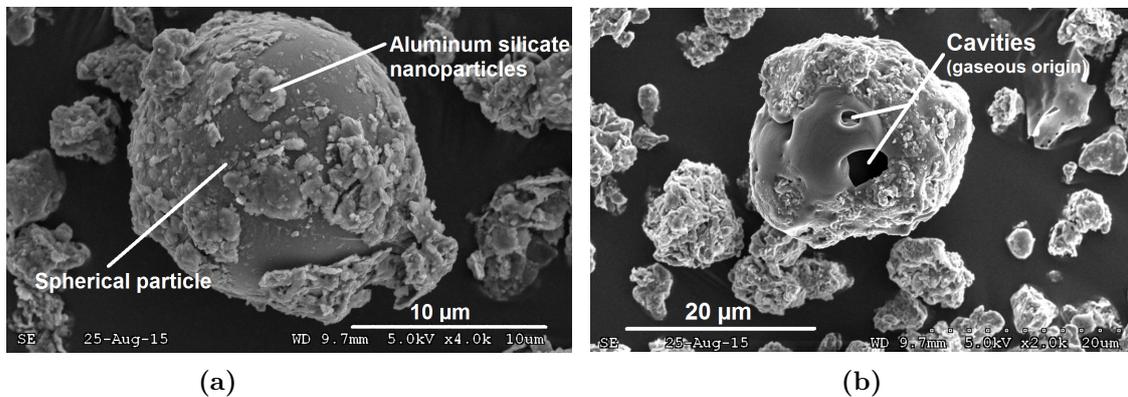


Figure 5.32 – Analyse MEB sur sédiments traités par calcination Flash

Dans une étude antérieure menée par NICOLAS et al. [17] sur le kaolin pur, ces particules ont été identifiées et représentaient environ 20% du produit final. Dans un contexte similaire, CLAVERIE et al. [224] a montré que ces entités provenaient d'un processus d'agglomération des particules submicroniques de kaolin (Fig 5.32a). Ils sont principalement composés de gaz et de silicates d'aluminium nanométriques qui recouvrent la surface externe avec présence localisée de mullite (Fig 5.32b). Cette forme particulière, issue du mouvement rotatif impulsé par les courants d'air chaud autour de la flamme à 1200°C [224] (Fig 5.33), offre de multiples avantages parmi lesquels :

- ① Amélioration de la compacité granulaire [17];
- ② Amélioration de la rhéologie et de l'ouvrabilité grâce à un effet fluidifiant tel que l'effet « roulement à bille » [17];
- ③ Amélioration de la réactivité (effet pouzzolanique ou effet physico-chimique) par constitution de sites de nucléation [215], etc.

La Fig 5.33 montre le schéma probable du processus de formation des particules sphériques lors du traitement par calcination flash.

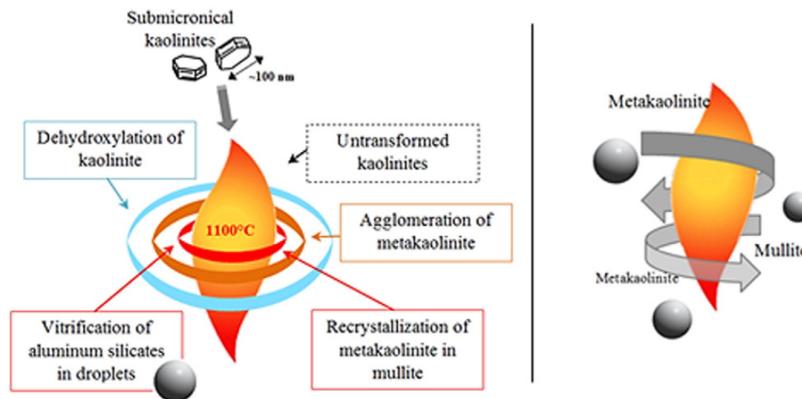


Figure 5.33 – *Processus de formation des particules sphériques lors du processus de calcination flash [224].*

5.4.2.4 Modification de la granulométrie et de la finesse

L'analyse granulométrique comparative est effectuée sur les sédiments Flash. Les résultats sont donnés à la Figure 5.34. En comparant le SB et le SF, on met en évidence une fraction de grains fins ($d \approx 1 \mu\text{m}$) plus élevée pour le premier. Ce qui paraît indiquer que la calcination a engendré une augmentation de la proportion de grains plus grossiers ($d \approx 5 \mu\text{m}$ et $d \approx 20 \mu\text{m}$) (Fig 5.34). Par ailleurs, le FC présente une granulométrie assez similaire à celui du SB et le MK légèrement plus grossier ($D_{50} \approx 24,9 \mu\text{m}$) (Fig 5.35). Ce qui en fait des modèles de comparaison adéquats (notamment vis-à-vis de leur effet physique dans la matrice cimentaire). Les caractéristiques physiques de ces matériaux sont également données au Tab 5.19.

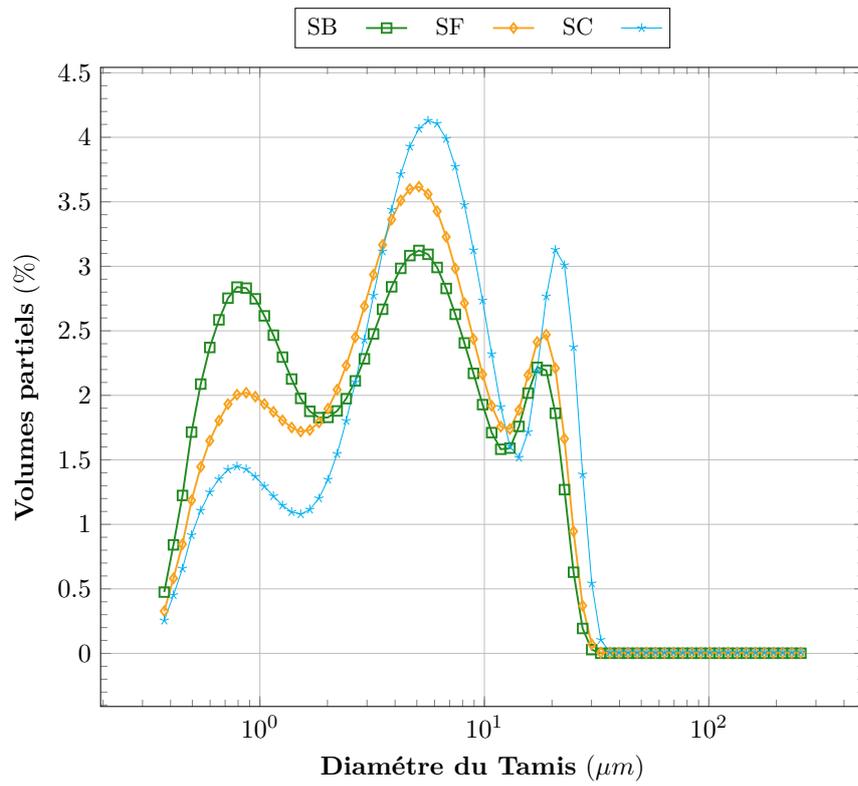


Figure 5.34 – Courbes granulométriques superposées du SB, SF et SC.

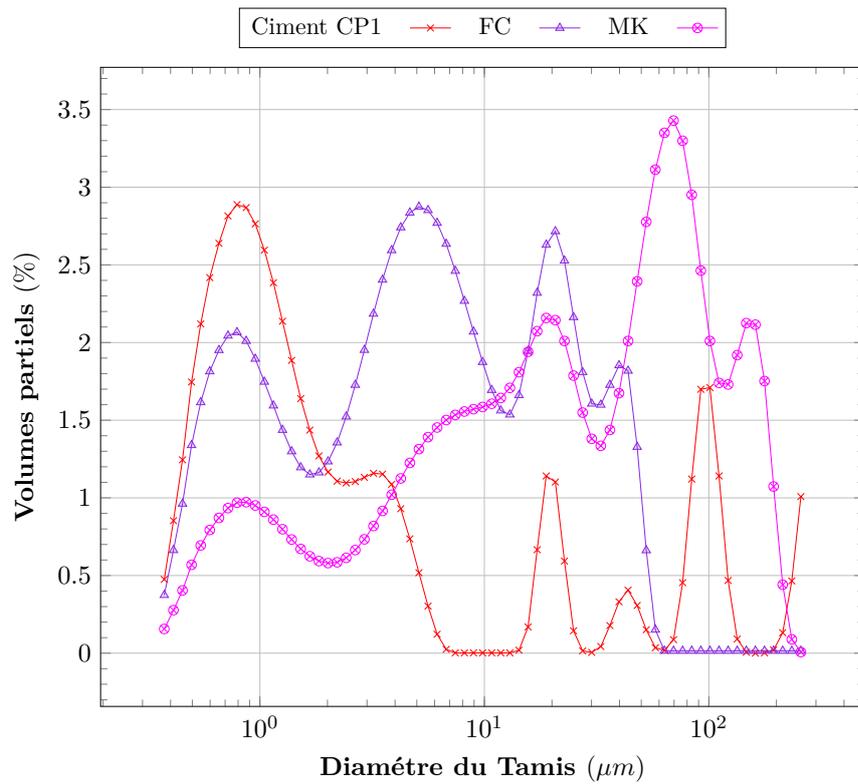


Figure 5.35 – Courbes granulométriques superposées du CP1, FC, MK.

Matériaux	CP1	SB	SC	SF	MK	FC	FS	SN
Densité (g/cm^3)	3,21	2,48	2,94	2,65	2,74	2,7	—	2,65
Blaine (cm^2/g)	3669,1	10093,4	3996,4	4106,3	4820,6	7181	10489,5	4548,9
BET (cm^2/g)	9194	120915	27374	59930	94600	9744	—	9507
TOC ¹⁷ (%)	—	6,1	0,27	0,99	—	—	—	—
LOI ¹⁸ (%)	1,9	9,92	0,47	1,70	0,85	0,24	—	0,08

Tableau 5.19 – Détermination des caractéristiques physiques des matériaux

5.4.2.5 Résistance mécanique

Les mortiers formulés (MSF et MSC) à base du SF et du SC850T1 sont testés mécaniquement. Les essais de compression et de flexion sont menés sur des éprouvettes 4x4x16cm conformes à la *NF EN 196-1* en prenant en considération des taux de substitution de 5%, 10% et 15%. Les résultats sont présentés aux Figures 5.36 et 5.37. Les mortiers MMK et MFC à base respectivement de metakaolins et de fillers calcaires sont également produits.

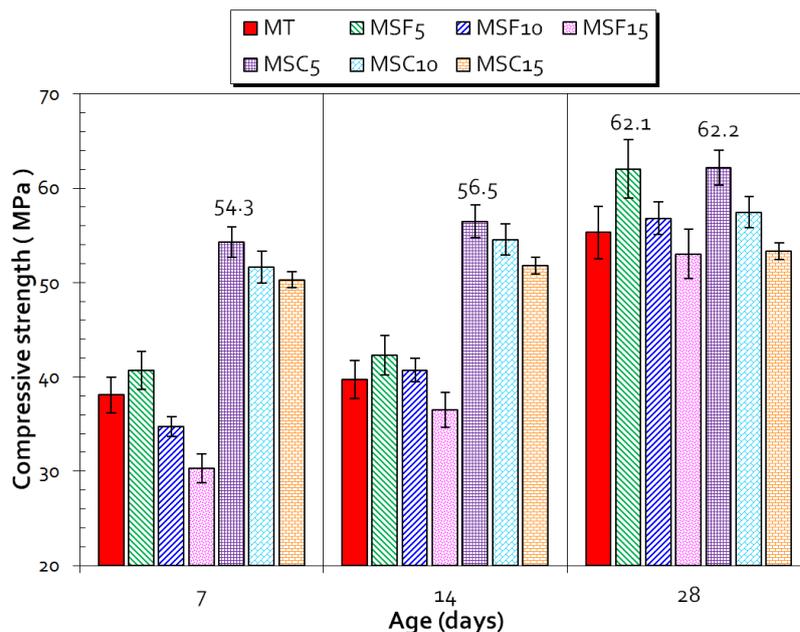


Figure 5.36 – Résistance en compression du MT, MSC et MSF

À 28 jours, les mortiers les plus résistants sont le MSC5 et MSF5 avec des résistances à la compression respectives de 62,10 MPa et 62,20 MPa. En d'autres termes ces résultats mettent en évidence que les mortiers à base de sédiments calcinés donnent des résistances en compression significatives car supérieures au mortier témoin (MT) pour des taux de substitution $p \leq 10\%$. La résistance en compression du MSF10 atteignait 56,90 MPa à 28 jours tandis que les baisses de résistance ne sont relevées pour des taux de 15% de substitution avec toutefois des résistances moyennes de 53,00 MPa à 28 jours. Il y a lieu

18. TOC = Total Organic Carbon ou Carbone Organique Total

18. LOI = Loss Of Ignition ou Perte au feu

également de souligner que les mortiers MSC présentaient des résistances supérieures de plus de 60%, au jeune âge, bien plus que tous les autres mortiers. Ce qui pourrait être relié à un effet initial de favorisation de la réaction d'hydratation telle que décrit par CYR [208]. Tout compte fait, ces résultats semblent inférer que la présence de matériaux tels que les sédiments, convenablement utilisés (traitement optimisé) dans la matrice cimentaire, induisaient une amélioration globale de la résistance mécanique jusqu'à un certain seuil. Selon FELEKOGLU [225] certains facteurs tels que la forme du grain, à l'instar des particules sphériques observées pour le SF sur la Figure 5.32a ou encore la rugosité, peuvent avoir un impact direct sur la fluidité, la rhéologie et la compacité des mortiers comme expliqué par et HENTSCHEL et PAGE [226]. Donc, en l'occurrence un effet sensible sur les résistances mécaniques [225]. En effet, les phases minérales finement concassées peuvent avoir une certaine activité [164] ou encore des effets de nucléation hétérogène [160].

En flexion, les tendances semblent quelque peu bouleversées. La résistance des mortiers MSF10 et MSC10 sont ici inférieures à celles du MT. L'hypothèse serait que la présence de sédiments calcinés modifie les mécanismes de rupture à travers la spécificité du réseau poreux formé. Néanmoins, ce point sera plus amplement discuté dans la suite à travers une étude de porosimétrie mercure couplée à la mesure du module dynamique entre autres essais.

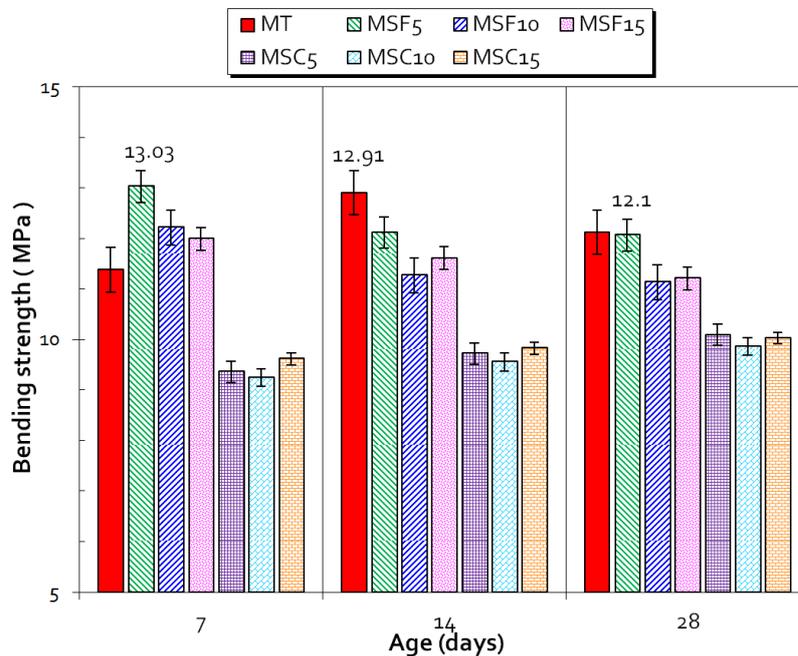


Figure 5.37 – Résistance en flexion du MT, MSC et MSF

Enfin, une comparaison entre les mortiers MSF, les mortiers à base de MK et de FC est réalisée (Fig 5.38). Cela suffit à prouver qu'ils sont semblables aux mortiers MMK et de MFC à 28 jours maturation. Néanmoins, la résistance est moindre pour MSF10 et MSF15, avec des valeurs inférieures de l'ordre de 13% et 15% comparativement au MMK et au MFC. Cela pourrait être expliqué par le fait que le MK est un matériau fortement

pozzolanique et que son coefficient d'activité peut être considéré comme $\chi = \langle 0, 9; 1 \rangle$ selon le *NF EN 18-325*.

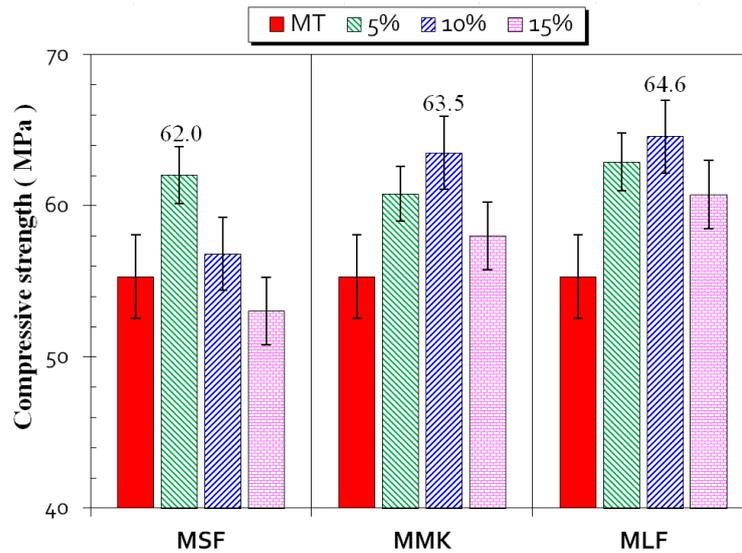


Figure 5.38 – Résistance en compression du MSF, MMK et MFC

Dans la suite une quantification détaillée de l'activité pouzzolanique de ces additions sera effectuée.

5.4.3 Étude économique de la valorisation des sédiments

De nos jours, le niveau de production de déchets solides est d'environ 1,3 à 2,2 milliard de tonnes par an (Source *The Economist*, BM¹⁹, 2012) [227]. Ce chiffre devrait sans doute s'accroître en raison du développement démographique et économique mondial mais aussi du fait d'une surconsommation et une utilisation inefficace des matériaux. Les déchets produits ainsi que les émissions (GES²⁰, etc) s'y rapportant sont généralement liés à des sous-produits de la construction, l'exploitation minière, processus agricoles, municipaux et industriels, la circulation maritime, etc. Il y a lieu donc de trouver des méthodes de gestion efficaces, des techniques d'élimination appropriées, une dose d'innovation conduisant à l'utilisation de matériaux durables [227].

L'industrie cimentaire, quelque peu victime de son succès [19] produit environ 7% des émissions de CO_2 dans le monde et est fortement énergivore [19][137][20]. En substituer alors tout ou partie dans la formulation de matrices cimentaires par des sous-produits tels que les sédiments pourrait représenter un avantage économique et écologique considérable [228]. La production cimentaire actuelle génère plus de 2686 Mt²¹ de CO_2 (Tab 5.20) dont moins de 1% en France et le prix actuel du carbone est de 30,5 €/t en France²²(pourrait monter autour de 100€/t en 2030). Donc réduire, ne serait-ce que de 10% ces émissions

19. BM = Banque Mondiale

20. GES = Gaz à Effet de Serre

21. Mt = Millions de Tonnes

22. MTES = Ministère de la transition écologique et solidaire

permettrait une économie substantielle et un poids écologique en moins.

	K_c ²³	CaO/Clinker	Clinker/Ciment	CP ²⁴ (Mt)	Part	E_{cal} (Mt) ²⁵	Total CO ₂ (Mt) ²⁶
France	0,785	0,63	0,90	17	0,4%	7,4	13,5
Chine	0,785	0,63	0,72	2476	59,2%	881,6	1 440,7
Japon	0,785	0,63	0,79	56	1,3%	21,9	49,5
Inde	0,785	0,60	0,83	265	6,3%	104,7	174,9
Brésil	0,785	0,63	0,80	71	1,7%	28,3	41,1
États-Unis	0,785	0,63	0,89	83	2,0%	36,6	70,6
Russie	0,785	0,63	0,89	69	1,6%	30,3	71,6
Moyen Orient	0,785	0,63	0,92	250	6,0%	113,8	149,0
Amérique	0,785	0,63	0,70	38	0,9%	13,0	77,2
Afrique	0,785	0,63	0,83	162	3,9%	66,4	134,3
Europe	0,785	0,63	0,69	209	5,0%	71,1	143,8
Autres	0,785	0,63	0,75	485	11,6%	179,9	320,0
Total Monde	0,785	0,63	0,81	4181	100%	1555,1	2686,3

Tableau 5.20 – Production de ciment et rejet de CO₂ dans le monde

Une formule de calcul simple de la quantité de CO₂ (Eq 5.1) est proposée par FILHO et al. [229] :

$$E_{cal} = (K_c * CaO_{/Clinker} * Clinker_{/Ciment}) * CP \quad (5.1)$$

Il existe très peu de données économiques fiables relatives au traitement ou à la valorisation des sédiments. On peut néanmoins définir des critères clés permettant une estimation juste du coût. Il est en effet nécessaire de traiter ces sous-produits avant toute utilisation censée. Parmi les techniques privilégiées pour le traitement des sédiments, il y a le traitement thermique faisant suite aux processus initiaux de dragage, de séchage et de broyage des sédiments. Ces différentes étapes représentent des postes économique et environnementaux quantifiés au Tab 5.20, en première approche.

23. K_c = Coefficient relatif à la proportion de CO₂ relâchée/masse de Clinker ($K_c \cong 0.785$ d'après [229])

24. Données d'après [23]

25. CP = Ciment Portland

Principaux postes de dépense	Outil d'exécution	Ressource/Type	Montant en Euros (€)		
			Limite inf	Limite sup	Moyenne
Curage	hydraulique	-	3,00	11,00	7,00
	mécanique	-	-	-	-
Transport	Carburant	Gasoil	0,69	1,40	1,04
		Essence	0,75	1,50	1,13
	Forfait journalier Camion	40,0 Km	8,75	15,00	11,88
	Autres	-	-	-	-
Séchage	Étuve	60,0 °C	3,67	6,00	4,83
		105 °C	5,50	9,00	7,25
Séparation $\leq 120 \mu\text{m}$	Concasseur à mâchoire	-	0,13	0,22	0,17
	Concasseur mécanique	-	0,13	0,22	0,17
Broyage fin $\leq 80 \mu\text{m}$	Concasseur à mâchoire	-	3,30	4,32	3,81
	Concasseur mécanique	-	3,30	4,32	3,81
Calcination	Four statique	Énergie électrique	36,67	60,00	48,33
		Coke de pétrole	4,80	18,00	11,40
		Coke de charbon	4,80	18,00	11,40
		Gaz	19,20	43,20	31,20
	Four rotatif	Énergie électrique	36,67	60,00	48,33
		Coke de pétrole	4,80	18,00	11,40
		Coke de charbon	4,80	18,00	11,40
		Gaz	19,20	43,20	31,20
Séparation	Concasseur à mâchoire	-	0,13	0,22	0,17
	Concasseur mécanique	-	0,13	0,22	0,17

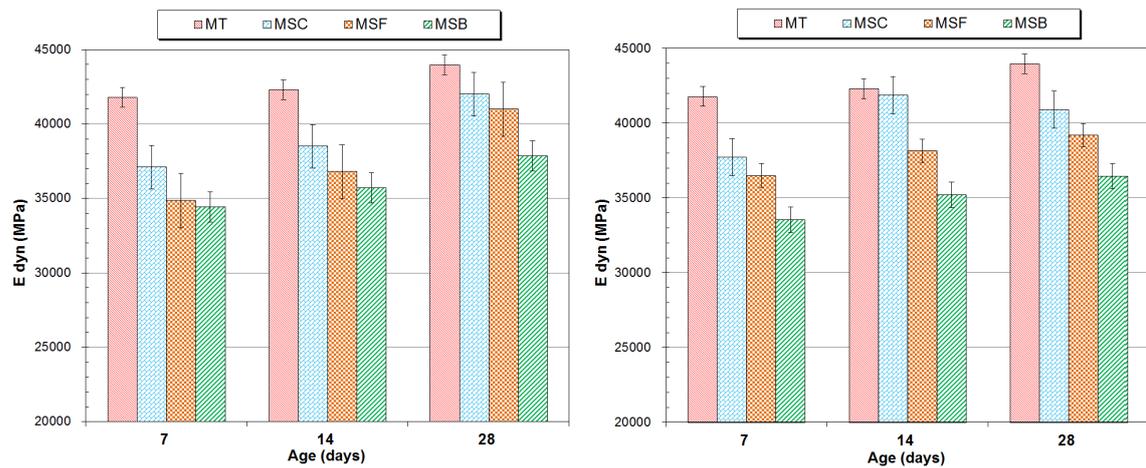
Tableau 5.21 – Principaux postes de dépense dans le cadre d'un processus de valorisation des sédiments

Avec cette première approche (toutefois grossière), on pourrait prétendre à un coût de traitement proche de 48 Euros/tonne en considérant une combustion au gaz.

5.4.4 Module dynamique

Le module dynamique d'élasticité a été évalué pour déterminer l'élasticité et apprécier la porosité du matériau et ainsi trouver une corrélation avec les résistances mécaniques observées.

Conformément à la norme *NF EN 14146 :(2004)*, l'échantillon est soumis à une excitation acoustique et un capteur reçoit la réponse. Ce test est effectué afin de déterminer la fréquence de résonance fondamentale qui donne le module élastique dynamique du mortier, ce qui est un indicateur de l'élasticité du matériau. Les résultats sont présentés à la Fig 5.39.



(a) Module dynamique E_{dyn} (substitution à 5%)

(b) Module dynamique E_{dyn} (substitution à 15%)

Figure 5.39 – Détermination du module dynamique sur les mortiers MT, MSC et MSF à 7, 14 et 28 jours.

À 28 et 60 jours, le MSC-5% montre respectivement 42006,3 MPa et 43302,4 MPa comme valeur de module dynamique E_{dyn} . La valeur la plus élevée est présentée par le MT avec 43965,9 MPa à 28 jours et 44000,1 MPa à 60 jours. Le module des mortiers à base de sédiment traité est remarquablement élevé et proche de celui du témoin. Le E_{dyn} mesuré pour MSB-15% est par ailleurs le plus bas et les modules sont croissants dans le temps à 5% comme à 15% sur tous les mortiers.

À la lumière de ces résultats, les sédiments calcinés (SC et SF), finement broyés, semblent améliorer l'élasticité du mortier. Cela confirme alors les résultats mécaniques constatés antérieurement.

5.4.5 Porosité matricielle

Il s'agit en fait ici d'une détermination de porosité à l'aide d'une technique d'intrusion de mercure conforme au *NF P 94-410-3 : (2001)*. Le diamètre moyen des pores à 28 et 60 jours est plus petit pour les mortiers MSC par rapport au MT. Ceci est démontré par sa surface totale de pores plus élevée (voir Tab 5.22 où on a : 5,526 m^2/g à 28 jours et 5,473 m^2/g à 60 jours). On distingue également que le MSC-8% possède, comparé à tous les autres mortiers, le volume de pores le moins important et les pores les plus fins à 28 et 60 jours. Ce qui conforte les résultats mécaniques observés (voir section 5.4.2.5).

	MT	MSC8	MSC15
28 jours			
Diamètre moyen des pores (4V/A) (μm)	0,058	0,051	0,049
Volume total d'intrusion (mL/g)	0,066	0,069	0,071
Surface totale des pores (m^2/g)	4,571	5,526	5,745
Porosité (%)	14,051	14,391	14,622
60 jours			
Diamètre moyen des pores (4V/A) (μm)	0,060	0,044	0,047
Volume total d'intrusion (mL/g)	0,064	0,065	0,069
Surface totale des pores (m^2/g)	4,247	5,473	5,957
Porosité (%)	13,772	14,103	14,939

Tableau 5.22 – Résultats du test de porosité mercure (substitution à 8% et 15%)

Les résultats du test sont donnés dans le Tab 5.22. Ces résultats suggèrent en effet que la présence de sédiments modifie la structure des pores. Comme constaté par OZER-ERDOGAN et al. [228] dans une récente étude, les sédiments bruts modifieraient défavorablement la structure interne (minéralogie) des mortiers puis induiraient des baisses de performance. Un effet inverse fut relevé lorsque ces matériaux étaient traités thermiquement [228]. On peut voir que les mortiers à base de ce matériau comptent un volume de pores fins plus conséquent. Néanmoins, pour MT, il est constaté que le volume d'intrusion total (0,066 mL/g à 28 jours et 0,064 mL/g à 60 jours) et la surface totale des pores (4,571 m^2/g à 28 jours et 4,247 m^2/g à 60 jours) sont inférieurs à ceux des mortiers MSC.

5.4.6 Traitement chimique

Le traitement à l'eau oxygénée vise l'élimination de la fraction organique oxydable. Elle est ici appliquée au matériau brut MSB. Les résultats sont résumés dans le Tab 5.23. Le taux de MO est donné par (Eq 5.2) :

$$\%MO = \left(\frac{m_{i,ech} - m_{f,ech}}{m_{i,ech}} \right) * 100 \quad (5.2)$$

Essai	Avant le Traitement ~ $m_{i,ech}$ (g)	Traitement ~ $m_{H_2O_2}$ (g)	Taux de H_2O_2	Après le Traitement ~ $m_{f,ech}$ (g)	Matière organique MO (%)
1	100	1500	15 g de H_2O_2 / g de MS	97,80	2,2
2	50	500	10 g de H_2O_2 / g de MS	48,95	2,1
3	50	500	10 g de H_2O_2 / g de MS	49,00	2,0
Moyenne					2,1

Tableau 5.23 – Résultats des essais de traitement à l'eau oxygénée

La fraction organique éliminée par cette technique (2,1%) est nettement moins

importante comparée à celle des méthodes thermiques ($\approx 10,2\%$). Comme évoqué tantôt ce traitement peut entraîner la modification de la structure minérale [79] ou impacter la surface spécifique [84]. Dans le même ordre d'idées, il faut noter que les quantités utilisées dans cette présente étude sont inférieures à celles définies dans le Tab 2.3 qui étaient plutôt de l'ordre de $40 \text{ g de } H_2O_2 / \text{g de MS}$. Ceci pourrait être à l'origine de la faible élimination de la MO. Du fait de ces motifs, même s'il semblerait qu'il existe un « *effet seuil* » [79], dans l'optique d'un traitement plus efficace, il faudrait envisager un certain nombre de pistes :

- ❶ Augmentation de la quantité de H_2O_2 utilisée.
- ❷ Augmentation de la température et du temps de traitement.
- ❸ Augmentation de la concentration de la solution de H_2O_2 .

5.4.7 Élimination de la fraction organique

L'ensemble des méthodes de traitement sont détaillées à la section 2.1. Comme évoqué tantôt, les méthodes thermiques en général jouent un rôle duel sinon triple : élimination de la fraction organique, activation chimique (pouzzolanicité) et élimination de certains polluants par des émanations gazeuses. Les résultats relatifs à la fraction résiduelle après traitement sont présentés dans le Tab 5.24. Ce qui semble confirmer que les méthodes de traitement engendrent effectivement une perte de masse, avec un effet plus accentué pour les méthodes thermiques. De plus, la perte est également plus importante lors de la calcination traditionnelle ($0,57\%$) de MO résiduelle sans doute du fait du temps de traitement plus conséquent comparée à la méthode "Flash" ($\% \text{ MO} \approx 2,21\%$).

Matériaux	Spécification	Perte au feu
Sédiment brut (SB120)	$450^\circ \text{C} / 3h$	10,2 %
	$550^\circ \text{C} / 2h$	15,3 %
Calcination DIRECTE (SC850T1)	$450^\circ \text{C} / 3h$	0,46 %
	$550^\circ \text{C} / 2h$	0,57 %
Calcination FLASH (SF)	$450^\circ \text{C} / 3h$	1,70%
	$550^\circ \text{C} / 2h$	2,21 %
Sédiment traité eau oxygénée (10 ml de H_2O_2 / g de MS ²⁶)	$450^\circ \text{C} / 3h$	7,8 %
	$550^\circ \text{C} / 2h$	12,6 %

Tableau 5.24 – Taux de pertes au feu dans les matériaux selon différentes méthodes.

Le Carbone Organique Total (COT) est obtenu soit par oxydation sulfochromique (*Voie humide - NF X 31-109 :(1993)*) soit par voie sèche (*par courant de gaz chauds - NF EN 13137 :(2001)*). L'application de cette seconde méthode conduit à une teneur de 61000 mg/kg de MS pour le SB120.

26. MS = Matériaux sèches

$$\langle \% MO \rangle = 1,72 * \langle \% COT \rangle \quad (5.3)$$

Ce qui correspond à une proportion en matières organiques de : $MO = 1,72 * 61000 = 10,49\%$ (Eq 5.3) si on considère exact le principe énoncé par MUSTIN [230]. Cette valeur de teneur en MO²⁷ est proche de celles obtenues par les méthodes normalisées de perte au feu (Tab 5.24).

L'ATG effectuée sur ces matériaux permet de confirmer que la perte au feu est proportionnellement croissante à la température de cuisson (Fig 5.40). Ce qui correspond au départ de l'eau, la matière organique, les constituants volatils, etc. Notons qu'il n'y a pas de comparaison directe possible entre ces résultats et ceux du Tab 5.24.

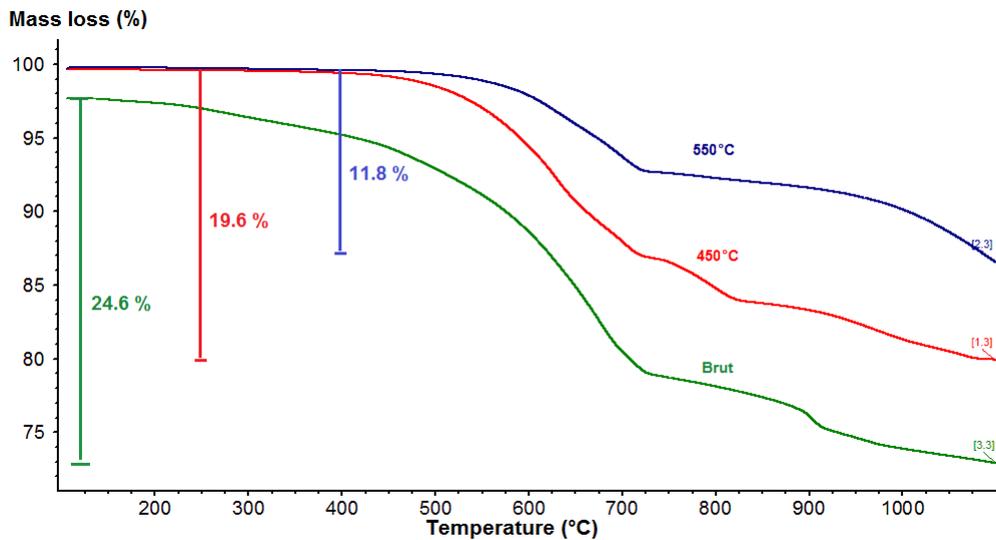


Figure 5.40 – Courbes ATG superposées des fractions brutes et calcinées (450°C et 550°C par calcination traditionnelle au four statique de laboratoire).

5.4.8 Taux de carbonates - Calcimétrie \rightsquigarrow NF EN ISO 10693 :2014

Les sédiments refferment des constituants divers tels que les carbonates (voir Fig 5.8) ; ce qui était tout le moins établi dans des études précédentes [32][30]. Il peut être pertinent en conséquence d'évaluer cette fraction et ainsi mieux cerner sa contribution dans les interactions physico-chimiques. De manière pratique, dans l'hydratation du ciment, les ions calcium jouent un rôle principal. Ce qui est également la configuration dans le cas de l'utilisation d'un superplastifiant ou leur présence est indispensable à la fixation correcte des molécules organiques sur les surfaces granulaires [113][180]. Également, des additions à forte teneur en calcite ($CaCO_3$) seraient selon [231] fortement défavorables aux C_3A . Des recherches récentes ont cependant montré qu'elles favoriseraient l'hydratation de l'Alite (C_3S) [158] et l'Aluminate (C_4AH_{13}) afin de former un mono-carboaluminate de calcium hydraté [$C_3A, CaCO_3, 11H_2O$] ; ce dernier cristallisant dans les plaquettes hexagonales [157][151].

27. MO = Matières organiques

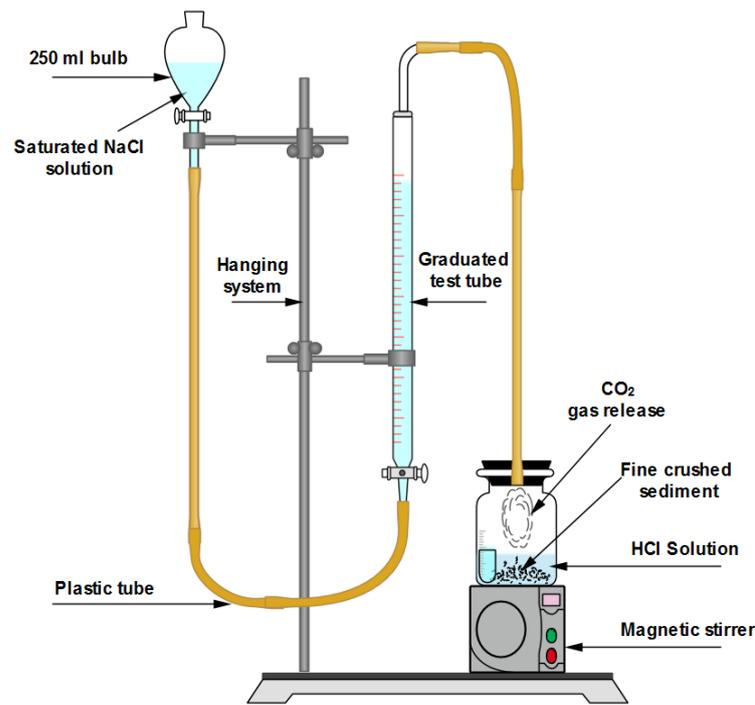
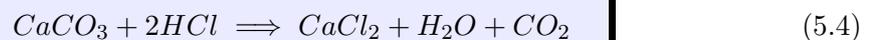


Figure 5.41 – Schéma de montage du Calcimètre de Bernard.

On utilise le dispositif de SCHEIBLER [232] ou encore le calcimètre de BERNARD. Ce dispositif est constitué du montage à la Fig 5.42. Il s'agit de provoquer une réaction entre les carbonates en présence (Calcite ($CaCO_3$), Sidérite ($FeCO_3$), Dolomite ($CaMg(CO_3)_2$)), et de l'acide chlorhydrique (HCl) (Eq 5.4). Provoquant ainsi un dégagement de dioxyde de carbone (CO_2), la formation d'eau (H_2O) et de dichlorure de calcium ($CaCl_2$). Par un bilan, notamment par mesure à pression atmosphérique, de la variation de volume d'eau salée dans le tube, on arrive enfin à déterminer la quantité de carbonates consommée proportionnellement au volume de CO_2 dégagé; et donc ses proportions massiques dans le matériau. La réaction régissant les interactions chimiques est donnée ci-après (Eq 5.4) et le calcul du taux de carbonates est présenté à l'Équation 5.5.



$$\langle \% CaCO_3 \rangle = \frac{V_{CO_2}(\text{éch}) * m_{CaCO_3}}{V_{CO_2}(\text{étalon}) * m_{éch}} \quad (5.5)$$

Dans ces expressions :

- $V_{CO_2}(\text{éch})$ = volume de CO_2 dégagé par l'échantillon (ml).
- m_{CaCO_3} = masse de carbonate de calcium pesée pour l'étalonnage (g).
- $V_{CO_2}(\text{étalon})$ = volume de CO_2 dégagé par l'étalon (ml).
- $m_{éch}$ = masse de l'échantillon (g).



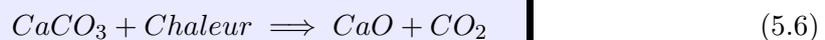
Figure 5.42 – Montage de l'essai de détermination du taux de carbonates.

Du fait du possible fort dégagement de dioxyde de carbone, il est déterminé la quantité de calcite en présence. Pour rappel 1 g de $CaCO_3$ dégage 224 ml de CO_2 dans les CNTP²⁸. Il est d'abord procédé à une mesure sur du « calcaire pur » pour des fins de calibration. Le sédiment brut ainsi que les sédiments calcinés ont été analysés par ce procédé, évaluant ainsi la teneur en $CaCO_3$. Les résultats sont disposés au Tab 5.25.

Matériaux	Spécificité	Taux de $CaCO_3$
Calcaire	Pur	95%
Sédiment	Brut (SB120)	25,2 %
	Caciné \rightsquigarrow SC120 (450° C/3h)	22,5 %
	Caciné \rightsquigarrow SC120 (550° C/2h)	23,3 %
	Caciné \rightsquigarrow SF (Flash)	-
	Calciné \rightsquigarrow SC850T1	-
	Traité au H_2O_2	25,3 %

Tableau 5.25 – Taux de carbonates pour les matériaux étudiés

Ces résultats mettent en évidence une proportion de $\approx 25,2\%$ de carbonates pour le sédiment brut (SB120). Pour les sédiments traités thermiquement, le taux est plus bas notamment du fait de la réaction simplifiée de décarbonatation décrite à l'Eq 5.6. Enfin d'après la classification du NF EN ISO 10693 : (2014), on peut qualifier ce sédiment comme étant modéré voir fortement calcaire car $12,5\% \leq \% \text{Carbonates} \leq 50\%$.



28. Conditions Normales de Température et de Pression

Conclusions du chapitre

-
- La caractérisation physico-chimique des matériaux utilisés est faite par différentes méthodes d'analyse. Ces dernières mettent en évidence les fractions en présence (minéraux, argiles, etc), les fractions organiques, etc. Les principales fractions minérales observées sont les carbonates, le quartz, la pyrite. La présence des carbonates (évaluée par calcimétrie) pourraient aussi avoir un impact positif sur les réactions d'hydratation du ciment [158].
 - L'analyse ICP a montré que les seuils du Mo et du Sb pouvaient être dépassés comparativement au référentiel ISDI. Par rapport aux seuils GEODE, le COT (solide), les Hydrocarbures, les sulfates et les chlorures sont également dépassés même si certaines dispenses sont envisageables.
 - L'essai de demande en eau effectué selon plusieurs méthodes donne une demande en eau dont il est nécessaire de tenir compte lors des formulations :
 - ① Pâte homogène : $\approx 50,25\%$
 - ② Pâte normale : $\approx 52,25\%$
 - ③ Évaporométrie : $\approx 43,71\%$
 - Les méthodes de traitement physique (broyage et tamisage), chimique ou thermique, présentent plusieurs effets, de nature et d'échelle diverses :
 - ↪ Modifications d'ordre physico-chimique ;
 - ↪ Changement de granulométrie, de la forme des particules, ainsi que la finesse (densification) ;
 - ↪ Élimination partielle ou totale de la granulométrie
 - ↪ Très probable activation physico-chimique eu égard aux résistances mécaniques constatées, etc.

Toutes ces modifications et/ou transformations, eu égard aux différents modes de traitement, impactent sans doute le comportement global du matériau et méritent en l'occurrence d'être quantifiées. Cela sera donc à juste titre l'objet du chapitre suivant où les résultats des essais de quantification de l'activité des matériaux seront présentés.

ACTIVITÉ PHYSIQUE ET CHIMIQUE DES ADDITIONS

Sommaire

6.1	Détermination de l'activité des matériaux	168
6.2	Indice mécanique (Bolomey modifié) et la méthode cinétique (De Larrard)	168
6.3	Méthode d'analyse physico-chimique	170
6.4	Méthode de mesure de la conductivité	170
6.5	Méthode CHAPELLE dite "accélérée"(1958)	176
6.6	La méthode de FRATTINI (NF EN 195-5)	178
6.7	Quantification de l'hydratation par ATG	182
6.8	Influence sur les cinétiques d'hydratation	185
6.8.1	Calorimétrie LANGAVANT (NF EN 196-9)	185
6.8.2	Prisometrie à la sonde VICAT (NF EN 196-3).....	189
6.9	Méthodologie de quantification des apports d'ordre physique et chimique à la résistance mécanique globale	193
6.9.1	Détermination de l'effet CHIMIQUE	193
6.9.2	Détermination de l'effet PHYSIQUE	195

L'utilisation des pouzzolanes dans leur généralité en tant que matériau de construction remonte au-delà l'Égypte antique. A l'époque gréco-romaine, il était déjà utilisé la *testa* qui est une addition minérale à base de kaolinite broyée et calcinée, ou encore le *Carbunculus*²⁹. Les premières tentatives de détermination de l'activité des additions minérales par des méthodes objectives remontent au 19^{ème} siècle (vers 1856) notamment avec les travaux de VICAT [233]. Dorénavant, dans l'optique d'une démarche scientifique rigoureuse, un certain nombre de critères sont posés à l'endroit de ces essais [234].

- ❶ La rapidité, le caractère pratique
- ❷ La simplicité de la méthode,
- ❸ La répétabilité et la reproductibilité,
- ❹ Une applicabilité généralisable à toutes les additions,
- ❺ La possibilité de comparaison effective avec d'autres essais,
- ❻ La prise en compte du facteur qualité (gain de résistance, etc)

C'est d'ailleurs dans ce même ordre d'idées qu'apparaît le concept **R³** ("Rapid - Relevant - Reliable") introduit par AVET et al. [235]. Ce dernier stipule qu'un test de pouzzolanité *efficace* est : Rapide, Pertinent (significatif) et Fiable. C'est donc dans cette philosophie nouvelle et innovante que s'insère les tests présentés dans la suite.

6.1 Détermination de l'activité des matériaux

L'activité chimique des matériaux utilisés est étudiée dans cette section. Les essais effectués comprennent le test de FRATTINI, le test de CHAPELLE, le suivi de la conductivité électrique, etc. Les mécanismes d'hydratation et leurs relations avec la composition physico-chimique de l'addition minérale sont aussi prospectées. La détermination du coefficient d'activité mécanique comme aussi la teneur en portlandite par analyse ATG sont également effectuées. Enfin il sera présenté l'influence de la présence des sédiments sur les cinétiques d'hydratation ainsi que la quantification de son apport sur la résistance globale.

Le mortier MT est le mortier de témoin (100% CP1 \rightsquigarrow 100% CEM I 52.5N), et les mortiers à base de sédiments bruts sont désignés par MSB. Les matériaux SF, SC, MK, FC et SN sont utilisés comme additions minérales pour préparer les mortiers suivants : MSF, MSC, MMK, MFC et MSN respectivement. La nomenclature est précisée à la Fig 5.1.

6.2 Indice mécanique (Bolomey modifié) et la méthode cinétique (De Larrard)

Des essais de compression ont été exécutés sur 7 mortiers formulés sur échantillons prismatiques 4x4x16 cm (*NF EN 196-1*) contenant $p = 25\%$ d'addition en substitution du

²⁹. Le *Carbunculus* qui lui est une pierre volcanique calcinée aux propriétés pouzzolaniques

ciment et soumis à une cure humide à 20°C durant 7 et 28 jours. Les résultats du test de compression, l'indice d'activité i et le coefficient d'activité χ_A ou K_p sont résumés dans le Tab 6.1 et la Fig 6.1.

	Résistance mécanique (MPa)		p (%)	i	Activité à 28 jours		
	7 jours	28 jours			χ_A (Eq 4.4)	K_p (Eq 4.5)	Écart (%)
MT	38,09	55,30	25	1	1	1,068	6,34
MSB	35,65	45,15	25	0,801	0,494	0,578	14,56
MSF	31,51	52,93	25	0,957	0,885	0,949	6,72
MSC	40,21	49,70	25	0,898	0,725	0,791	8,37
MMK	41,61	54,05	25	0,977	0,939	1,004	6,47
MFC	42,31	50,57	25	0,914	0,769	0,833	7,76
MSN	38,66	46,65	25	0,843	0,571	0,648	11,81

Tableau 6.1 – Évaluation de l'indice d'activité des différentes additions testées.

D'abord, il est utile de rappeler que la détermination de l'indice d'activité mécanique (IAM) est qualifiée de technique fiable pour estimer l'activité des additions minérales [146]. Les résultats du test de compression sont tracés à la Fig 6.1b. Ces derniers indiquent que tous les mortiers à base des différentes additions minérales présentent des résistances en compression supérieures au MT à 7 jours excepté pour le MSB et le MSF. Après un temps de durcissement plus important (28 jours), cette tendance est inversée pour ces mortiers sans doute du fait d'un effet de dilution plus important dans le MT. De ce fait, le coefficient d'activité est $\chi_A = 0,49$ pour le MSB et est inférieur de plus de 10% aux valeurs du MSF et du MSC. Les mortiers MMK et MFC présentent également des comportements mécaniques tout aussi intéressants. Les valeurs du coefficient d'activité démontrent que le MSB ($\chi_A = 0,49$) a une faible activité même si toutefois équivalente au MSN qui est le moins réactif en raison de sa composition chimiquement vitreuse (quartzeuse). Le MMK est le matériau le plus actif ($\chi_A = 0,94$). Néanmoins, le MSF présente un coefficient d'activité plus élevé ($\chi_A = 0,88$) que le MFC ($\chi_A = 0,76$), tandis que pour le MSC la valeur est $\chi_A = 0,73$.

En outre, on note que l'écart entre les résultats issus de la formule de l'Eq 4.4 et de l'Eq 4.5 est d'environ 5% pour la plupart des mélanges sauf pour le MSB et le MNS. En plus, on rappelle que pour ce type de test, plusieurs normes à l'instar de l' *ASTM C 618* (USA)[236], l'*EN 450-1* (EU) [237] et l'*IRAM 1668*(Argentine) conviennent pour qualifier une addition comme active lorsque l'IAM est supérieure à 0,75 à 28 jours. Ceci est ici le cas pour le MSF et pratiquement pour le MSC. Cela suggère bien que l'utilisation de la formule proposée dans l'Eq 4.4 convient pour des additions minérales telles que les sédiments traités.

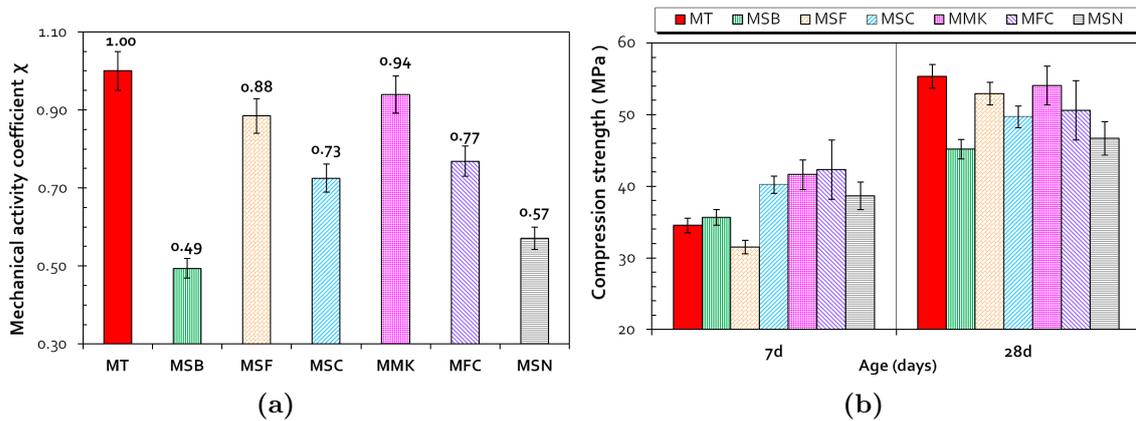


Figure 6.1 – (a) Indice d'activité (b) Résistance en compression des mortiers à base d'additions minérales divers substitués à $p=25\%$

6.3 Méthode d'analyse physico-chimique

Les résultats du test sont donnés au Tab 6.2.

Matériaux	Na_2O (%)	K_2O (%)	$\text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$ (%)	$\text{K}_p(28)$ (Eq 4.5)
Brut (SB)	2,00	1,90	3,25	0,52
Calciné (SC)	2,20	1,81	3,39	0,43
Flash (SF)	1,90	1,80	3,08	0,64

Tableau 6.2 – Évaluation de l'activité par la méthode physico-chimique

On a alors des coefficients d'activité $\chi_A = 0,52$ et $\chi_A = 0,43$ pour le SB et le SC respectivement. En ce qui concerne le SF, le coefficient est $\chi_A = 0,64$. Ces valeurs sont légèrement moins élevées que dans le test précédent de détermination de l'indice d'activité mécanique. Cependant, d'après TIRONI et al. [146], ces valeurs peuvent être corrélées avec la consommation de portlandite estimée dans les tests suivants : test de conductivité et test CHAPELLE. Également, la présence de composés tels que le sulfate de sodium Na_2SO_4 ou encore le chlorure de calcium hydraté $\langle \text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O} \rangle$, a été mise en évidence par DAY et SHI [238] comme jouant des rôle d'activateurs chimiques performants. Cela pourrait alors expliquer les constatations faites sur les sédiments quant à leur activité et laisse augurer une probable contribution à la résistance mécanique lors de leur utilisation en tant que addition minérale.

6.4 Méthode de mesure de la conductivité

Il s'agit ici d'un test de mesure de l'activité de suspensions **A)** Chaux/Addition minérale et **B)** Eau/Addition minérale au bout d'un temps t pouvant aller jusqu'à 20000 secondes. Les résultats du suivi de la conductivité sont tracés à la Fig 6.2. Signalons que dans tous les tests effectués, le contact entre les produits se fait après 10 secondes. Dans

les mélanges A) Le MK a montré une chute sensible (jusque $7710 \mu S/cm$) aussitôt après le contact entre le matériau et la chaux (Fig 6.2). Pour le FS et le FC, il y a une légère baisse puis une augmentation de la conductivité. Ce comportement typique a déjà bien été constaté et exposé dans des études antérieures, où l'activité chimique de ces additions fût évaluée [218][135][136][145]. Pour les sédiments (SB, SF, SC), les mesures ont montré un comportement différent avec une augmentation systématique de la conductivité. En fait, le système est influencé par la présence de sels dissous qui sont libérés au début des réactions [239][136]. Dans ce qui suit, cet effet sera alors quantifié en utilisant la méthodologie de correction adoptée par PAYÀ et al. [135][146]. Pour le ciment CP1, le suivi de la conductivité indique également une augmentation de la conductivité conforme à son comportement régulier dans le temps avec une valeur maximale de $9910 \mu S/cm$ après 3 heures.

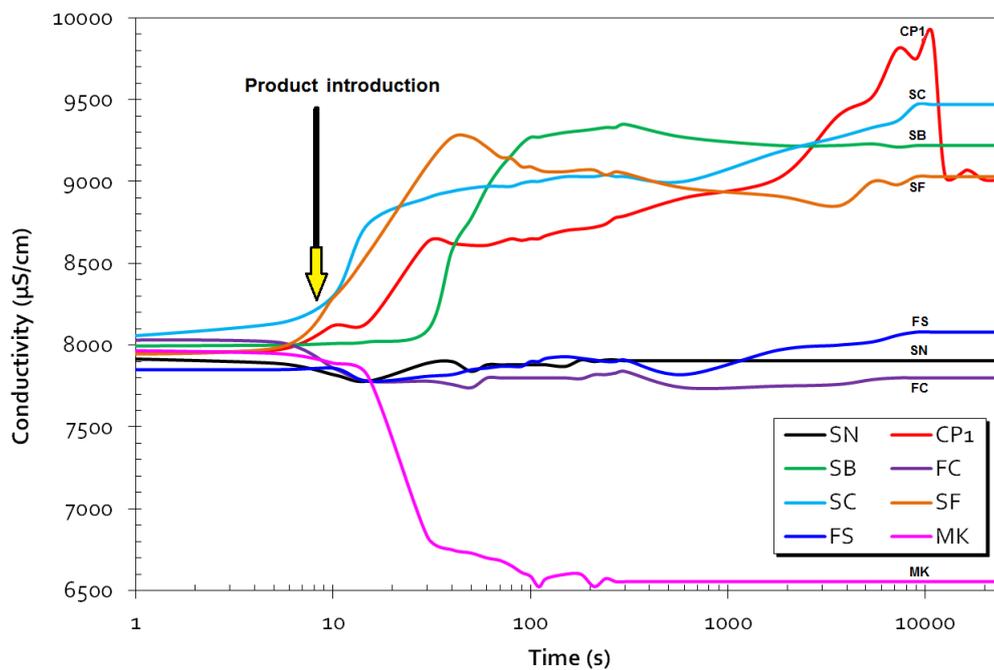


Figure 6.2 – Courbes de conductivité de systèmes Chaux/Addition : $C_{LA}(t)$

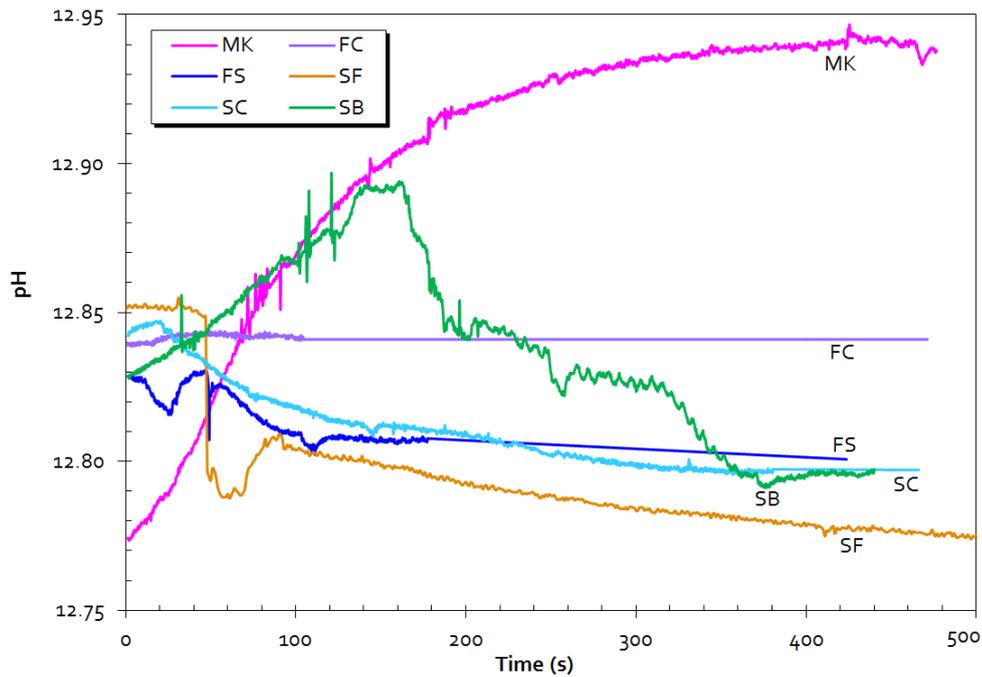
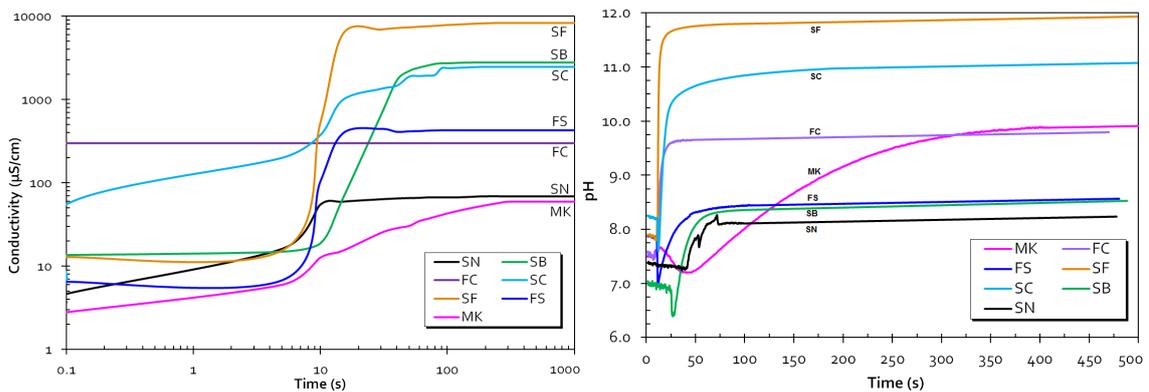


Figure 6.3 – Courbes de pH de systèmes Chaux/Addition

Les résultats des mesures de conductivité sont également confirmés par le suivi du pH. La Fig 6.3 révèle pour le MK une augmentation graduelle du pH due à la réaction pouzzolanique initiale. Pour les autres matériaux, une baisse du pH a été notée au bout de 400 s. Cette diminution est le résultat de phénomènes opposés [135] : d'une part la libération de métaux alcalins (Na^+ et K^+) déjà évoquée et d'autre part les réactions chimiques pouzzolaniques.



(a) Courbes de conductivité de systèmes Eau/Addition : $C_{WA}(t)$

(b) Courbes de pH de systèmes Eau/Addition

Figure 6.4 – Courbes de conductivité et pH de systèmes Eau/Addition

Dans la perspective de quantifier la contribution des sels dissous, il a été étudié la conductivité ($C_{WA}(t)$) et le pH de systèmes Eau/Pouzzolane. Les résultats sont présentés à la Fig 6.4a et la Fig 6.4b. Pour tous les matériaux testés, la conductivité et le pH croissent instantanément après contact. La plus forte augmentation a été observée pour les matériaux SF, SC et SB. Ceci est du fait que les sédiments sont d'origine marine et non

lavés ; ce qui justifie la présence significative de sels solubles. La conductivité du mélange FS/Eau passe de $6 \mu S/cm$ à $441 \mu S/cm$ après $t_{ref} = 120 s$. Le MK, composé principalement de silicate d'alumine, présente naturellement une très faible augmentation. Cette faible augmentation a été d'ailleurs notée par WALKER et PAVIÀ [239] puis VALASQUEZ et al. [136], où une étude similaire a été réalisée sur un métakaolin. Néanmoins, pour une analyse plus exhaustive, le temps de réaction devrait être étendu à 48 heures pour pouvoir voir une baisse de plus de 90% de la valeur initiale [239].

La Fig 6.5 et la Fig 6.6 indiquent la perte absolue de conductivité et de pH due à l'activité pouzzolanique (voir Eq 4.9). Ces résultats correspondent à la différence de conductivité et de pH entre les systèmes Chaux/Addition et Eau/Addition ($C_{EP} = C_{LA}(t) - C_{WA}(t)$). On relève alors que le SF a la plus forte baisse absolue de conductivité (de $8000 \mu S/cm$ à $500 \mu S/cm$) et de pH (de 5 à 1,25) après $t_{ref} = 120 s$. Ce comportement correspondrait à une activité chimique importante du matériau. Le MK, le SB et le SC montrent une valeur de C_{EP} intermédiaire. Par ailleurs, pour le MK, l'activité pouzzolanique est tardive (se déroule après 48h selon WALKER et PAVIÀ [239]). Toutefois, pour le FS, la faible perte semble surprenante pour ce matériau pouzzolanique. Cela pourrait être lié à la variabilité des caractéristiques d'un produit industriel à un autre ou à des imperfections et incertitudes relatives au test. Pour le SN, la variation peu substantielle est probablement due à la prédominance du quartz inerte (SiO_2) dans sa constitution chimique [239][134].

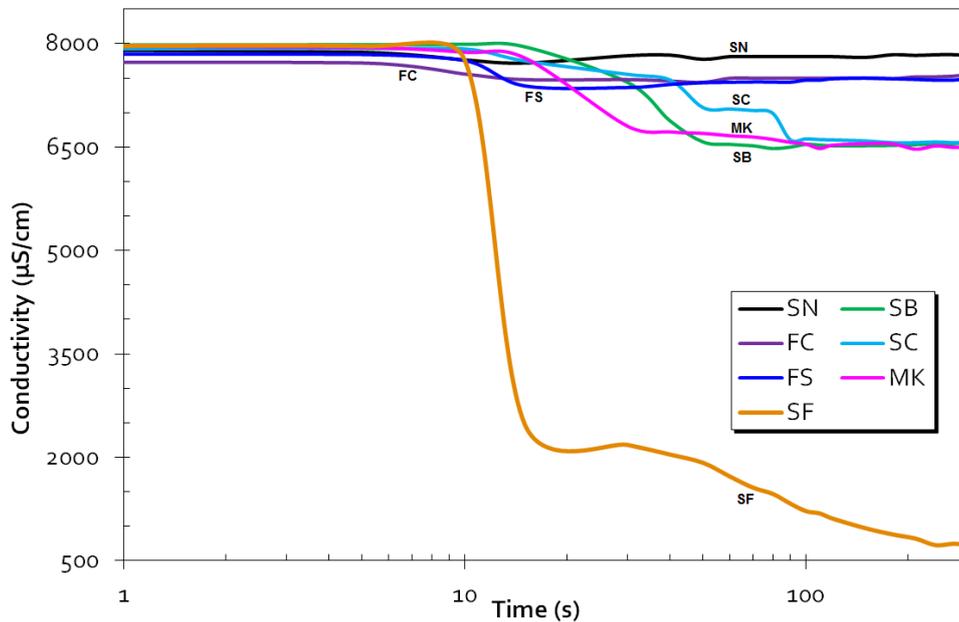


Figure 6.5 – Courbes des pertes absolues de conductivités des différentes additions étudiées : $C_{EP} = C_{LA}(t) - C_{WA}(t)$

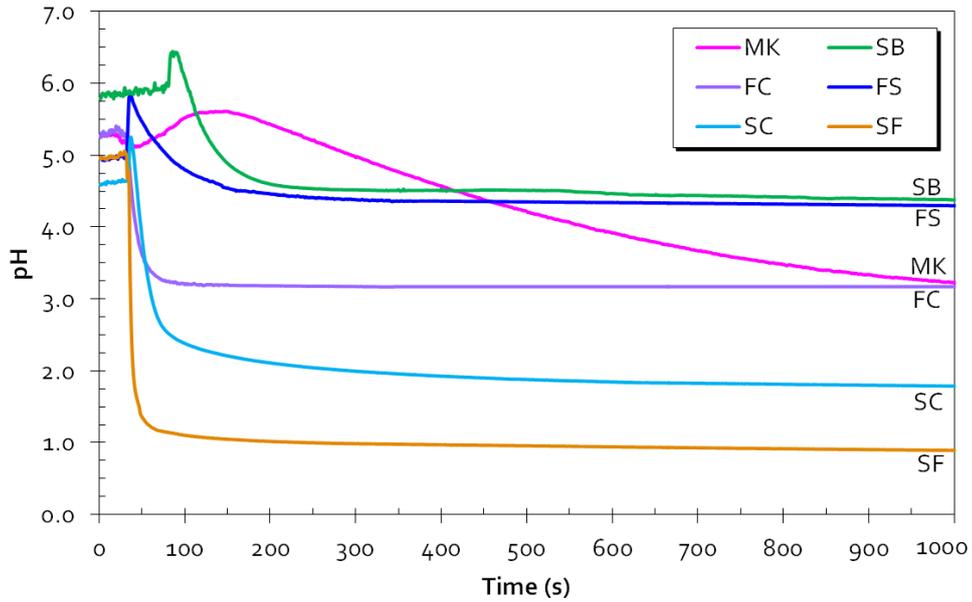


Figure 6.6 – Courbes des pertes absolues de pH des différentes additions étudiées

Afin de présenter les résultats d’une manière cohérente eu égard à l’impact des sels dissous, on utilise les Eq 4.8 et Eq 4.9 [134]. Le principe du calcul est illustré à la Fig 6.7 où le SB est pris comme exemple. La perte absolue de conductivité C_{EP} (courbe $c =$ courbe $a -$ courbe b ; Fig 6.7) est utilisée pour calculer un pourcentage de perte efficace ou effective notée LC (courbe d ; Fig 6.7) qui est fonction de la conductivité initiale C_0 de la suspension de chaux.

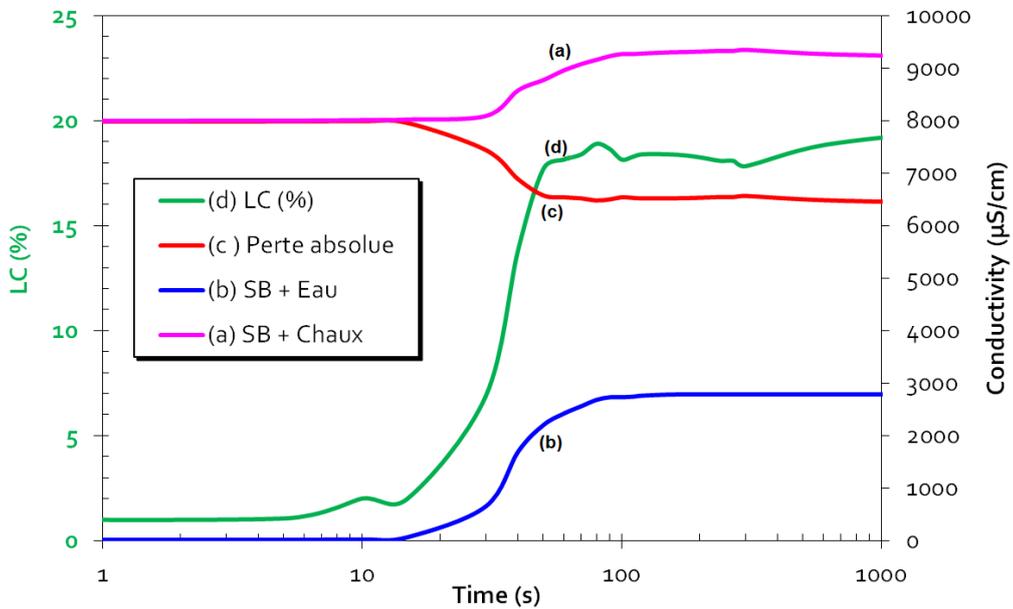


Figure 6.7 – (a) Conductivité du SB/Chaux; (b) Conductivité du système SB/Eau; (c) Perte absolue C_{EP} avec (courbe $c =$ courbe $a -$ courbe b); (d) Perte effective LC

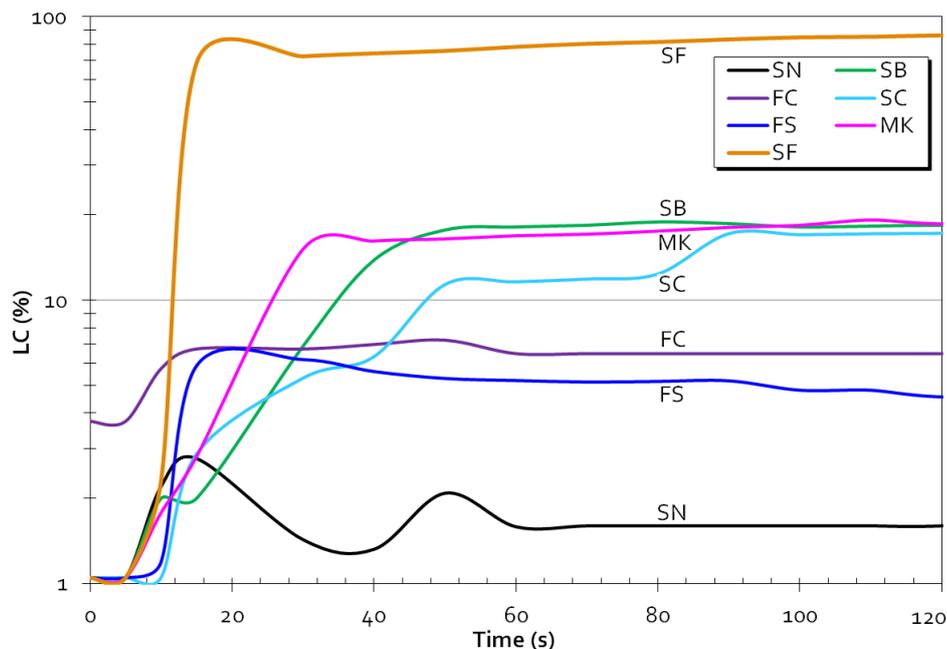


Figure 6.8 – Pourcentage de perte efficace ou effective notée LC pour les différents matériaux (Voir Eq 4.8)

En définitive, les résultats de la perte de conductivité efficace LC sont présentés à la Fig 6.8 pour tous les matériaux testés. Il a été décidé de prendre une valeur de référence à $t_{ref} = 120 s$, temps à partir duquel les variations semblent être stabilisées. Les résultats désignent le SF comme étant le matériau le plus réactif ($LC = 86,03\%$). Le moins actif est logiquement le sable finement broyé SN à cause de sa composition chimique vitreuse. Les SB, SC et MK peuvent eux être considérés comme modérément actifs ($\leq 33\%$) par cette essai. Pour le FS et le FC, la perte effective LC est inférieure à 10%.

Selon WALKER et PAVIÀ [239], la réaction pouzzolanique est contrôlée par 4 facteurs : surface spécifique de l'addition minérale, teneur en alumine, en silice active et son caractère amorphe. MASSAZZA [240] a constaté que pour une addition, plus la surface spécifique est grande, plus sa capacité de fixation de la chaux est élevée. Cela pourrait d'ailleurs expliquer la relative forte activité du SB qui a pour rappel une forte surface spécifique ($BET = 120915 \text{ cm}^2/g$; Tab 5.19). TIRONI et al. [146] a pu de manière similaire établir une corrélation linéaire entre la finesse et la consommation de CH par des argiles calcinées. Au même titre, cela expliquerait pourquoi le taux d'activité du SF est élevé (matériau calciné flash) car son traitement repose sur un processus instantané provoquant une destruction partielle du matériau fin [214]. En outre, les constituants comme le feldspath [240] qui sont identifiés dans le SB et le SC, les zéolites [134], les schistes et la dolérite [241] peuvent également se combiner à une certaine quantité de chaux et conforter, voire favoriser l'activité globale [33]. Cependant, l'effet de la carbonatation par combinaison avec le CO_2 ambiant ne devrait être négligé selon SNEELLINGS et SCIVENER [234], lesquels proposent d'ailleurs une autre méthode de correction (voir [234]) légèrement différente mais qui ne sera pas plus détaillé dans ce rapport.

6.5 Méthode Chapelle dite "accélérée" (1958)

Le test Chapelle consiste au suivi de la consommation de chaux (CH) en présence d'une poudre réactive (pouzzolane) dans une cellule comme celle disposée à la Fig 6.9. Nos tests sont réalisés sur des mélanges équipondéraux tels que adopté par BENEZET et BENHASSAINE [164].



Figure 6.9 – Montage utilisé pour la réalisation du test CHAPELLE

Les résultats présentés à la Fig 6.10 et à la Fig 6.11 indiquent que le matériau avec le taux de consommation le plus élevé est le MK avec $657 \text{ mg} / 1\text{g de } Ca(OH)_2$. Manifestement, ce résultat est conforme en raison de ses propriétés pouzzolaniques relativement élevées, son caractère amorphe [74] et la surface spécifique importante ($94600 \text{ cm}^2/\text{g}$). En ce qui concerne la NF P18-513, le MK satisfait à 90% à la valeur de référence spécifiée qui est de $700 \text{ mg de } Ca(OH)_2$ consommée. Pour les sédiments, les résultats prouvent que le traitement thermique induit irréfutablement un impact sur la réactivité. En effet, comme relevé précédemment, des différences de comportement et une activité respectivement croissante sont constatées entre le SB, le SC et le SF .

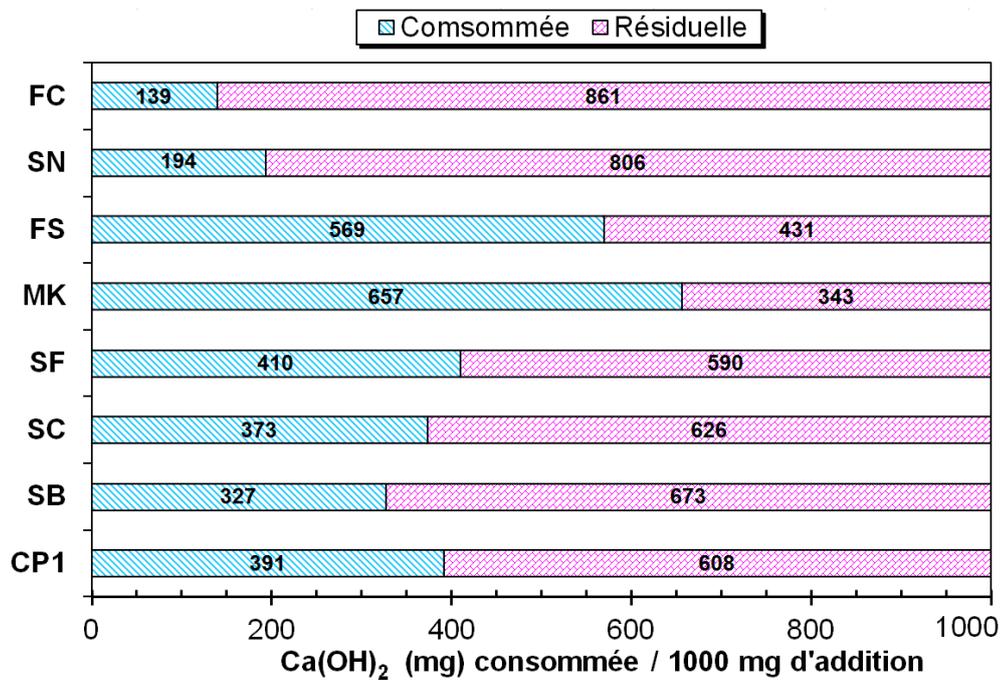


Figure 6.10 – Résultats du test Chapelle : consommation de CH pour les différents matériaux [33]

Dans la suite, le degré relatif de pouzzolanicité est considéré en prenant une valeur de référence de 700 mg/g spécifiée par la *NF P18-513* (Fig 6.11). Par conséquent, le MK et le FS présentent des taux de consommation de 93,8% et 81,3% respectivement. En outre, ces matériaux sont considérés comme étant très pouzzolaniques, tel que prouvé par ANTONI et al. [242] mais aussi MCCARTER et TRAN [218]. Par ailleurs, les matériaux calcinés SC comme le SF ont des pourcentages de consommation respectifs de 53% et 58% (Fig 6.11). En ce qui concerne ces résultats, ces matériaux pourraient être considérés comme chimiquement réactifs avec un niveau de pouzzolanicité intermédiaire ($\leq 66\%$). Quant aux matériaux SB, FC et SN, ils sont considérés au vu de ce test comme étant les moins réactifs en raison de leur composition partiellement ou totalement inerte ou encore polluée. Même si le SB (364 mg) donne une valeur supérieure à celle du FC (194 mg), il est à noter que la différence entre SB et SC est pour le reste inférieure à 10%.

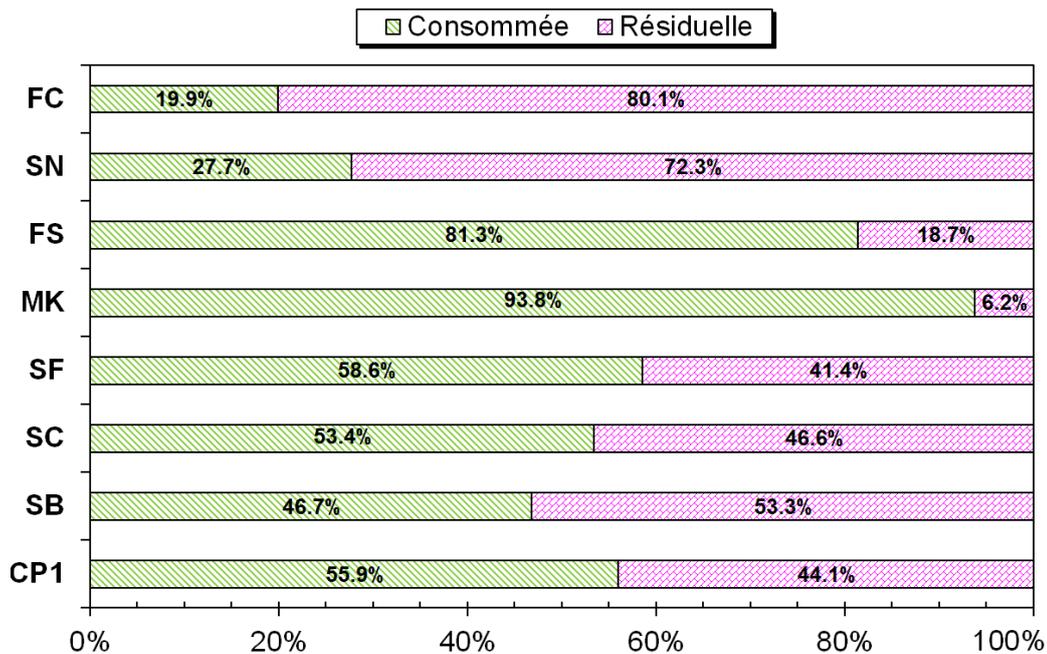


Figure 6.11 – Résultats du test Chapelle : degré de pouzzolanité relatif ($/ 700 \text{ mg de } Ca(OH)_2$) relativement au NF P18-513 [33]

En revanche, la composition des mélanges définis dans les normes *NF P18-513 :2012* et *NBR 15895 :2010* est de 1 gr de pouzzolane et de 2 gr de chaux. QUARCIONI et al. [53] a clairement démontré que cette dernière proportion de mélange (1 : 2) améliore la consommation de chaux en raison de sa disponibilité dans le système. La quantité de $Ca(OH)_2$ fixée serait donc sous-estimée dans un mélange équipondéral (1 : 1). Ce qui pourrait expliquer certaines valeurs faibles obtenues. En dernière analyse, il est à noter que cet essai confirme également que les particules minérales finement broyées présentaient une activité chimique nonobstant leur composition inerte [164].

6.6 La méthode de Frattini (NF EN 195-5)

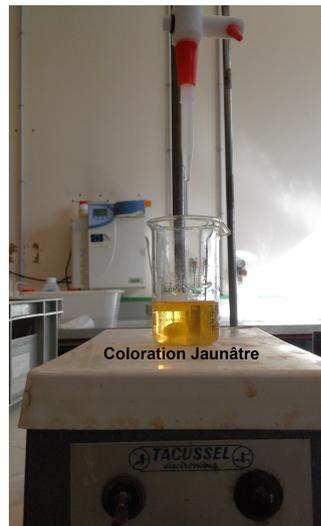
L'estimation de la pouzzolanité des matériaux testés est effectuée par cet essai après 8 et 14 jours. Les matériaux qui satisfont à l'essai correspondent à un point situé dans la zone 1 en dessous de la courbe de saturation de la chaux dans un diagramme $[CaO] / [OH^-]$ [234][131]. En préambule, notons que les résultats démontrent que l'activité pouzzolanique est plus élevée à 14 jours qu'à 8 jours (Fig 6.13 et Fig 6.14). Ce qui est sans doute relatif à la progression de la réaction pouzzolanique et des réactions chimiques en général durant cette période. Les étapes principales du test de FRATTINI sont affichées sur les photos à la Fig 6.12. Étant donné que c'est le $Ca(OH)_2$ qui est utilisé pour ce test, une conversion est alors effectuée pour avoir la quantité ou concentration de CaO équivalente en tenant compte des différentes masses molaires.



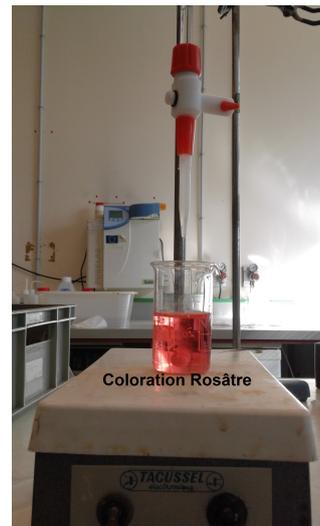
(a) Préparation des solution



(b) Étuvaage à 40° C



(c) Introduction des réactifs



(d) Dosage des constituants

Figure 6.12 – Principales étapes et montage expérimental du test FRATTINI

Les résultats à 8 et 14 jours tendent à prouver que le MK à l'instar du FS sont les matériaux les plus pozzolaniques comme déjà établi à travers l'essai CHAPELLE. De façon similaire, ils semblent également spécifier que les matériaux traités par calcination (SC et SF) présentaient une réponse similaire et sont conséquemment qualifiés de matériaux actifs aux différentes échéances. Ce qui en fait de potentielles pouzzolanes utilisables dans un liant cimentaire. En effet, il semblerait que le traitement thermique aurait modifié la structure de certains minéraux tels que la kaolinite (Tab 6.3) ou les carbonates [146][?] [73] transformés en partie en CaO , améliorant au demeurant les processus pouzzolaniques. Cependant le SN et le FC apparaissent très peu réactifs à 14 jours (à la limite de la Zone 1, Fig 6.14). Ceci peut être attribué à la phase vitreuse de quartz inerte ou la calcite en présence. Entre 7 et 28 jours, la pouzzolanité des matériaux tels que les argiles calcinées se stabilise selon TIRONI et al. [146]. Dès lors, la pouzzolanité évaluée à 14 jours est admise étant représentative.

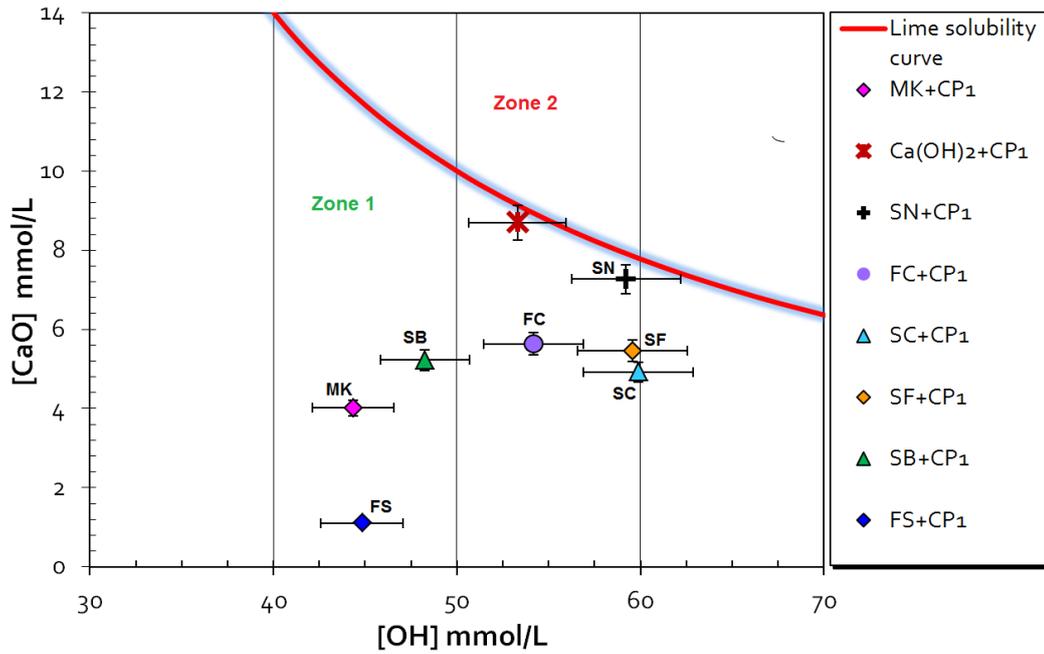


Figure 6.13 – Résultats du test de FRATTINI à 8 jours [33]

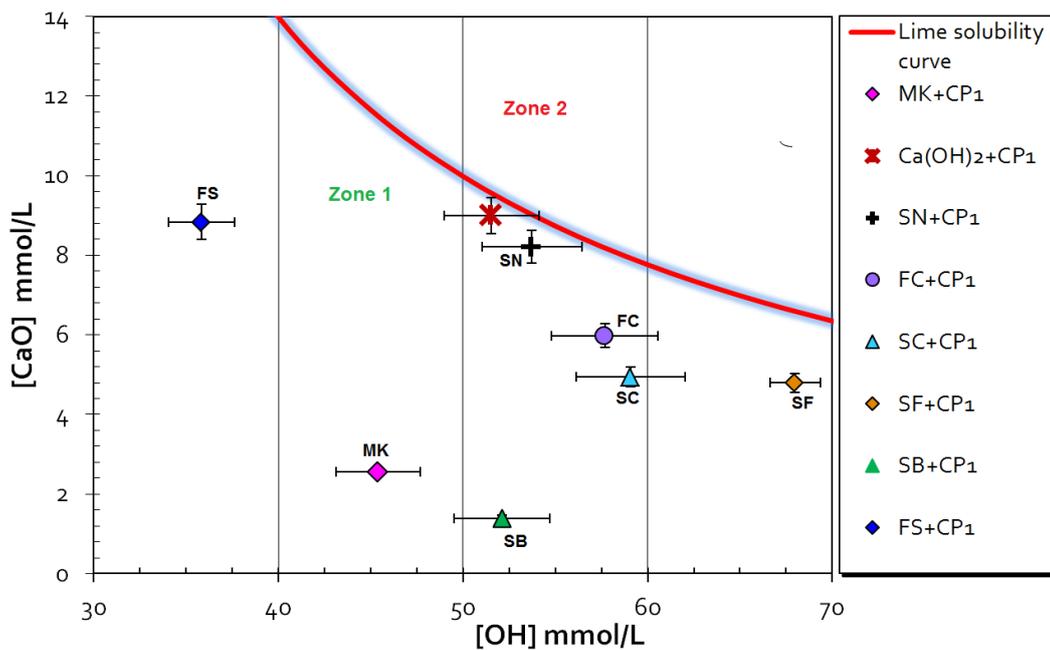


Figure 6.14 – Résultats du test de FRATTINI à 14 jours [33]

L'estimation du degré de pouzzolanité est réalisée en comparant la concentration maximale théorique de $[CaO]$ donnée par l'équation 6.1 [54] à la valeur expérimentale. Les résultats du Tab 6.3 confirment alors que le MK et le FS présentent une activité pouzzolanique élevée avec une consommation de chaux de 77,8% et 47,1% respectivement, tandis que le SN et le FC sont à leur tour les matériaux les moins réactifs. La valeur élevée de la chaux combinée par le SB peut paraître surprenante. L'accent est mis sur le fait que le SB est une source d'ions divers pour le système mais aussi sa finesse est la plus élevée (voir Tab 6.3). Par ailleurs, des ions supplémentaires (polluants minéraux et organiques,

etc) peuvent être lessivés pendant le test, modifiant les différentes interactions.

$$\text{Max} [CaO] = \frac{350}{([OH] - 15)} \quad (6.1)$$

Matériaux	[OH] mmol/L	[CaO] Expérimental mmol/L	[CaO] Théorique mmol/L	[CaO] Combinée (%)	BET (cm ² /g)
Ca(OH) ₂ + CP1	51,54	5,98	9,58	37,51	- - -
SN + CP1	53,73	8,21	9,04	9,12	9507
FC + CP1	57,68	5,97	8,20	27,14	9744
SC + CP1	59,08	4,94	7,94	37,67	27374
SF + CP1	67,99	4,79	6,60	27,40	59930
SB + CP1	52,11	1,39	9,43	85,25	120915
FS + CP1	35,83	8,83	16,80	47,41	81520
MK + CP1	45,40	2,55	11,51	77,80	94600

Tableau 6.3 – Consommation de CaO à travers le test FRATTINI après 14 jours

Il peut être établi une relation corrélatrice entre la quantité de chaux fixée et la finesse du produit marquée par sa finesse BET (en cm²/g). Cette corrélation est présentée à la Fig 6.15.

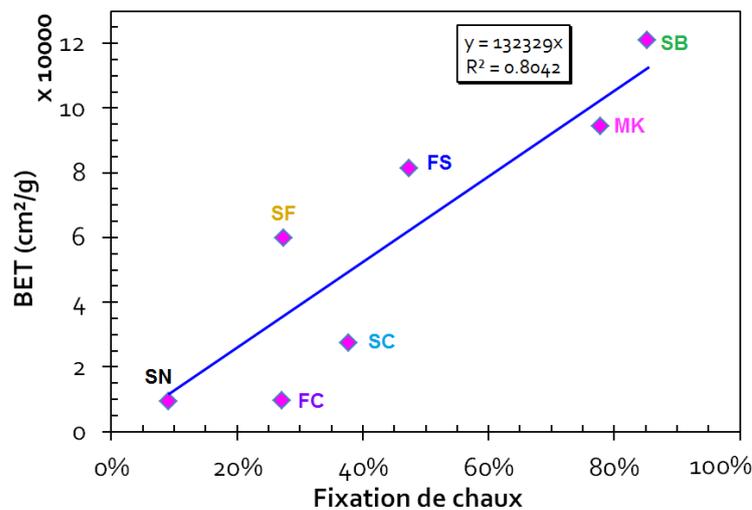


Figure 6.15 – Corrélation entre la finesse (BET) et la fixation de la chaux

TIRONI et al. [146] comme DONATELLO et al. [54] démontrent par une étude similaire que le test FRATTINI était l’une des méthodes les plus fiables et les plus précises pour quantifier l’activité des additions minérales. A cet effet, plusieurs normes internationales outre le NF EN 196-5 reprennent son principe : BS EN 196-5 :1996 (Grande Bretagne) ; IS :1727 :1967 (Inde) ; ASTM C311-77 (USA), etc.

Toutefois, il faudrait tenir compte de l’influence non négligeable de la finesse des produits (à court et à moyen terme) car l’activité semble être directement reliée à la surface spécifique [33].

6.7 Quantification de l'hydratation par ATG

La réactivité des additions (notamment les sédiments traités) est ici évaluée en utilisant des techniques d'analyse thermogravimétrique (ATG). Ces analyses permettent de déterminer la quantité d'eau dans les C-S-H et l'ettringite (eau de constitution des C-S-H) ainsi que la quantité de portlandite (CH) présente [243][244]. Il s'agit d'une technique relativement fiable et déjà mise en pratique dans des études antérieures par BAROGHEL-BOUNY et al. [149] et dans une autre forme d'expression par MOUNANGA [152] pour quantifier l'hydratation de matrices cimentaires. Dans cette optique, des pâtes cimentaires : P10, P20, P30, P40, P50 ; contenant respectivement des taux croissants du sédiment SC sont préparés (10%, 20%, 30%, 40%, 50%) ainsi qu'un témoin (PT) exempt de toute addition. Les résultats d'analyse basés sur les équations proposées par GARCIA-DIAZ [147], WEERDT et al. [151] et MOUNANGA [152] sont donnés au Tab 6.4 (28 jours) et le Tab 6.5 (60 jours).

Constituant	PT	P10	P20	P30	P40	P50
Eau des C-S-H ³⁰ Eq 4.13	21,59	18,52	17,72	16,24	14,09	12,00
Degré d'hydratation $\alpha(t)$ Eq 4.14	91,98	93,44	98,14	105,46	109,15	117,31
Portlandite (CH) Eq 4.10	26,43	22,98	19,68	18,01	14,22	10,78
Portlandite (CH) Eq 4.12	23,14	18,56	17,06	15,14	11,75	8,61
Portlandite (CH) Eq 4.15	24,44	25,29	20,59	21,59	13,77	9,98

Tableau 6.4 – Quantification de l'hydratation par ATG à 28 jours (en %)

Constituant	PT	P10	P20	P30	P40	P50
Eau des C-S-H ³¹ Eq 4.13	18,68	16,77	14,91	13,65	11,86	10,58
Degré d'hydratation $\alpha(t)$ Eq 4.14	98,48	93,16	87,47	85,25	104,16	89,59
Portlandite (CH) Eq 4.10	28,59	24,55	20,74	17,12	15,15	10,70
Portlandite (CH) Eq 4.12	25,19	21,56	18,03	14,55	12,73	8,48
Portlandite (CH) Eq 4.15	30,23	26,10	21,67	17,67	19,11	9,01

Tableau 6.5 – Quantification de l'hydratation par ATG à 60 jours (en %)

Les résultats graphiques se décomposent de manière attendu en trois parties capitales telles que décrites par SABEUR [245] entre autres : a) Déshydratation (fonction du degré d'hydratation [246][247] ; b) Élimination de portlandite [248][243] ; c) Décarbonatation [248].

En réalité, les composés affectés lors de cette calcination de la matrice cimentaire sont plus diversifiés et subissent les effets thermiques à des températures distincts. Ces seuils sont détaillés dans le Tab 6.6 et la Fig 4.5.

31. Les C-S-H sont la "colle" des pâtes cimentaires, présentes sous la forme ($mCaO, nSiO_2, pH_2O$). Les C-S-H sont souvent appelés gel C-S-H du fait de la faible cristallisation dont ils font l'objet et de leur forte teneur en eau.

Températures	40°C à 400°C	460°C à 510°C	575°C à 930°C
Produits	CSH-Ettringite, monocarboaluminate de calcium hydraté, aluminat de calcium hydraté, ghéhlénite hydraté, brucite	Porlandite	quartz, calcite, dolomite magnésienne, wallatonite

Tableau 6.6 – Températures des pics endothermiques et exothermiques des différents minéraux lors de la calcination d'un échantillon de mortier (Méthode LCPC N°58 [149])

Les courbes TG et DTG (la fonction dérivée de la perte de masse) de la Fig 6.16a et de la Fig 6.16b, mettent bien en évidence les trois phases citées précédemment. Ces dernières correspondent aux trois pics exothermiques visibles sur ces figures (pour la pâte P10 prise à titre représentatif). Ces graphes sont donnés à titre d'exemple et les résultats des autres compositions de mortier sont donnés en Annexe 6.17.

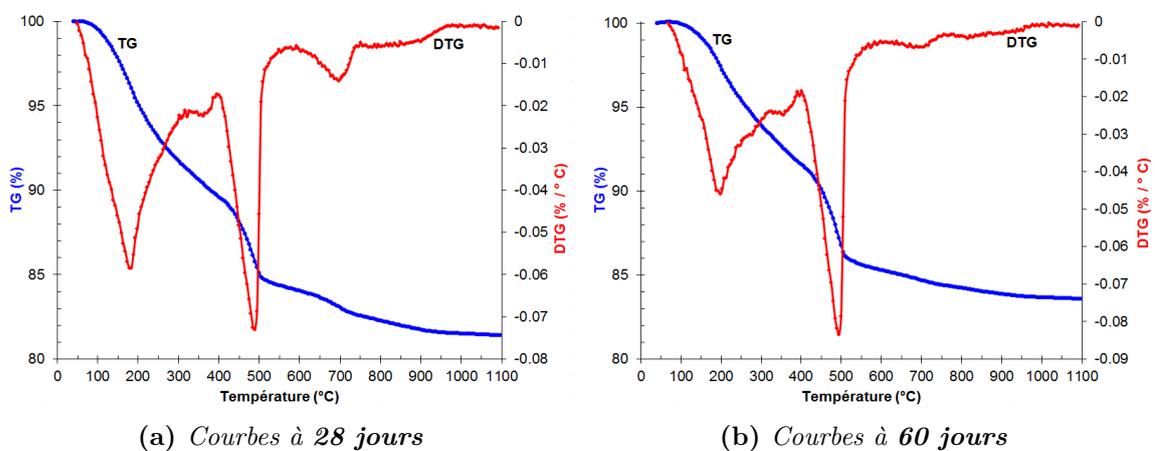


Figure 6.16 – Courbes TG et DTG (Pâte P10)

Notoirement, l'eau de constitution des C-S-H est plus conséquente dans le MT que dans les autres pâtes cimentaires à 28 jours (21,59%) et 60 jours (18,68%). Il semble cependant que l'écart relatif avec la pâte contenant $p = 10\%$ de sédiment est faible. Cet écart est de $\approx 14,2\%$ à 28 jours (Fig 6.17) et est réduit à $\approx 11,4\%$ à 60 jours (Fig 6.18). Ce qui refléterait une progression favorable de la réaction d'hydratation dans le P10 et le P20. En outre, on peut également noter que de forts taux de substitution ($\geq 30\%$) induisent inéluctablement une diminution notable des C-S-H à 60 jours ($\approx 26,9\%$) et donc de la résistance probable et la durabilité [93][150][148][145]. On distingue également que l'analyse du degré d'hydratation montre bien que la présence des sédiments engendre une activité additionnelle car $\alpha(t)$ croit et devient même supérieur à 100% (on atteint 117,31% pour P50 à 28 jours). Car en effet dans le facteur m_c la présence de l'addition est bien prise en considération. Nonobstant la cohérence théorique du modèle de MOUNANGA [152], les résultats de la méthode peuvent être dispersés au vu des valeurs attendues (voir à 60 jours, Tab 6.5). Il semble en effet selon HAMANI [249] que la préparation des échantillons puisse induire dans certains cas une détermination erronée du facteur m_c . Toutefois, ces résultats sont conformes aux résultats obtenus en conductimétrie. On peut

aisément estimer pour les forts taux de substitution, une partie de l'eau devant servir à l'hydratation sert à la consistance et à la fluidité d'une part et/ou d'autre part, il est provoqué la diminution de la surface de contact entre les grains anhydres de ciment et l'eau [249].

Dans un autre volet, ces constatations semblent être confirmées par la détermination de la quantité de CH présente. En effet, les thermogrammes montrent d'abord que les plus fortes valeurs sont relevées pour le MT et le P10 jusqu'à des valeurs faibles pour le P50 (10,70%) soit un écart de 62,30% à 60 jours. Par ailleurs des auteurs tels que DE LARRARD [113] ou GARCIA-DIAZ [147] ont montré que les forts taux de substitution et l'utilisation d'additions de manière général, génèrent une baisse de la quantité de portlandite du fait de sa consommation notamment par les réactions diverses (de type pouzzolanique, etc). Il convient aussi de noter que la détermination de ces indicateurs donne une estimation quantitative du degré d'hydratation de ces matrices mais devrait être complétée par une caractérisation plus exhaustive de la matrice (résistance mécanique, porosité, MEB, etc). En somme, cette analyse laisserait penser que la substitution jusque 10% peut vraisemblablement permettre de satisfaire à des exigences similaires à celui d'un témoin, quoique les forts taux seraient à proscrire. Ce qui paraît en définitive encore confirmer l'impact favorable du traitement physique (Broyage) et thermique (Calcination) dont le sédiment SC a fait l'objet.

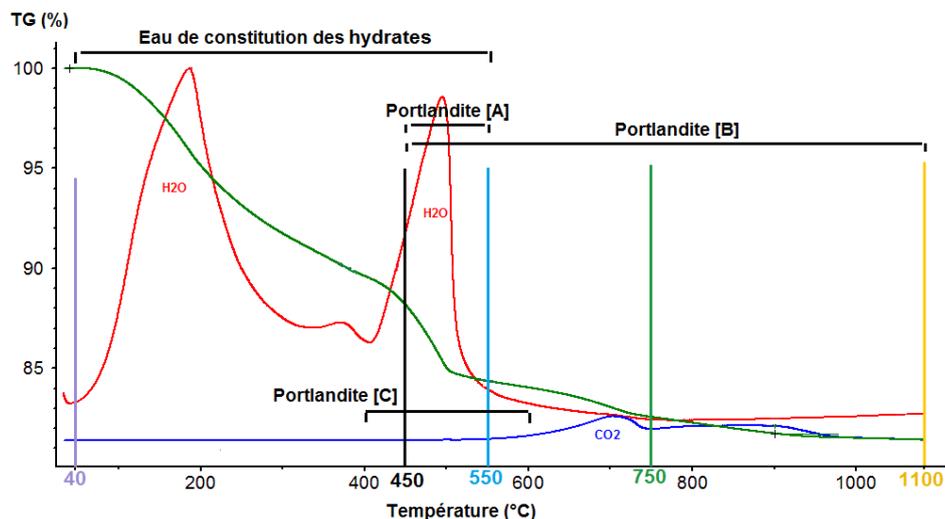
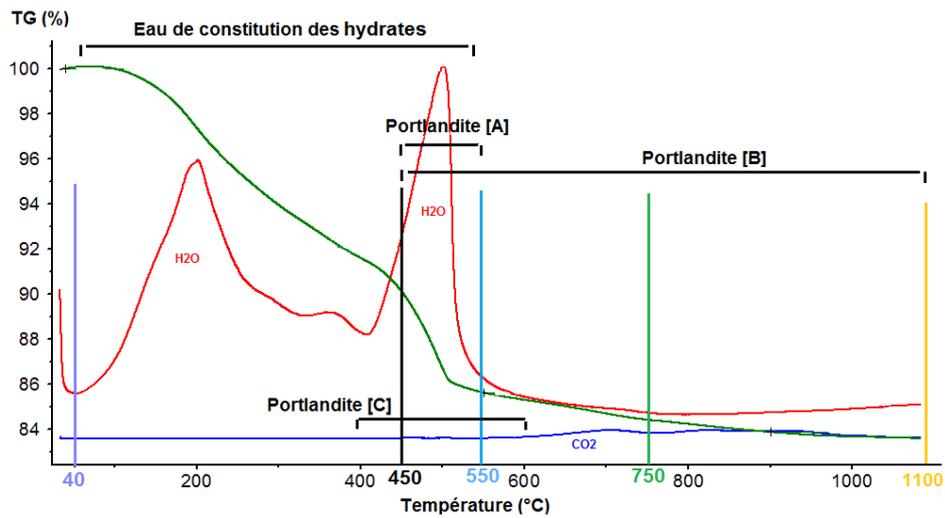


Figure 6.17 – Quantification de l'hydratation par ATG (Pâte P10; 28 jours)³²

32. On désigne alors par [A] = Eq 4.12 - [B] = Eq 4.10 - [C] = Eq 4.15


 Figure 6.18 – Quantification de l'hydratation par ATG (Pâte P10; 60 jours)³³

6.8 Influence sur les cinétiques d'hydratation

6.8.1 Calorimétrie Langavant (NF EN 196-9)

Cet essai consiste à déterminer la chaleur d'hydratation d'un mortier témoin (MT) et divers mortiers substitués à 10%, 15 % et 20% (mortiers MSB, MSC, MSF, MMK, MFC). La méthode utilise un calorimètre semi-adiabatique homologué par la norme *NF EN 196-9 :2000* sur la base d'un appareillage de type CERILH. L'utilisation d'un tel système, en lieu et place d'un système à flux (sans cumul de chaleur), quoique discuté reste fidèle et représentatif. La chaleur accumulée peut d'une part permettre d'accélérer les réactions pouzzolaniques [234][235] et d'autre part promouvoir la solubilité de l'étringite [250]. En tout état de cause, il n'y aurait guère de modification des mécanismes d'assemblage et de formation des hydrates [251][252].

La composition des mortiers étudiés est donnée dans le Tab 6.7 :

Constituant	MT	p = 10%	p = 15%	p = 20%
Désignation	MT	MXX10 ³⁴	MXX15	MXX20
Ciment CP1	360	324	306	288
Addition/Substituant	—	36	54	72
Sable SN	1080	1080	1080	1080
Eau	180	180	180	180
Masse totale			1620	

Tableau 6.7 – Composition du MT et des mortiers substitués pour l'évaluation de la chaleur d'hydratation (NF EN 196-9 :2000); Masse en grammes.

Les résultats peuvent être exprimés en termes de chaleur d'hydratation (voir Eq 6.2;

33. On désigne alors par [A] = Eq 4.12 - [B] = Eq 4.10 - [C] = Eq 4.15

34. XX = Le nominatif de l'addition considérée conformément à la Fig 5.1

Fig 6.19). La chaleur totale Q due aux différentes réactions chimiques est la somme de la chaleur accumulée dans le calorimètre et de la chaleur dissipée dans le milieu ambiant (Eq 6.2).

$$Q = \underbrace{\frac{C}{m_c} \Theta_t}_{\text{Chaleur accumulée}} + \underbrace{\frac{1}{m_c} \int_0^t \alpha \Theta_t dt}_{\text{Chaleur dissipée}} \quad (6.2)$$

- C = Capacité calorifique totale (J/K);
- Θ_t = Différentiel de température entre la cellule de mesure et la cellule référence à l'instant t (en K);
- m_c = Masse du ciment (en g);
- α = Coefficient de déperdition thermique ($J/(g * K)$)

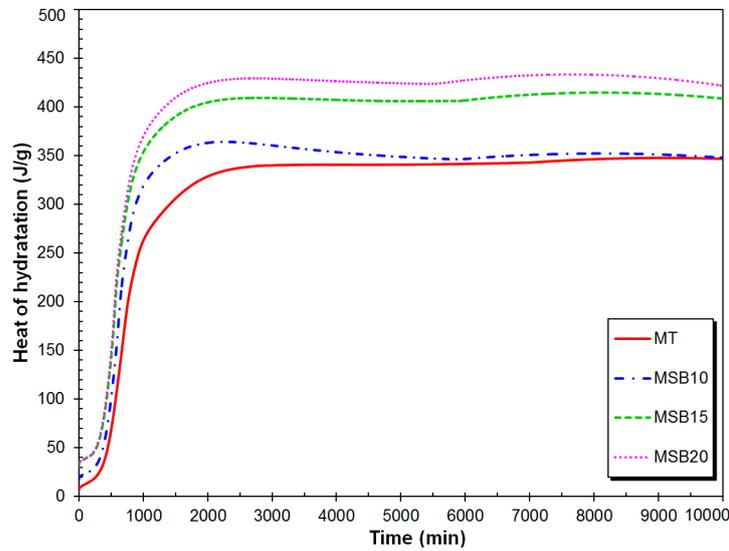


Figure 6.19 – Courbes superposées de chaleur d'hydratation des mortiers à base de sédiment brut (10%, 15% et 20%)

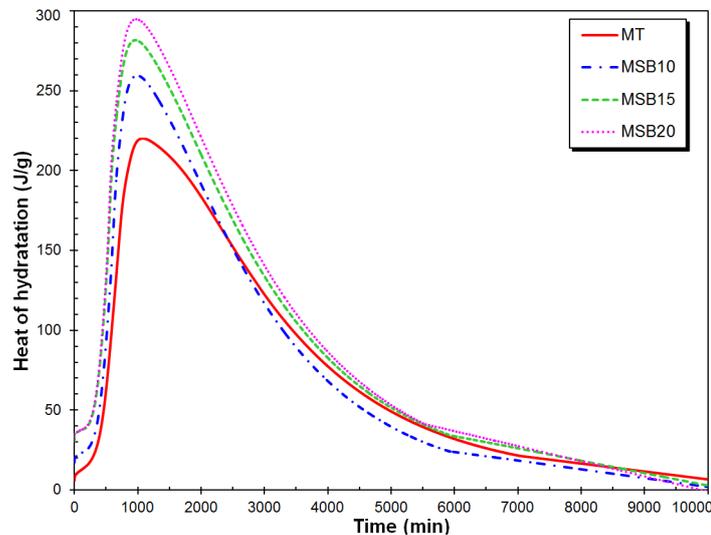


Figure 6.20 – Courbes superposées de chaleur accumulée des mortiers à base de sédiment brut (10%, 15% et 20%)

En terme de chaleur accumulée dans le calorimètre, le MT a atteint une température maximale de $51,9^{\circ}\text{C}$ au bout de $17,80\text{h}$ soit $220,08\text{J/g}$ de chaleur accumulée. Les mortiers MSB10, MSB15 et MSB20 atteignent des pics de chaleur plus importants avec $294,66\text{J/g}$ après $16,68\text{h}$ pour le MSB20 (Fig 6.20). Ce qui pourrait laisser penser à une activité chimique supplémentaire due à la présence des sédiments au sein de la matrice.

Ces constatations préliminaires ont été également confirmées sur les séries MSC et MSF avec pour ce dernier, l'écart avec le MT s'établissant à $39,13\%$ (Fig 6.21).

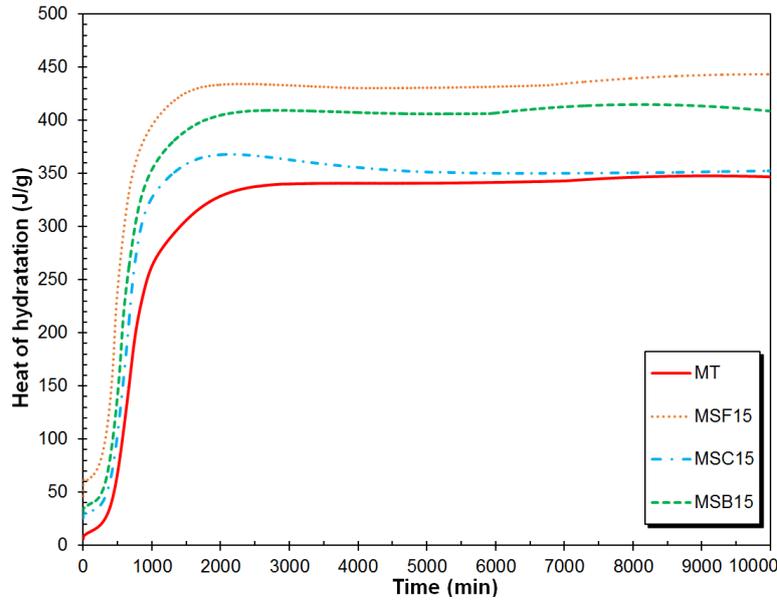


Figure 6.21 – Courbes d'hydratation des séries MT, MSB, MSC, MSF (15%)

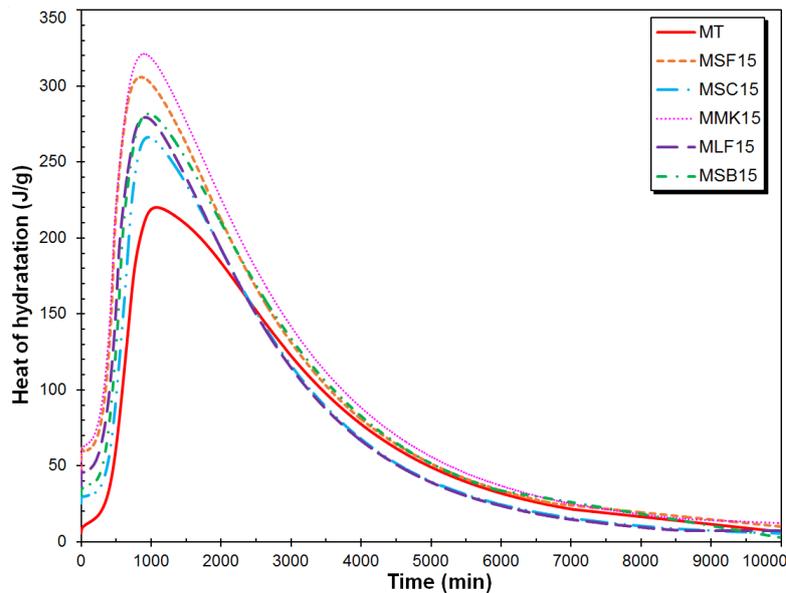


Figure 6.22 – Courbe de chaleur accumulée dans le calorimètre des différents mortiers utilisés (substitution à 15%)

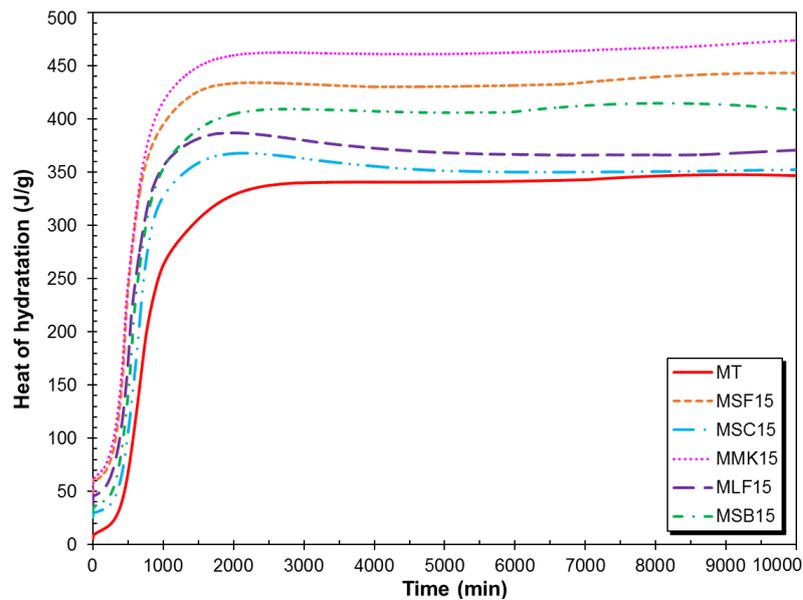
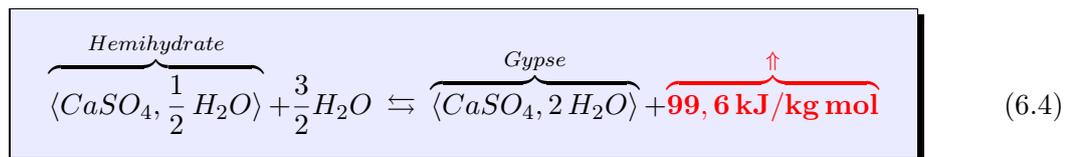
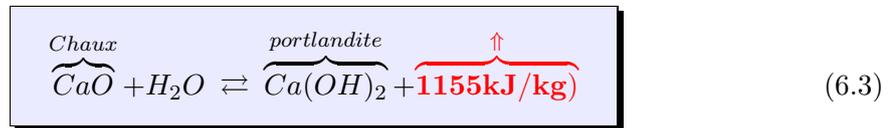


Figure 6.23 – Courbe de chaleur d'hydratation des différents mortiers utilisés (substitution à 15%)

Enfin, en comparaison avec les mortiers MMK (métakaolin) et MFC (fillers calcaires), on relève des chaleurs sensiblement proches entre le MFC et le MSC, tandis les dégagements de chaleur les plus conséquents constatés pour le MMK sont légèrement supérieurs à ceux sur le MSF (Fig 6.23). Le pic dans les courbes de chaleur accumulée (Fig 6.22) correspond en fait à la phase succédant la "fin de prise". Ce qui rime avec le maximum dans le dégagement de chaleur, provoqué par les réactions multiples de dissolution, précipitation et enchevêtrement des différents hydrates (formation du gel solide) [253][156]. En somme, on peut émettre que l'amplitude du pic est vraisemblablement amplifiée avec la présence de sédiments traités. La réaction des pouzzolanes dans une matrice cimentaire est généralement exothermique [234]. L'impact des sédiments est donc ici atypique des pouzzolanes en plus du fait que ce sont des matériaux, qui du point de vue chimique sont à base de silicates. Des impacts similaires ont également été constatés par CYR et al. [154] comme par SAID-MANSOUR et al. [254] dans le cadre d'études sur du métakaolin. Il est ainsi important de rappeler que les réactions d'hydratation, de prise et de durcissement sont des réactions exothermiques (notamment du fait de la chaux entre autres constituants Eq 6.3). Aussi, dans le cas de l'utilisation d'additions minérales, la chaleur supplémentaire éventuelle peut être attribuée à un effet filler ("*filler effect*") relatif à la finesse du produit [151] d'une part, et d'autre part à une activité pouzzolanique, favorable à la nucléation, à la germination [156] et à la croissance des hydrates [215][234][254].

MOSTAFA et al. [255][256] s'est intéressé à l'impact de la présence d'additions actives sur les processus d'hydratation. De manière solide, il fut montré que la chaleur accumulée était supérieure dans les cas de présence d'additions comme les fillers calcaire ou les cendres volantes également [151]. L'étude au travers d'essais calorimétriques menée par SNELLING et al. [215] sur les sédiments calcinés "Flash" a jadis montré l'activité chimique et la

pozzolanité de ces matériaux. Il en est ressorti globalement que les hausses de chaleur constatées avaient pour origine l'action de l'hémihydrate [255], la formation/consumption de portlandite ($Ca(OH)_2$) et la formation de C-S-H créés par les phases actives notamment silico-alumineuses de l'addition. D'autres part, la présence de constituants tels que le sulfate de calcium ($CaSO_4$) et la chaux vive (CaO) pourrait être aussi à l'origine de l'amplification des pics constatés [255] (Eq 6.3 et Eq 6.4 [257]).



6.8.2 Prisometrie à la sonde Vicat (NF EN 196-3)

Ce test a pour but de mesurer le temps de début de prise de pâtes cimentaires à l'aide d'un appareil VICATRONIC I06 091 ou semblable, conformément à la norme *NF EN 196-3 :2009*. On mesure alors l'enfoncement d'une aiguille de 1,13 mm de diamètre dans le mélange jusqu'à l'obtention d'un enfoncement (depth) de $34 \pm 1 \text{ mm}$. C'est d'ailleurs ce paramètre (évolution de la profondeur d'enfoncement en fonction du temps) qui est étudiée dans la suite. La composition des pâtes cimentaires et les résultats sont donnés dans les Tab 6.8 et 6.9. Les Fig 6.24, Fig 6.25a et Fig 6.25b donnent respectivement les résultats du test pour les matériaux SB, SC et SF ainsi que celui de la pâte témoin MT.

Constituants	Témoin	p = 8%	p = 15%
Ciment CP1	500	460	425
Addition/Substituant	—	40	75
Eau	150	158	165
Désignation	MT	MXX8 ³⁵	MXX15

Tableau 6.8 – Composition du MT et des mortiers substitués (8% et 15 %) pour l'évaluation du temps de début de prise Vicat (NF EN 196-3); Masses en grammes.

Constituants	CP1	SB	SC	SF	MK	FC
p = 8%		240	170	196	—	—
p = 15%	216	257	154	164	157	159

Tableau 6.9 – Temps (en minutes) de début de prise Vicat (NF EN 196-3) pour les différents matériaux utilisés.

Pour rappel, la perspective de ce test est bien la détermination du temps théorique du "début de prise" correspondant chimiquement au temps de saturation de la solution

35. XX = Le nominatif de l'addition considérée conformément à la Fig 5.1

interstitielle. En effet, au début de cette phase (dite phase d'accélération), la concentration des ions Ca^{2+} et OH^- atteint son paroxysme [253], tandis que la conductivité devient maximale ; ce qui induit la précipitation de la portlandite jouant le rôle de "gâchette" à la prise ("début de prise") [253].

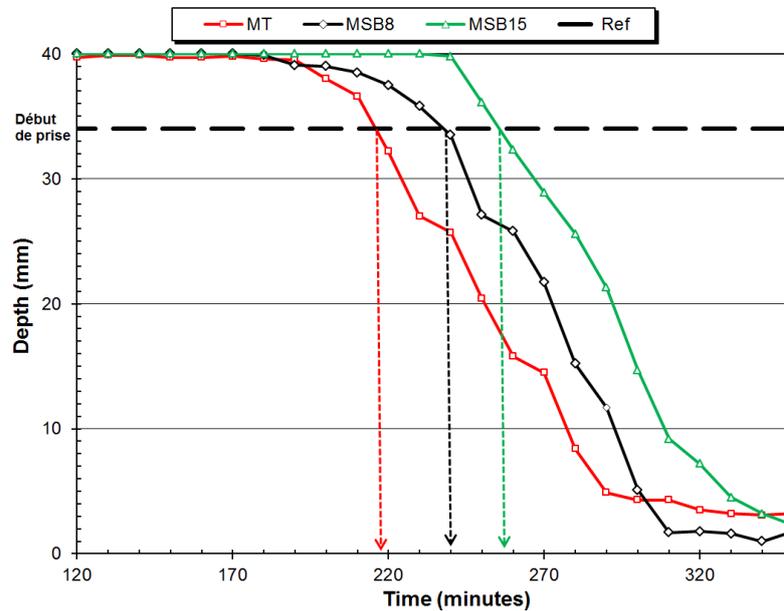


Figure 6.24 – Détermination du temps de début de prise pour les pâtes à base de SB (substitution à 8% et 15%)

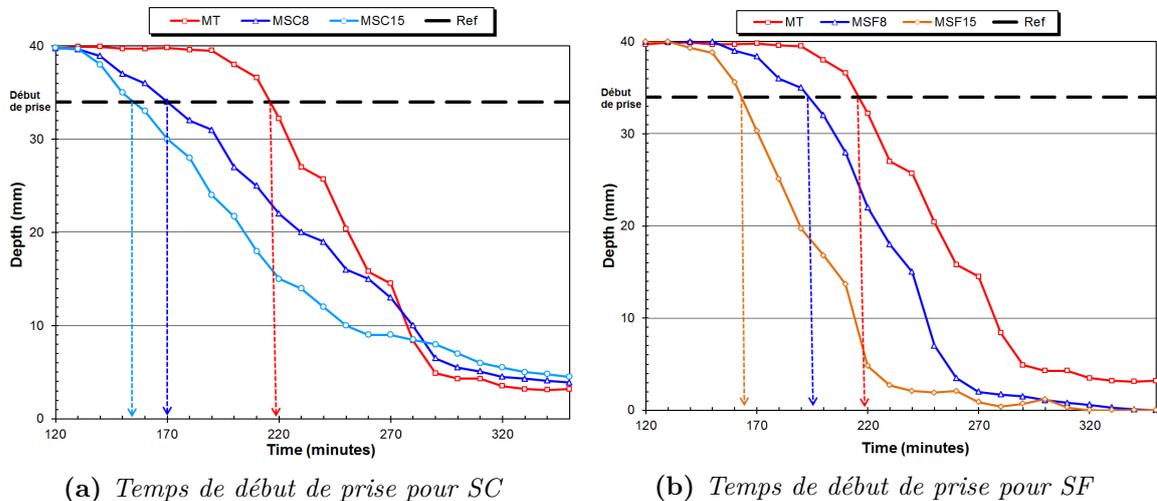


Figure 6.25 – Détermination du temps de début de prise pour les pâtes cimentaires à base de SC et SF (substitution à 8% et 15%)

Les mortiers MSB8 et MSB15 présentent des retards de début de prise de l'ordre de $1\text{min} / 2g$ de sédiments ajoutés. Ces retards sont de l'ordre de 9% à 20% respectivement (Fig 6.24) par rapport au MT. L'effet de retard semble donc être amplifié par la présence des sédiments. On peut également remarquer par ailleurs que ce comportement des séries MSB est totalement distinct de ceux des séries MSC et MSF où il s'agit d'une réduction du temps de début de prise (Fig 6.26). Le début de prise est avancé de 25% à 30% par

rapport au MT. En plus, l'amélioration est accentuée (proportionnelle) avec la présence des sédiments traités avec un effet particulièrement notable pour le SF. Par ailleurs, le temps de latence ou période dormante (entre 0 et 190 min environ, Fig 6.26) est réduit lors de l'utilisation de matériaux calcinés. Ce qui pourrait être le fait d'effets de contraction ou de prise primaire (Fig 6.25a) relatifs aux C-S-H de type E [253]. Il y'a donc eu globalement semble-t-il, une amélioration du processus de prise du fait de la calcination.

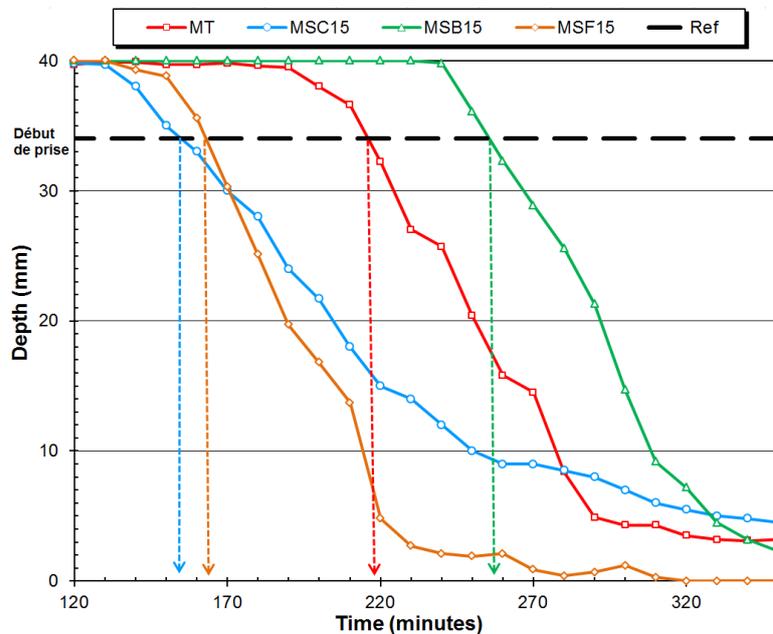


Figure 6.26 – Détermination du temps de début de prise pour les les différents sédiments ; courbes superposées (substitution à 15%)

De la même manière, des mortiers à base de MMK et MFC ont également été préparés et testés. L'analyse comparative présentée à la Fig 6.27 montre que l'amélioration du début de prise reste plus important pour les pâtes à base de sédiments SC. Le MMK et le MFC présentant des temps de prise de 157 min et 159 min respectivement.

En fait, un certain nombre de justifications peuvent être invoquées au vu de ces résultats. On peut ainsi alléguer le fait que la présence des sédiments peut induire des réactions diverses avec la chaux (CaO) diminuant ainsi ses proportions dans le mélange. Cela aurait pour effet d'allonger le temps de prise [150]. Les effets d'ordre physique, relatifs à la finesse existent également mais seraient toutefois secondaires lors des phases initiales de prise.

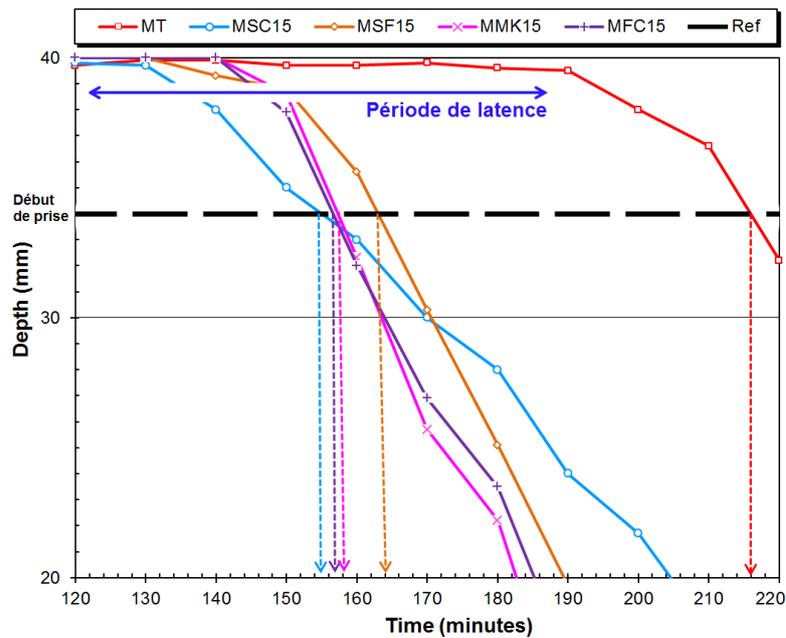


Figure 6.27 – Détermination du temps de début de prise pour les différents matériaux; courbes superposées (substitution à 15%)

D'autre part, les retards constatés peuvent être liés à la présence de contaminants minéraux ou organiques n'ayant pas été éliminés notamment sur le sédiment SB. En effet, selon ARLIGUIE et GRANDET [178], la présence de Zinc (Zn) a le plus grand impact que tous les autres polluants. Sa présence conduirait à une diminution de la résistance à la compression ainsi qu'une diminution de la densité. Le Zinc, par des mécanismes complexes, inhiberait l'hydratation de C_3S et C_3A avec un effet plus prononcé sur C_3S qui sont par ailleurs les principales sources de production de C-S-H et de $Ca(OH)_2$. De même, la présence de nitrate (Ni) conduit à une réduction de l'hydratation du ciment de plus de 50% selon MALVIYA et MINOCHA [176][175]. Notons que ces polluants ont été formellement identifiés à travers l'analyse FX comme étant présents entre autres. Enfin, l'hémihydrate identifié dans l'analyse DRX (Eq 6.4 et Fig 5.23) induit la production de gypse ($CaSO_4, 2H_2O$) qui est un retardateur de prise (son effet ne serait pas dominant sur les matériaux traités). En définitive, on considère que l'impact de ces polluants et "perturbateurs" mériterait en l'occurrence d'être étudié et caractérisé spécifiquement. Les améliorations relevées pour SC et SF sont-elles attribuables à une amélioration de certaines propriétés à l'issue du traitement. La présence de chaux vive (voir section 6.8) ainsi que l'élimination de la matière organique pourraient en être des causes pour le moins partielles.

6.9 Méthodologie de quantification des apports d'ordre physique et chimique à la résistance mécanique globale

Au vu des différents résultats obtenus et constatations réalisées jusqu'ici, il est adéquat de déduire que la présence des sédiments traités génèrent très clairement un apport de résistance et de performance. Dans l'optique de quantifier l'apport de résistance distingué, il a été formulé les mortiers comme par BENZERZOUR et al. [14] nommés MP120 substitués à 8% et 15%. Leur spécificité est dans le fait que ces mortiers sont à base de sable naturel quartzueux ayant une courbe granulométrique similaire à celle du sédiment et aussi une surface spécifique équivalente déterminée par analyse BET. Le but étant d'éliminer dans un premier temps l'effet chimique additionnel potentiellement engendré par la présence des sédiments, tout en conservant la possibilité de nucléation hétérogène (effet physique). Assurément, l'effet bénéfique d'une addition calcinée finement broyée ne peut être attribué à un effet physique seul tel que expliqué par DE WEERDT [151]. Une autre série de mortiers à base d'un sable grossier et dénommés MR400 sera également produit pour quantifier les effets physiques. Le sédiment SC est le matériau qui sera considéré ici pour de multiples raisons :

- ❶ La technique de calcination directe est mieux maîtrisée et est très amplement utilisée et appliquée dans de multiples études.
- ❷ La calcination permet d'éliminer la fraction organique et certains polluants; annihilant ainsi la variabilité des résultats.
- ❸ Le matériau SC paraît être un matériau activé et sa contribution à la résistance peut donc être plus nettement appréciée.

6.9.1 Détermination de l'effet CHIMIQUE

La quantification de l'effet chimique est basée sur le principe expliqué ci-dessus. Considérons la variation de résistance entre le MSC et le MP120 et excluons ainsi l'effet de la nucléation hétérogène et la dilution du ciment [258]. Cette dilution a été jugée égale en proportion dans ces deux mortiers qui contiennent d'ailleurs la même quantité de ciment :

$$\Delta R_{CHEM} = R_{MSC} - R_{MP120} \quad (6.5)$$

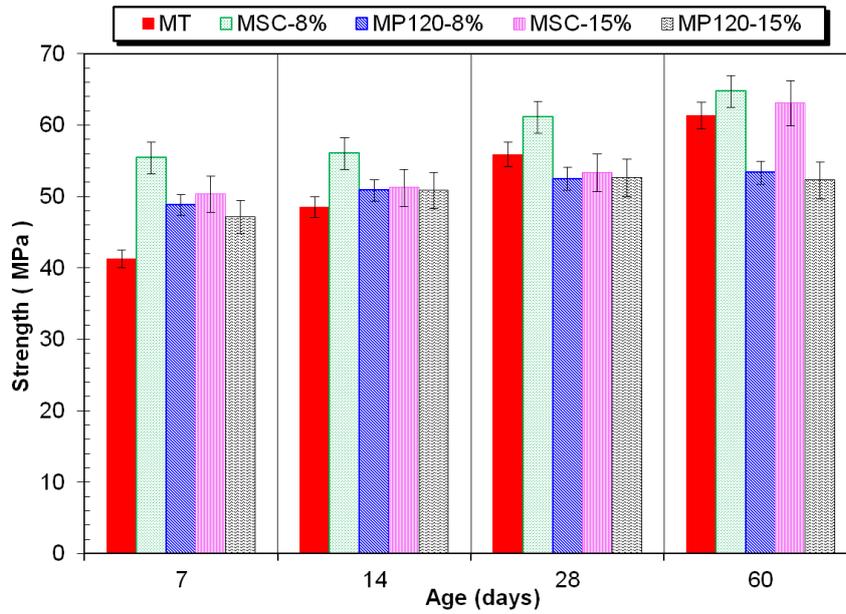


Figure 6.28 – Évolution des résistances en compression du MT, du MP120 et du MSC.

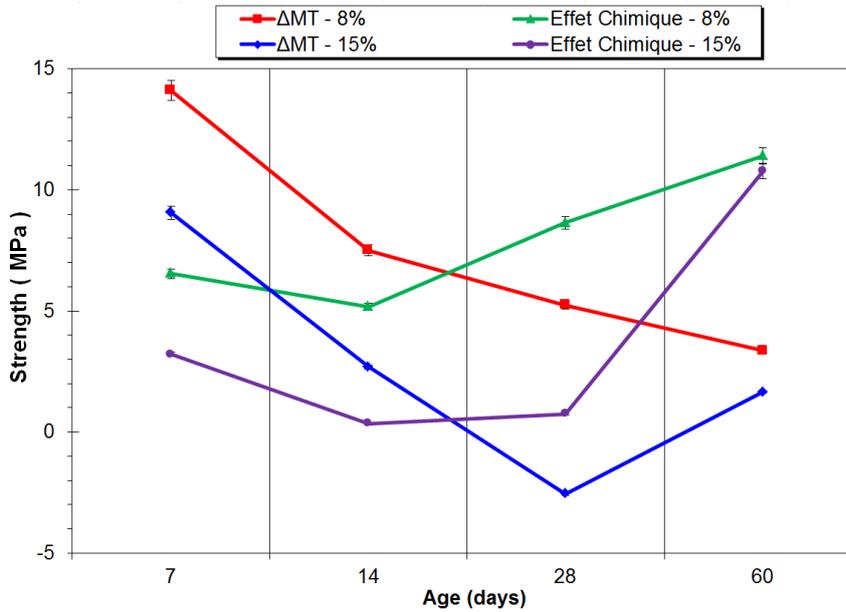


Figure 6.29 – Détermination de la contribution en terme d'effet CHIMIQUE du fait de la présence des sédiments dans une matrice cimentaire et Courbes d'écart de résistance entre le MT et le MSC.

L'effet chimique est donc de l'ordre de 10 MPa à 60 jours et est en outre croissant avec le temps. Sur la Fig 6.29, on peut aussi noter que la différence de résistance (ΔMT) par rapport au MT est positive mais toutefois décroissante. Sans doute parce que le MT contient plus de ciment et que son activité reste marquée en l'occurrence. La présence du SC génère donc un gain de résistance appréciable dans le temps. Le calcul de cet effet par cette méthodologie est conforme à l'activité chimique démontrée de ce matériau (voir section 6.1).

6.9.2 Détermination de l'effet PHYSIQUE

Cet effet est déduit du calcul de l'effet chimique et de la résistance à la compression d'un mortier noté MR400 (Eq 6.6). Pour ce mortier, une substitution de p (%) du ciment a été réalisée à l'aide d'un sable naturel quartzueux relativement grossier assumant $D_{max} \geq 250 \mu m$ et $S_{Blaine} \leq 23 m^2/g$ selon LAWRENCE et al. [258] mais également CYR et al. [208][160]. En même temps, ce type de sable excluait l'effet de la nucléation hétérogène ainsi que l'effet chimique. Il n'influerait pas sur la dilution cimentaire tout en conservant une pseudo-compacité équivalente. Des travaux ultérieurs menés par DE WEERDT et al. [151] ont établi des résultats similaires. Aussi, la finesse a pu jouer un rôle majeur dans les réactions d'hydratation. Plus l'addition est fine, plus les réactions pouzzolaniques initiales sont accélérées et la résistance est élevée au jeune âge [238]. La contribution supplémentaire totale à la résistance peut alors être écrite comme suit :

$$\begin{aligned}\Delta R &= \Delta R_{CPHYS} + \Delta R_{CHEM} = R_{CMSC} - R_{CMR400} \\ \Delta R_{CPHYS} &= R_{CMSC} - R_{CMR400} - \Delta R_{CHEM}\end{aligned}$$

En utilisant l'équation 6.5 on a alors :

$$\Delta R_{CPHYS} = [R_{CMSC} - R_{CMR400}] - [R_{CMSC} - R_{CMP120}]$$

$$\boxed{\Delta R_{CPHYS} = R_{CMP120} - R_{CMR400}} \quad (6.6)$$

Une étude menée par ROZIÈRE et al. [13] a montré l'effet de la nucléation hétérogène en valorisant un sédiment traité dans une matrice cimentaire en utilisant des mesures d'analyse et de cartographie MEB couplées à de la nano-indentation. Les principaux résultats sont :

- ➡ Le module élastique de la pâte de ciment est augmentée de manière sensible.
- ➡ La présence de particules de sédiments génère des sites de nucléation supplémentaires en faveur des hydrates conduisant à une amélioration des processus d'hydratation.

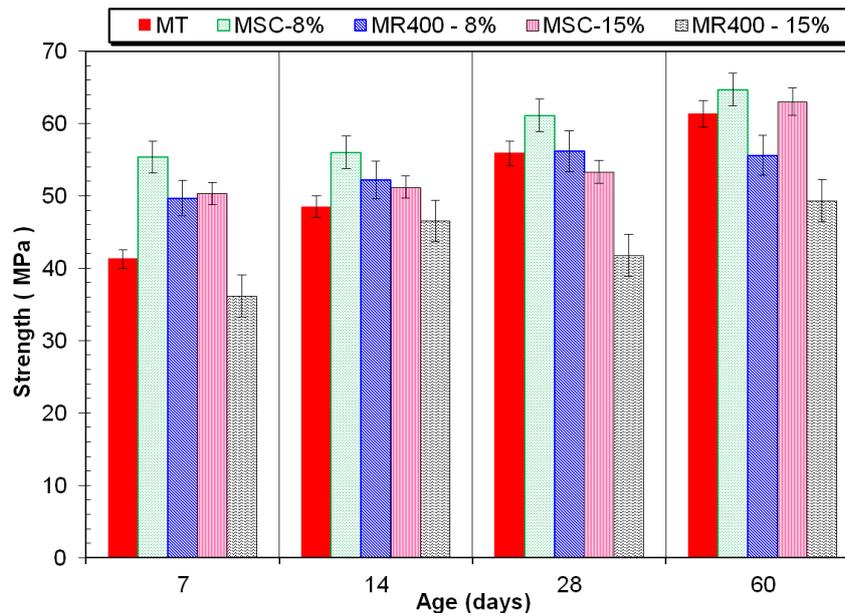


Figure 6.30 – Évolution des résistances en compression du MT, du MR400 et du MSC.

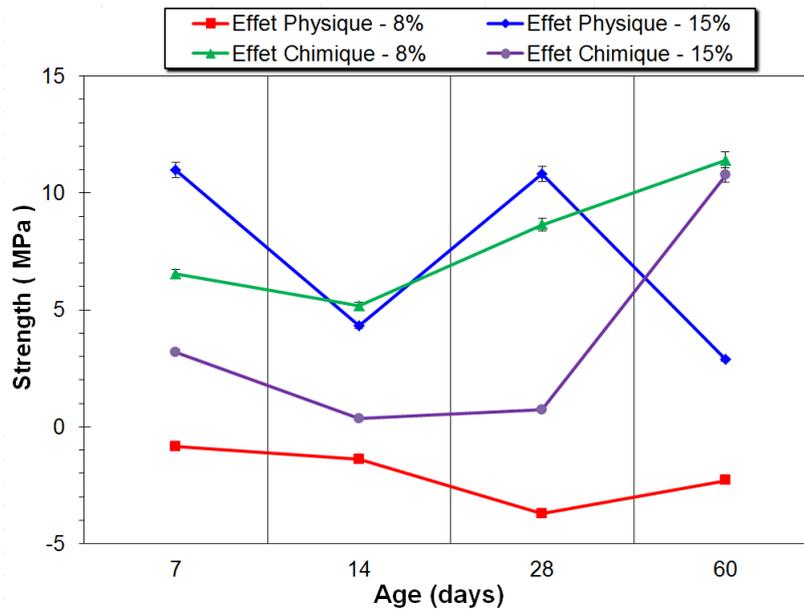


Figure 6.31 – Détermination de la contribution en terme d'effet PHYSIQUE et CHIMIQUE du fait de la présence des sédiments dans une matrice cimentaire.

La Fig 6.30 correspond aux mesures de la résistance à la compression effectuées sur les mortiers MT, MSC et MR400. Celle-ci démontre clairement que la présence de sédiments SC augmente la résistance. À 60 jours, les MSC8 et MSC15 présentent respectivement 64,72 MPa et 63,00 MPa, où le MT est de 63,63 MPa de résistance à la compression. Pour le MR400, la résistance est inférieure sans doute du fait de la nature inerte et la grossièreté du sable utilisé.

Les courbes données à la Fig 6.31 mettent en évidence que l'effet physique diminue dans le temps et a tendance à s'annuler à maturité (60 jours) pour le MSC8 comme pour le MSC15.

En définitive, tout ceci pourrait ébaucher un effet physique agissant en tant que effet à court terme [258][208]. En revanche, l'effet chimique semble lui prédominant et continue de croître après 60 jours (effet à long terme).

L'approche proposée par HE [222][259] pourrait également être intéressante à aborder. Cette approche consiste à déterminer un indice hydraulique H correspondant à un rapport de différences entre la résistance du mortier substitué et le mortier "*inerte*" d'un côté et entre le MT et le mortier "*inerte*" de l'autre. Cette technique ne sera pas plus amplement détaillée ici mais reste globalement cohérente avec la démarche présentée.

Bilan du chapitre

- L'étude et la détermination de l'activité des sédiments utilisés en tant qu'addition minérale permet de mettre en évidence des résultats divers selon le type de test utilisé.

 - ❖ La détermination de l'indice d'activité mécanique (IAM), le test de conductivité ainsi que le test CHAPELLE, ont uniformément montré que les sédiments calcinés (SC et SF) possédaient une fort coefficient d'activité atteignant $\chi = 0,885$ pour le SF et $\chi = 0,725$ pour le SC par le test IAM. Ces coefficients sont cependant légèrement moins élevés par l'essai CHAPELLE ($\chi \approx 0,600$) qui les qualifie ainsi de modérément actifs, mais les résultats restants convergents.
 - ❖ L'application du test de conductivité avec prise en compte des sels dissous est adaptée aux sédiments mais ne l'est pas pour les MK et FS, étant donné que leur activité est sous-estimée par cette correction inspirée de la méthode de PAYA et al. [135] comme montré par AMAR et al.[33].
 - ❖ Les sédiments bruts finement broyés présentent un coefficient d'activité $\chi \in \langle 0,460 \text{ à } 0,490 \rangle$. Leur activité semble plus conséquente par le test FRATTINI, probablement du fait de l'impact de sa surface spécifique plus convenablement prise en compte par cet essai. Une corrélation entre la finesse du produit et sa réactivité a pu ainsi être établie.
- La quantification de l'hydratation par ATG permet de conclure que les pâtes cimentaires contenant 10% de sédiments sont quasi équivalentes à des pâtes témoins exempts de sédiments notamment en terme d'eau d'hydratation des C-S-H. La teneur en portlandite plus faible pourrait être attribuée à sa consommation lors de réactions pouzzolaniques induites.
- Le suivi de la calorimétrie LANGAVANT et du temps de début de prise VICAT permet de mettre en évidence que la présence des sédiments génère un dégagement de chaleur additionnel et un retard de prise pour le SB. Ces effets sont attribués à la présence de phases chaulées ou silico-alumineuses, mais aussi la présence de polluants ou des retardateurs tels que le gypse.
- La résistance mécanique supplémentaire constatée sur les mortiers formulés est attribuable à des effets d'ordre physiques et chimiques. Ces apports sont quantifiables par des méthodes de confection-comparaison par rapport à des mortiers à base de sable inerte. Certaines disparités dans ces tests pourraient être dues à la nécessité d'utiliser des moyens et formules de corrections tenant ainsi compte de phénomènes naturels et/ou induits (carbonatation, effets des sels, etc).

L'objet du chapitre suivant sera d'établir des lois de formulations objectives. Celles-ci seront des versions améliorées de lois existantes, ceci en prenant compte l'effet attesté de la présence des sédiments dans la matrice.

VERS DES LOIS DE FORMULATION ADAPTÉES

Sommaire

7.1	Programme expérimental	200
7.2	Résistance mécanique	202
7.3	Effet du rapport E/L et de la substitution	204
7.3.1	Effet du rapport E/L.....	204
7.3.2	Effet du taux de substitution.....	205
7.4	Effet de la compacité.....	206
7.5	Adaptation numérique des lois de formulation	207
7.6	Validation expérimentale	212
7.7	Influence du type de ciment	213

Une ribambelle de modèles mathématiques ont été développés pour expliciter la dépendance des propriétés mécaniques du béton au rapport Eau/Ciment (voir section 3.1). Parmi ces propriétés, la résistance à la compression reste définitivement l'une des plus significatives et des plus importantes [260]. La présence d'additions minérales change cependant totalement la configuration, les relations et les différentes interactions.

Il existe différents effets, de diverses ordres, qu'il est possible d'attribuer à la présence des sédiments dans les mortiers sur lesquels les essais de résistance sont effectués. La composition de ces mortiers est donnée dans le Tab 7.1. Les rapports Eau/Liant = $\frac{E}{L}$ varient par ailleurs de 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8 et pour chaque $\frac{E}{L}$ donné, les taux de substitution $p = 0\%; 5\%; 8\%; 10\%; 15\%; 20\%; 25\%$ sont alors considérés. Ces mortiers sont à base du sédiment SC, calciné à 850°C pendant 1h.

Il y'a lieu de faire mention ici que la formulation de matrices cimentaires à base de sédiments repose à ce jour, pour l'essentiel, sur des méthodes semi-cohérentes voire empiriques. Ces dernières ne prennent généralement pas en compte un dosage régulier de la quantité d'eau et des différents constituants, et ne permettent pour une kyrielle de cas de prédire la résistance probable à maturation.

Il est présenté dans cette section les résultats ayant permis de développer des lois de formulation inspirées des méthodes existantes (BOLOMEY, FERET, etc), adaptées aux matrices cimentaires à base de sédiments.

7.1 Programme expérimental

Le programme expérimental impliquait dans un premier temps la formulation de $35 \times 2 = 70$ mortiers. Les ciments utilisés sont le CP1 (CEM 52.5N) et le CP2 (CEMI 42.5R) pour tenir compte du facteur relatif au liant. Dans ce qui suit, $MTp(\%)$ désigne le mortier témoin et la nomination des mortiers à base de SC suit en outre la nomenclature suivante : $MSC(10 \times \frac{E}{L})Pp(\%)$ où $\frac{E}{L}$ désigne le rapport Eau/Liant et $p(\%)$ est le taux de substitution. Le fait de faire varier le rapport $\frac{E}{L}$ permet d'apprécier l'influence de l'eau sur la résistance mécanique ainsi que sur la consistance (Fig 7.1). La variation du taux $p(\%)$ donne elle l'influence de la présence des sédiments.

Dans ce cadre, des éprouvettes $4 \times 4 \times 16$ cm conformes au *NF EN196-1* sont confectionnées et testées après 7, 28 et 60 jours en cure humide à 25°C.

Mortiers	E/L	Substitution p(%)	Ciment (g)	Sédiment SC (g)	Eau (g)	Sable (g)
Série S4						
MT4	0,4	0	450,0	0	180,0	1350
MSC4P5	0,4	5	427,5	20,37	181,1	1350
MSC4P8	0,4	8	414,0	32,58	181,8	1350
MSC4P10	0,4	10	405,0	40,73	182,3	1350
MSC4P15	0,4	15	382,5	61,10	183,5	1350
MSC4P20	0,4	20	360,5	81,46	184,7	1350
MSC4P25	0,4	25	337,5	101,83	185,9	1350
Série S5						
MT5	0,5	0	450,0	0	225,0	1350
MSC5P5	0,5	5	427,5	20,37	223,9	1350
MSC5P8	0,5	8	414,0	32,58	223,2	1350
MSC5P10	0,5	10	405,0	40,73	222,8	1350
MSC5P15	0,5	15	382,5	61,10	221,8	1350
MSC5P20	0,5	20	360,5	81,46	220,7	1350
MSC5P25	0,5	25	337,5	101,83	219,6	1350
Série S6						
MT6	0,6	0	450,0	0	270,0	1350
MSC6P5	0,6	5	427,5	20,37	266,6	1350
MSC6P8	0,6	8	414,0	32,58	264,7	1350
MSC6P10	0,6	10	405,0	40,73	263,3	1350
MSC6P15	0,6	15	382,5	61,10	260,1	1350
MSC6P20	0,6	20	360,5	81,46	256,73	1350
MSC6P25	0,6	25	337,5	101,83	253,4	1350
Série S7						
MT7	0,7	0	450,0	0	315,00	1350
MSC7P5	0,7	5	427,5	20,37	309,43	1350
MSC7P8	0,7	8	414,0	32,58	306,1	1350
MSC7P10	0,7	10	405,0	40,73	303,9	1350
MSC7P15	0,7	15	382,5	61,10	298,3	1350
MSC7P20	0,7	20	360,5	81,46	292,7	1350
MSC7P25	0,7	25	337,5	101,83	287,2	1350
Série S8						
MT8	0,8	0	450,0	0	360	1350
MSC8P5	0,8	5	427,5	20,37	352,2	1350
MSC8P8	0,8	8	414,0	32,58	347,5	1350
MSC8P10	0,8	10	405,0	40,73	344,4	1350
MSC8P15	0,8	15	382,5	61,10	336,5	1350
MSC8P20	0,8	20	360,5	81,46	328,7	1350
MSC8P25	0,8	25	337,5	101,83	320,9	1350

Tableau 7.1 – Composition des différentes séries de mortiers préparés à base du CP1 et du SC850T1

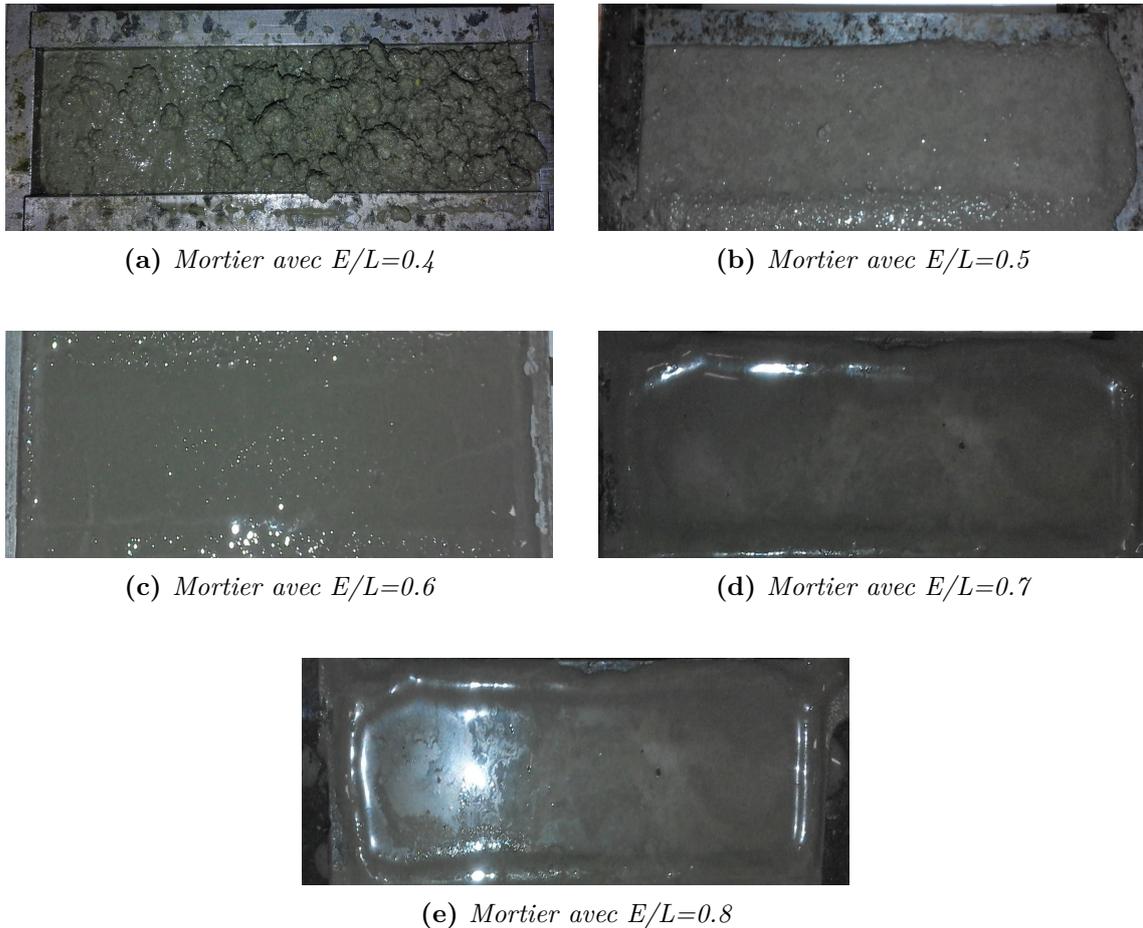


Figure 7.1 – Aspect visuel, à l'état frais, des différentes catégories de mortiers formulés

Dans le cadre de la démarche expérimentale adoptée, nous nous sommes fixés pour objectif de respecter une consistance équivalente pour chaque série de mortier. Pour cela, une demande en eau supplémentaire est considérée eu égard à la présence des sédiments (voir section 5.3). Cependant, pour S4, S6, S7 et S8 ; des valeurs de $\frac{E}{L}$ de 0,42, 0,57, 0,65, 0,73 respectivement sont pris pour les forts taux de substitution (25%). Ceci est du fait que la demande en eau supplémentaire est calculée sur la base de l'essai de consistance normalisée calibrée pour des séries de type S5.

7.2 Résistance mécanique

Les mortiers formulés ont été testés après 7, 28 et 60 jours de durcissement. Des tests de compression ont été effectués pour déterminer l'évolution de la résistance en fonction du temps, du rapport $\frac{E}{L}$ et du taux de substitution des sédiments $p(\%)$.

Les résultats de la Fig 7.2 et la Fig 7.3 révèlent que les mortiers de la série S5 présentent la résistance à la compression la plus élevée comme manifestation d'un optimum. On distingue aussi un optimum de substitution autour de $p = 10\%$ avec l'identification d'équipotentiels concentriques. Un résultat similaire a été trouvé par ÇOLAK [260] lors de l'étude de l'estimation de la résistance à la compression de bétons sur la base d'un

nouveau modèle. La résistance à la compression est également réduite lorsque le rapport $\frac{E}{L}$ est augmenté en raison de la teneur élevée en eau, créant des vides après durcissement. ZHOU et al. [261] a observé que lorsque la teneur en eau croît, la résistance mécanique à la compression est inéluctablement réduite. Les tests de résistance à la compression menés jusqu'à la rupture, ont été conduits à l'aide d'une presse de type INSTRON 5500R, contrôlée en force à la vitesse de 144 kN/min. La référence à 28 jours est considérée dans l'établissement des lois de formulation.

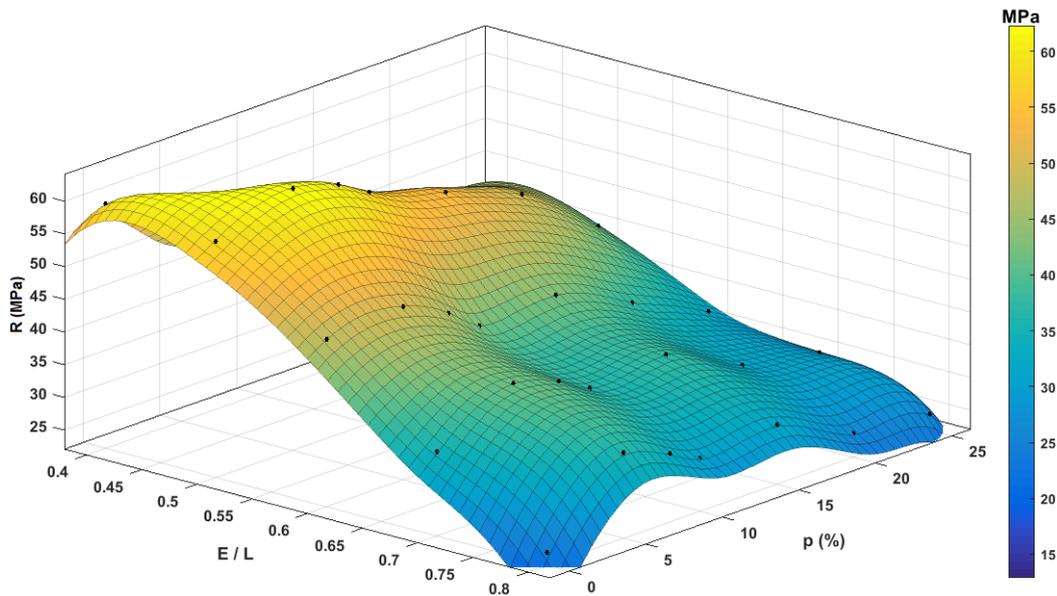


Figure 7.2 – Courbe 3D de la résistance en compression à 28 jours en fonction du taux de substitution $p(\%)$ et du rapport $\frac{E}{L}$

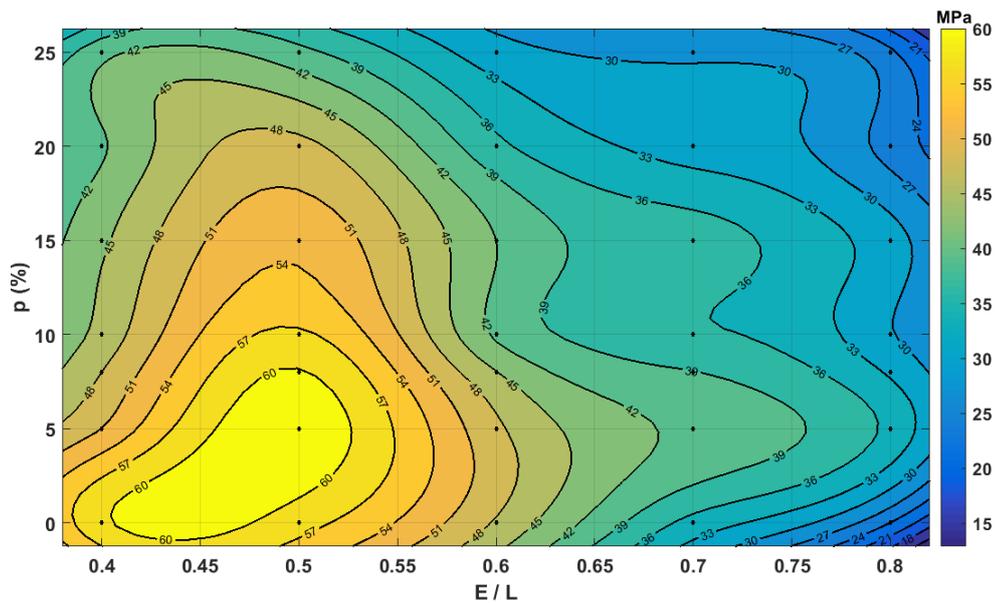


Figure 7.3 – Courbes de niveau - Résistance en compression à 28 jours en fonction du taux de substitution $p(\%)$ et du rapport $\frac{E}{L}$.

7.3 Effet du rapport E/L et de la substitution

7.3.1 Effet du rapport E/L

La variation de la résistance à la compression en fonction du taux de substitution pour chaque rapport $\frac{E}{L}$ est présentée aux Fig 7.4, Fig 7.5 et Fig 7.6. Les résultats montrent une résistance croissante dans le temps, de 7 à 60 jours, pour tous les mélanges. En outre, on observe que plus le rapport $\frac{E}{L}$ est élevé, plus la résistance est faible. Le mortier S5 a atteint une valeur maximale de 65,86 MPa à 60 jours et la plus faible résistance était pour un S8 (23,00 MPa à 60 jours).

L'impact du rapport $\frac{E}{L}$ sur la performance du mortier a été étudié par KIM et al. [262] sur la plage $E/L = 0,45$ à $0,60$. Il a été observé que si le rapport $\frac{E}{L}$ augmente, la porosité croissait jusqu'à près de 150% et la résistance à la compression, elle, réduite à 75,60%. Une investigation antérieure menée par HAACH et al. [263] divulgua aussi qu'une augmentation du rapport $\frac{E}{L}$ améliorerait la fluidité, mais néanmoins entraîne une diminution généralisée des performances mécaniques. Ceci est conforme aux constatations présentement effectuées et aux formules de FERET, ABRAMS, ou de BOLOMEY, etc (présentées en section 3.1), selon lesquelles le rapport $\frac{E}{L}$ varie inversement avec la résistance. En outre, pour tous ces mortiers, il existe une teneur en eau optimale dans le sens de POPOVIC [264] ou TRANH [265] tenant compte de la demande en eau du ciment, du sédiment et des additions fines en général.

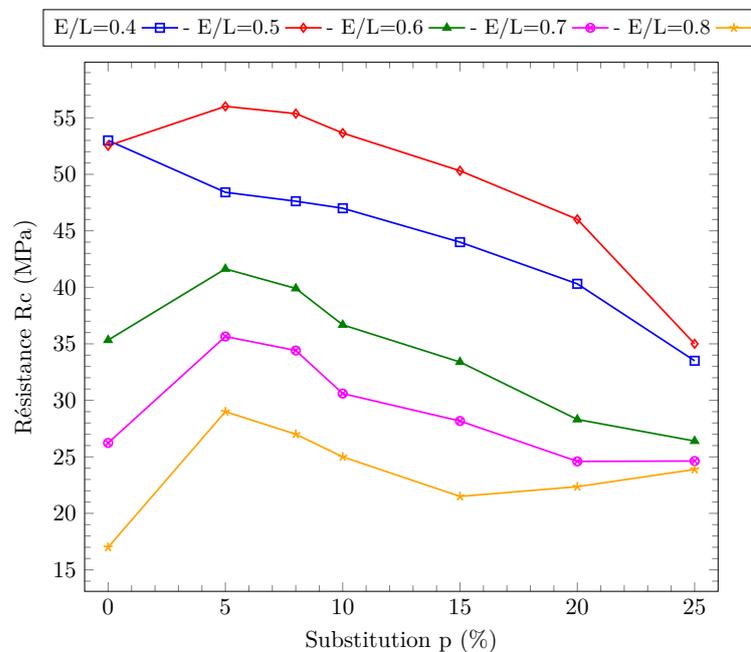


Figure 7.4 – Résistance en compression à 7j en fonction du taux de substitution p (%) pour chaque rapport $\frac{E}{L}$

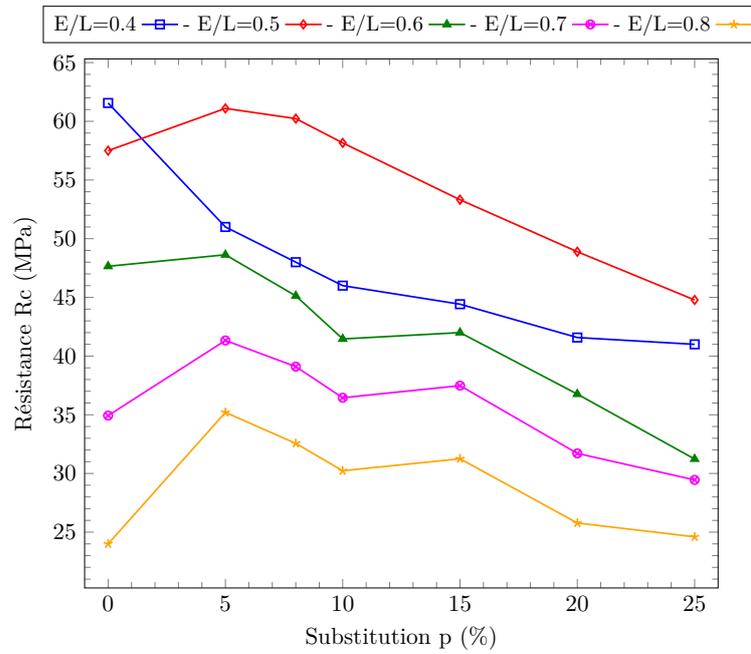


Figure 7.5 – Résistance en compression à **28j** en fonction du taux de substitution $p(\%)$ pour chaque rapport $\frac{E}{L}$

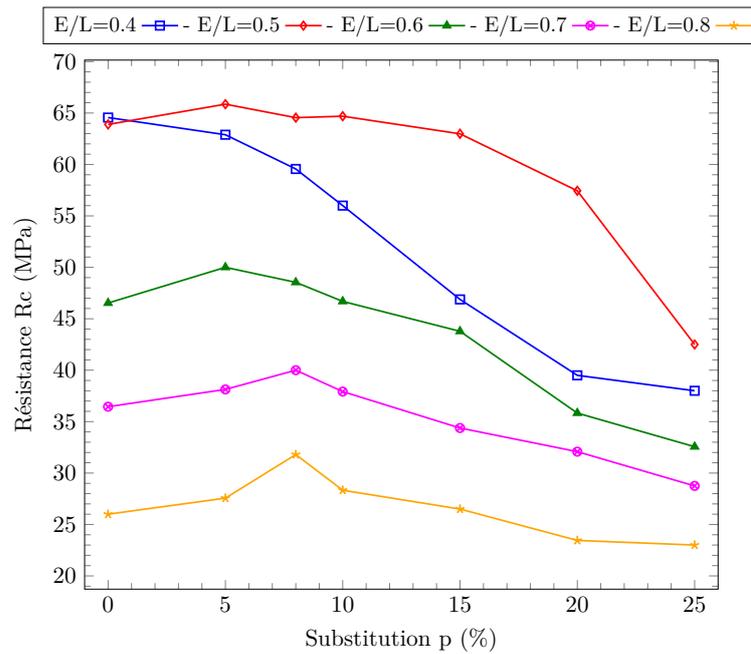


Figure 7.6 – Résistance en compression à **60j** en fonction du taux de substitution $p(\%)$ pour chaque rapport $\frac{E}{L}$

7.3.2 Effet du taux de substitution

Les résultats permettent de dénoter que le MT5 et le MSC5P5 ont la plus grande résistance à la compression à toutes les échéances (Fig 7.4, Fig 7.5 et Fig 7.6). Le MSC5P8 et le MSC5P10 ont présenté des valeurs de résistance similaires ou supérieures au MT (60, 23 MPa et 58, 16 MPa, respectivement) à 28 jours (Fig 7.5). On observe également que pour les séries à haut rapport $\frac{E}{L}$, la résistance de S6, S7, et S8 est très souvent supérieure au

MT pour le taux de substitution optimum. Tous ces éléments démontrent que les sédiments auraient contribué jusqu'à un certain seuil, à améliorer la résistance à la compression globale en favorisant le développement de l'hydratation du ciment [150][266][12][267][258]. Les augmentations de résistance varient de 4% à 27%, en fonction du rapport $\frac{E}{L}$ et de p (%).

Ces effets pourraient également être dus au rôle des sites préférentiels de nucléation lors des réactions cimentaires autour des particules de sédiments fins. Ces dernières permettent une meilleure répartition des produits hydratés (remplissage des vides) et conduisent ainsi à une structuration plus efficace de la matrice telle que démontré par GUETTALA et MEZGHICHE [268]. Les résistances les plus faibles observées pour les séries à $p = 25\%$ indépendamment de $\frac{E}{L}$ et du temps de maturation, sont reliées d'une part à la forte teneur en sédiments en remplacement du ciment, diminuant considérablement les effets de dilution de ce dernier. D'autre part, il y'a bien sûr la demande en eau supplémentaire due au sédiment ; cette dernière devenant excessive et augmente alors la porosité. Cet ajustement est quelque peu indispensable en l'absence d'utilisation d'adjuvant pour garder une consistance et une maniabilité équivalente comme montré par LIM et al. [269]. Enfin, il importe de noter que l'existence d'une proportion optimale est avérée et semble ici être autour de 10 – 15% comme constaté dans des études antérieures sur d'autres types d'additions [270]. Les améliorations de résistance constatées peuvent également être liées à la présence de grains finement broyés (même de nature inerte). Dans leur constat, DAY et SHI [238], ont mis en évidence plusieurs effets liés au traitement tels que : *a*) l'amorphisation de la surface des grains par attraction d'ultrafines à l'issue du broyage optimisé ; *b*) l'accélération des réactions pouzzolaniques au jeune âge (jusqu'à 3 jours de maturation) du fait de la présence de ces additions.

7.4 Effet de la compacité

La Fig 7.7 montre la relation entre la résistance à la compression et le rapport $\frac{E}{L}$ pour chaque taux de substitution. De prime abord, on distingue un développement régulier. Cependant, pour S4, la résistance est inférieure à celle d'une formulation S5, en raison d'une rupture dans l'état de compacité de la matrice. Cela est dû au défaut d'eau et à l'insuffisance de cette dernière, nécessaire pour une consistance pâteuse (formation de boulettes, voir Fig 7.1a). Ainsi, pour la corrélation analytique, nous considérons seulement des formulations S5, S6, S7 et S8 qui sont décrits dans la Fig 7.7 comme correspondant à une « zone d'ajustement régulier ». Il existe toutefois des modèles mathématiques relativement complexes permettant de prendre en compte cette "anomalie" par des lois de type hyperbolique comme proposé par NEVILLE [271] et ÇOLAK [260]. Mais pour des raisons de simplicité, des modèles plus simples seront choisis.

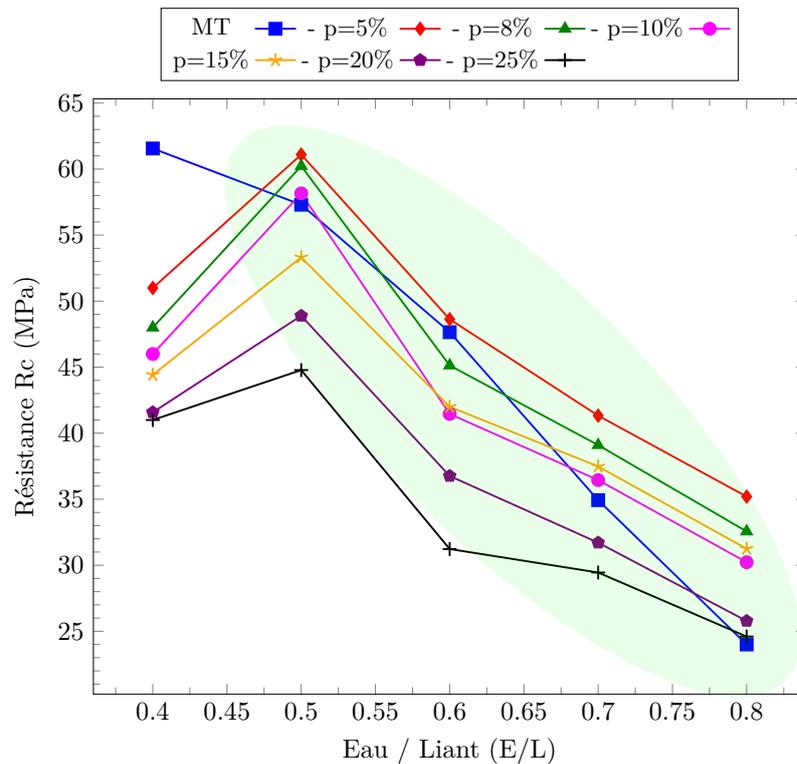


Figure 7.7 – Résistance en compression à 28j en fonction du rapport $\frac{E}{L}$ pour les différents taux de substitution

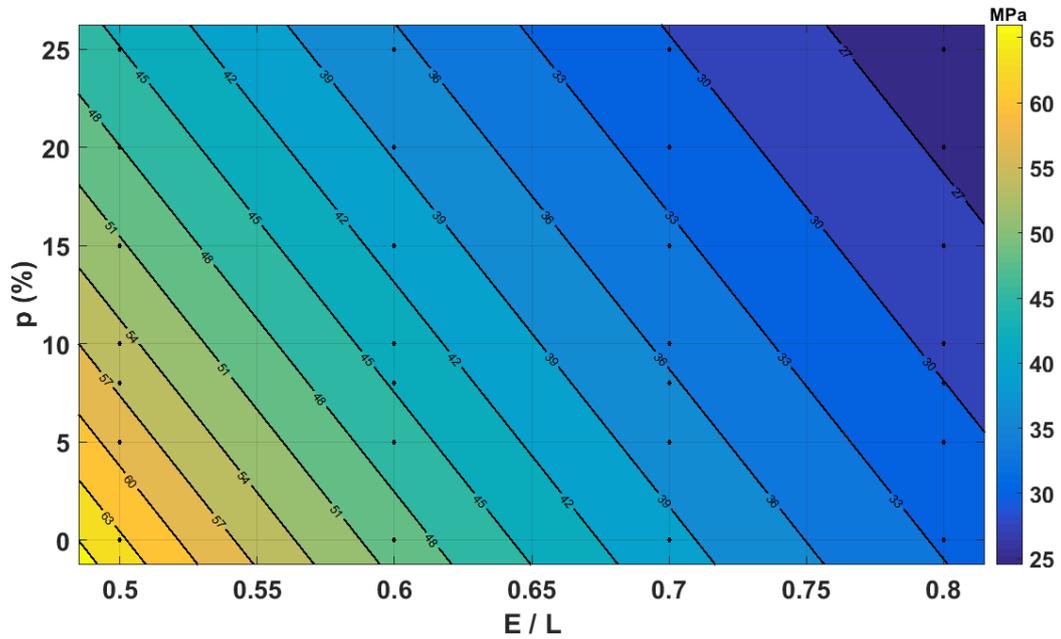
Dans la suite, on déterminera des lois adaptées de prédiction de la résistance probable à 28 jours inscrites dans le domaine cité ci-dessus (Fig 7.7). On utilisera des courbes d'isoréponse dans un système binaire ciment-sédiment comme liant de la matrice.

Il peut exister d'autres types d'influence comme la finesse du produit, la présence d'activateurs, ou encore la température ou le temps de traitement. Par exemple DAY et SHI [272] ont déjà montré qu'au jeune âge et sous certaines conditions, chaque augmentation de $100 \text{ m}^2/g$ de la surface spécifique générerait un gain de résistance de 1.5 MPa .

7.5 Adaptation numérique des lois de formulation

Le choix de la loi la plus appropriée est déterminé par l'évaluation du coefficient de détermination R^2 et du RMSE (erreur quadratique moyenne). Aussi, il est considéré comme critère primordial l'obtention du nombre minimum de paramètres requis par la loi de formulation lors de l'utilisation d'une analyse de régression (Option "curve fitting") sur le logiciel MATLAB®. Aussi, dans le béton ou mortier, il est admis que la majorité des réactions d'hydratation et de durcissement se déroulent à 28 jours (fort gradient) et la résistance à cette échéance est alors représentative. Toutefois, de nombreux codes et règlements utilisent un facteur temporel valant entre $k_t = 1.10$ à 1.24 donnant la résistance entre 60 à 360 jours si cela devait être requis. Ceci est d'ailleurs le cas du BSI (en Grande Bretagne), l'ACI (aux USA), en encore l'ECP (en Égypte) [273].

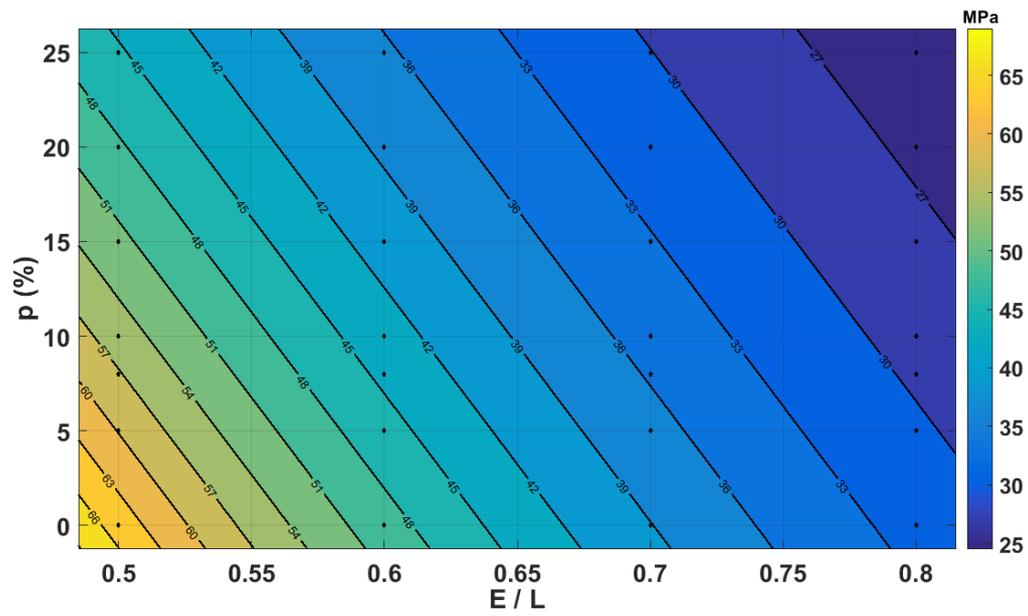
Les figures ci-après illustrent les courbes d'isoresponse prédisant la résistance à la compression de 28 jours sur la base de certaines lois de formulation existantes dans une forme améliorée (plus de 6 lois testées). Ces courbes d'interaction donnent la résistance en fonction du rapport $\frac{E}{L}$ et du pourcentage $p(\%)$ dans un style similaire à l'étude de GHRICI et al. [267].



$$R_{cp} = a * \left(\frac{1}{b * x + y + c} \right)^2 \quad (7.1)$$

$$a = 1145000; b = 176.3; c = 46.24; R^2 = 0.9034; RMSE = 3.527$$

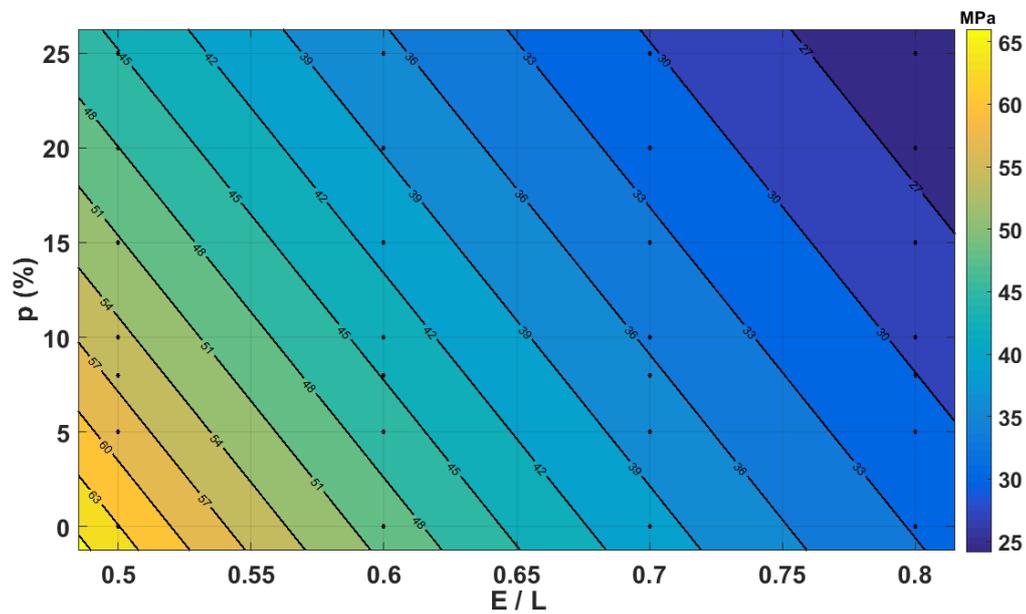
Figure 7.8 – Loi de FERET modifiée ($x=E / L$ et $y = p * 100$)



$$R_{cp} = a * \left(\frac{1}{b * x + y} \right)^{1.5} \quad (7.2)$$

$a = 58200$; $b = 186.3$; $R^2 = 0.9016$; $RMSE = 3.491$

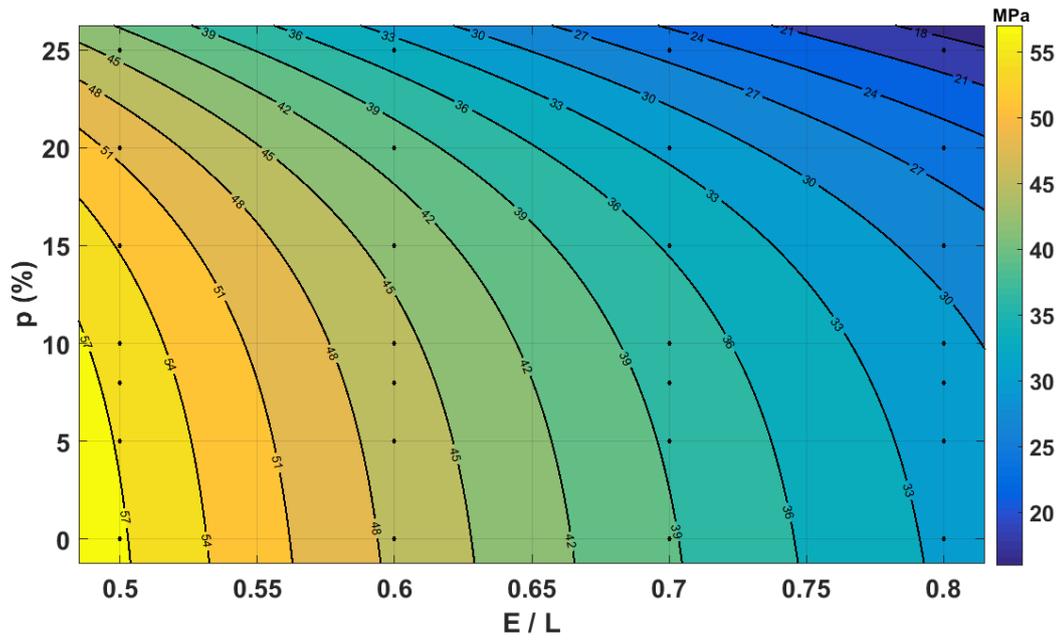
Figure 7.9 – Loi de BOLOMEY-1 modifiée ($x=E / L$ et $y = p * 100$)



$$R_{cp} = a * \left(\frac{1}{x + b * y} + c \right) \quad (7.3)$$

$a = 40.42$; $b = 0.005726$; $c = -0.4389$; $R^2 = 0.9025$; $RMSE = 3.544$

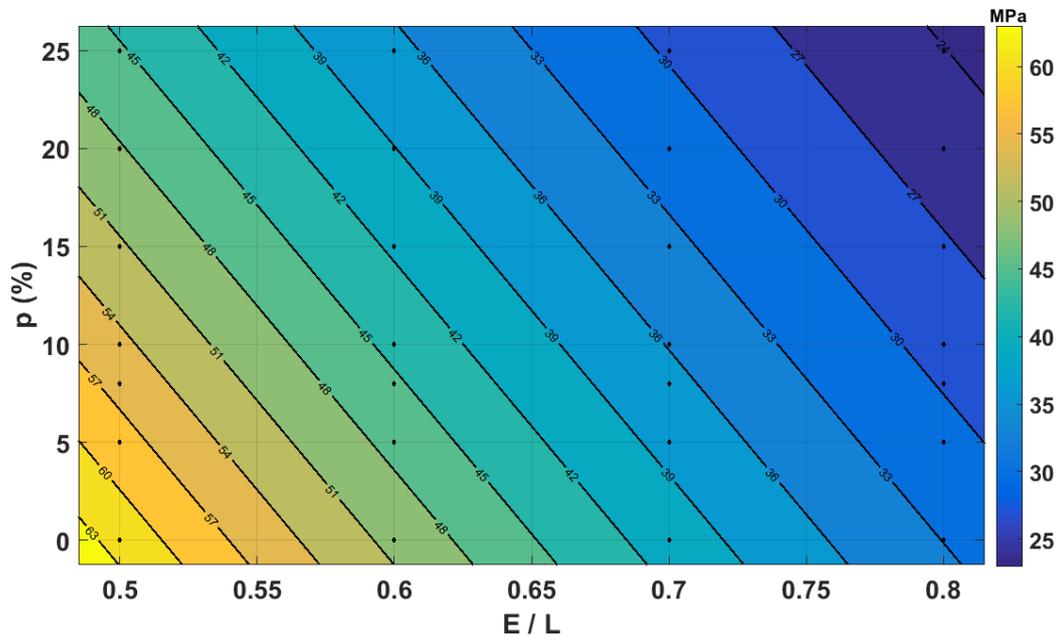
Figure 7.10 – Loi de BOLOMEY-2 modifiée ($x=E / L$ et $y = p * 100$)



$$R_{cp} = \left(\frac{a}{b^x} + \frac{c}{d^y} \right) \quad (7.4)$$

$a = 147.5$; $b = 6.46$; $c = -0.7002$; $d = 0.8871$; $R^2 = 0.9123$; $RMSE = 3.430$

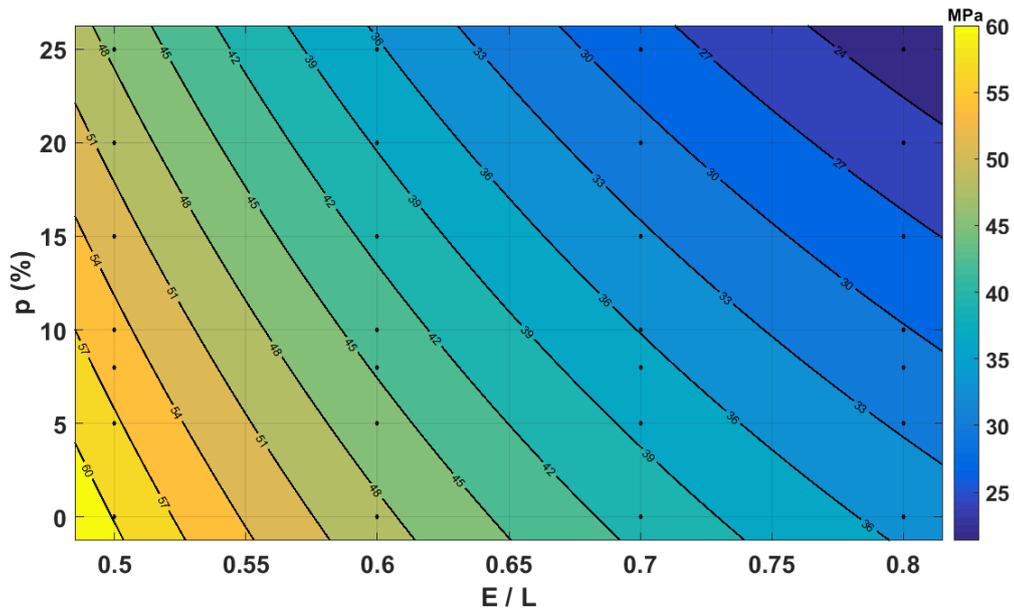
Figure 7.11 – Loi de ABRAMS modifiée ($x=E / L$ et $y = p * 100$)



$$R_{cp} = a * \exp(b * x + c * y) \quad (7.5)$$

$a = 177.7$; $b = -2.107$; $c = -0.01255$; $R^2 = 0.8983$; $RMSE = 3.619$

Figure 7.12 – Loi Exponentielle modifiée ($x=E / L$ et $y = p * 100$)



$$R_{cp} = ax^b + c * y \quad (7.6)$$

$$a = 27.26; b = -1.135; c = -0.4959; R^2 = 0.8852; RMSE = 3.844$$

Figure 7.13 – Loi de POWERS modifiée ($x=E / L$ et $y = p * 100$)

Ces résultats montrent une très bonne corrélation à travers ces formules atteignant un coefficient de détermination $R^2 \gtrsim 0,90$. À la lumière de ces résultats, les lois les plus adéquates semblent être les lois de FERET modifiée ($R^2 = 0,9034$; $RMSE = 3,527$; 3 paramètres nécessaires), BOLOMEY-1 ($R^2 = 0,9016$; $RMSE = 3,491$; 2 paramètres nécessaires) et la loi Exponentielle ($R^2 = 0,8983$; $RMSE = 3,619$; 3 paramètres nécessaires). En effet pour ces formules, on obtient les meilleures corrélations au vu des critères fixés en 7.5, eu égard notamment à l'écart entre les résultats théoriques prédites et les résultats expérimentaux. Notons que la loi de POWERS fait figure de loi assez adaptée ($R^2 = 0,885$; $RMSE = 3,844$; 3 paramètres nécessaires), avec en plus une configuration de courbes concaves, assez typiques et caractéristiques des lois de formulation. L'optimum autour de 10% de substitution apparaît également très clairement sur la loi de ABRAMS modifiée (Fig 7.11) ou on voit que les mortiers avec $E/L \leq 0,7$, les MT et les mortiers avec $p \approx 10\%$ sont situés sur la même équipotentielle.

Ceci est conforme à l'hypothèse présentée plus haut selon laquelle la contribution des additifs minéraux devrait engendrer l'amélioration de la résistance globale. Il est également nécessaire de comparer ces résultats avec ceux de la bibliographie où les sédiments ou les boues ont été utilisés comme addition minérale. La Fig. 7.14 montre la corrélation entre la résistance théorique (prédite à partir de la formule de Bolomey-1) et la résistance expérimentale obtenue dans ces études. Cela met nettement en évidence l'existence d'une prédiction relativement satisfaisante.

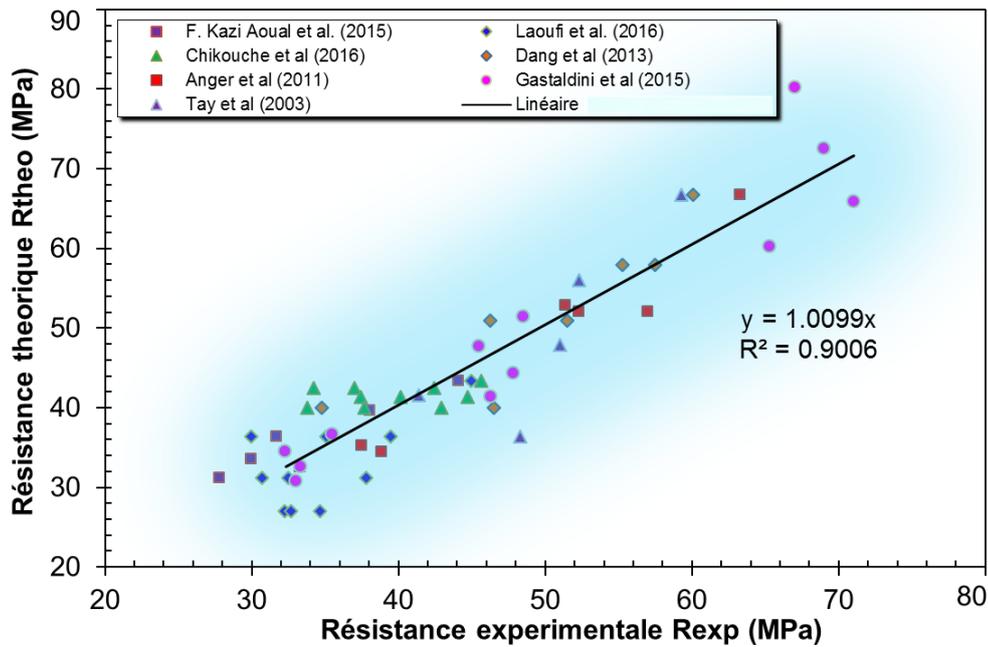
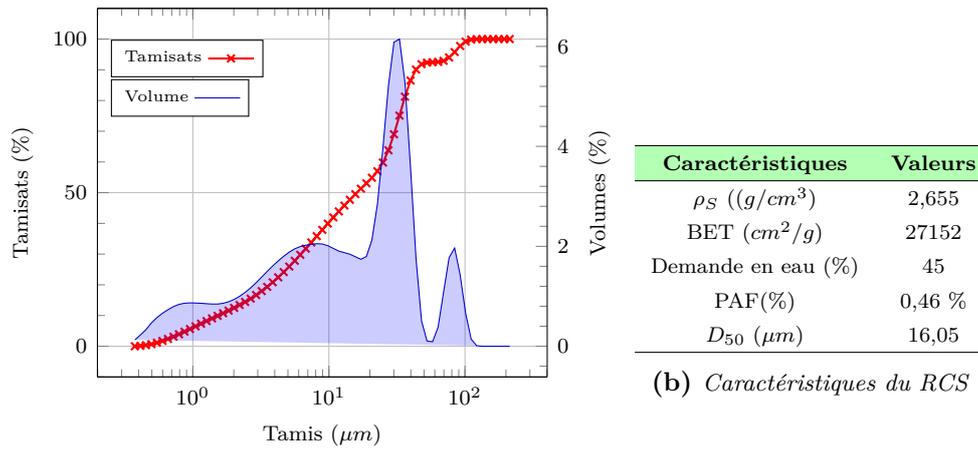


Figure 7.14 – Corrélation entre la résistance théorique prédite par la formule Bolomey-1 et la résistance à la compression expérimentale issue de la bibliographie existante

7.6 Validation expérimentale

La composition des formulations de mortiers pour la validation expérimentale est détaillée au Tab 7.2. Deux séries de mortiers sont formulées à l'aide de deux types de sédiments : le SC (sédiment marin calciné) du GPMD³⁶ et le RCS, qui est un sédiment de rivière broyé et tamisé à $120\ \mu\text{m}$. Ces matériaux ont été traités par calcination à 850°C pendant 1 h. Des éprouvettes prismatiques $40\times 40\times 160\ \text{mm}$ sont préparées sur la base des mortiers formulés et coulés dans des moules en acier conformes à *NF EN 196-1* puis testés à 28 jours. La résistance prédite (R_{theo}), la quantité de ciment (C) et la teneur en sédiments (p(%)) ont été fixées ; le rapport (E/L) et la quantité d'eau E ont été déterminés en utilisant la loi prédictive. Il est présenté dans le Tab 7.2, la composition des mortiers, les valeurs théoriques (R_{theo}) et expérimentales de la résistance (R_{exp}) et l'erreur relative (ε) déterminant la précision de la prédiction. Les caractéristiques du RCS sont données à la Fig 7.15a et au Tab 7.15b.

36. Grand Port Maritime de Dunkerque



(a) Granulométrie du RCS

(b) Caractéristiques du RCS

Figure 7.15 – Caractéristiques du RCS

Formulation	Bolomey-1				Exponentielle			
	SC		RCS		SC		RCS	
Sédiment								
Mortiers	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
Ciment (g)	418,5	369	414	382,5	418,5	369	414	382,5
p (%)	7	18	8	15	7	18	8	15
Sédiments (g)	31,5	81	36	67,5	31,5	81	36	67,5
Sable (g)	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350
Eau/Liant	0,547	0,511	0,493	0,547	0,486	0,516	0,563	0,527
Eau (g)	246,02	229,98	221,80	246,39	218,93	232,43	253,17	236,95
R_{theo} (MPa)	52	48	59	46	60	48	50	49
R_{exp} (MPa)	50,9	45,4	54,3	46,2	53,9	45,1	43,6	49,6
$\epsilon(\%) = \left(\frac{R_{theo} - R_{exp}}{R_{theo}} \right) * 100$	2,0	5,4	8,1	-0,3	10,2	6,2	12,9	-1,2

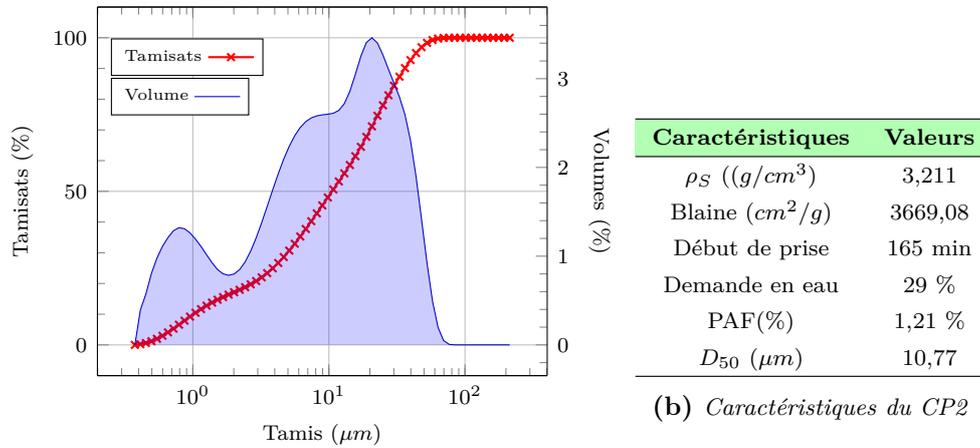
Tableau 7.2 – Composition des mortiers et résultats de la validation expérimentale

Ces résultats permettent de déduire d'une part que, la formule de prédiction de Bolomey-1, avec une erreur relative très faible, semble plus précise que l'expression exponentielle proposée. D'autre part, on peut soutenir que la nature des sédiments semble influencer peu sensiblement les résultats prévus. Mais ce point nécessitera sans doute des investigations plus détaillées et plus vastes eu égard notamment à l'hétérogénéité des sédiments et leur variabilité (composition chimique, caractéristiques physiques, etc).

7.7 Influence du type de ciment

L'influence du type de ciment est étudiée à travers la formulation de mortiers à base d'un portland ciment 42.5R noté CP2 et dont les caractéristiques sont données à la Fig 7.16a et au Tab 7.16b.. Étant donné que seule la résistance à 28 jours est considérée comme déterminante et représentative, dans le cas présent, il a été supposé le caractère "R = rapide" ne porterait pas d'influence sur les résistances mesurées car étant considéré

comme un facteur au très jeune âge. L'analyse des courbes de niveau met encore une fois en évidence l'existence d'un optimum autour de $p = 10\%$ de substitution avec un E/L proche de 0,5 (Fig 7.17). On note que pour les forts E/L , on a une dégénérescence de certaines lignes, du fait de manque de données.



(a) Granulométrie du CP2

(b) Caractéristiques du CP2

Figure 7.16 – Caractéristiques du CP2

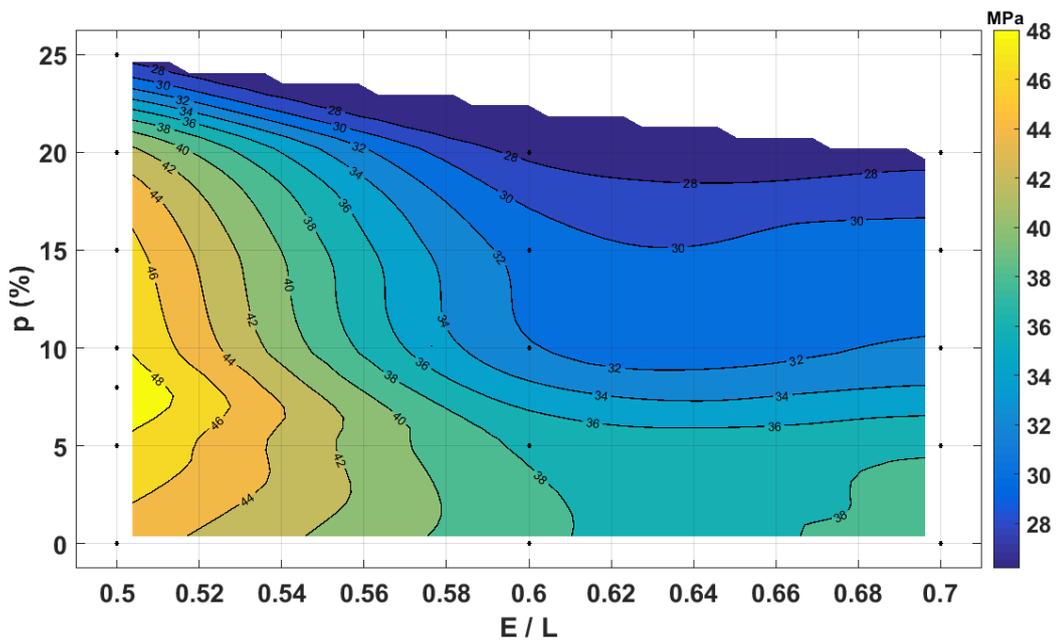
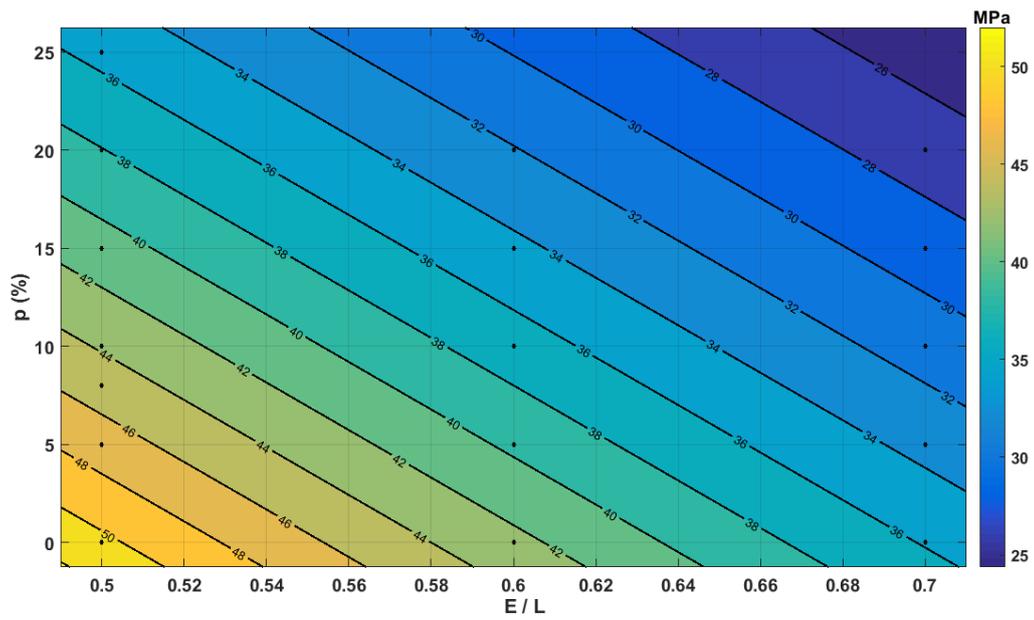


Figure 7.17 – Courbes de niveau - Résistance en compression à 28 jours en fonction du taux de substitution $p(\%)$ et du rapport $\frac{E}{L}$ pour le ciment CP2.

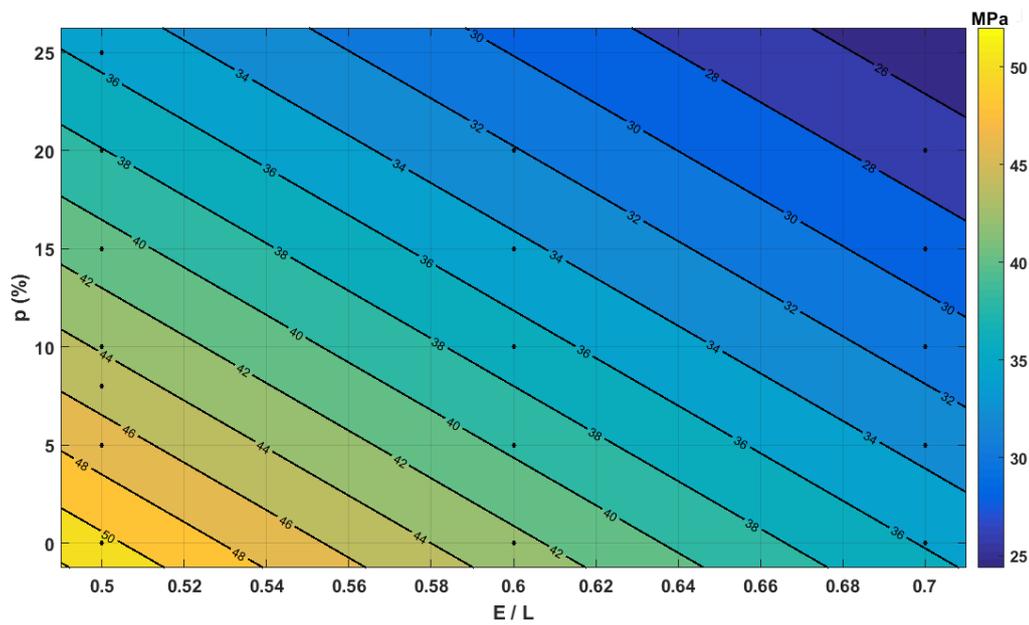
Les résultats obtenus pour le ciment CP2, pour les lois Bolomey-1 et la forme Exponentielle sont donnés à la Fig 7.18 et la Fig 7.19.



$$R_{cp} = a * \left(\frac{1}{b * x + y} \right)^{1,5} \quad (7.7)$$

$a = 43240$; $b = 176,3$; $R^2 = 0,6228$; $RMSE = 4,993$

Figure 7.18 – Loi de Bolomey-1 modifiée ($x = E / L$ et $y = p * 100$) sur les formulations à base de CP2



$$R_{cp} = a * exp(b * x + c * y) \quad (7.8)$$

$a = 118,2$; $b = -1,703$; $c = -0,01406$; $R^2 = 0,6882$; $RMSE = 4,699$

Figure 7.19 – Loi Exponentielle modifiée ($x = E / L$ et $y = p * 100$) sur les formulations à base de CP2

On distingue alors que les paramètres des modèles sont modifiés et les facteurs de corrélation sont moins élevés. Cela s'explique par le fait que seules 17 séries de mortiers ont pu être produites balayant les E/L de 0,5 ; 0,6 et 0,7.

Par ailleurs, on montre cependant que la classe de ciment joue un rôle non négligeable dans la définition des lois de formulation. On remarque que les modèles à considérer pour les mortiers à base de CP2 ont pour base ceux déjà établis pour le CP1 (CEM I 52.5 N) mais il faudrait multiplier le paramètre "a" par un facteur $f = 0,65$. En effet les paramètres autres que le paramètre "a" varient très peu sensiblement (voir Tab 7.3).

Lois de formulation Ciment/Paramètres	Bolomey-1		Exponentielle		
	a	b	a	b	c
CEM I 52.5 (CP1)	58200	186,3	177,7	-2,107	-0,01255
CEM I 42.5 (CP2)	43240	173,3	118,2	-1,703	-0,01406
	$0,65 * a_{CP1} = 37830$		$0,65 * a_{CP1} = 115,5$		

Tableau 7.3 – *Comparaison des valeurs des paramètres des modèles proposés*

Bilan de la partie



- | Le programme expérimental adopté a mis en évidence l'influence du taux de substitution p (%) et du rapport E/L avec la nécessité d'adopter une consistance équivalente pour tous les mortiers. L'existence d'un optimum autour de 10% à 15% est également confirmée.
- | Il existe cependant différents effets dont il serait nécessaire de tenir compte :
 - ❖ Nature et la finesse du produit,
 - ❖ La présence d'activateurs,
 - ❖ La température et le temps de traitement, etc
- | Il peut être mis en place des lois de formulation paramétrées tenant compte de la demande en eau des sédiments et du taux de substitution.
- | La loi de BOLOMEY-1 et la loi Expérimentale validées expérimentalement semblent très adaptées avec coefficient de détermination R^2 autour de 0,90, mais aussi la loi de FERET *modifiée*.
- | Le type de ciment a une influence non négligeable. Il faut prendre en compte un coefficient global proche de 0,65 entre le CP1 (CEM I 52.5N) et le CP2 (CEM I 42.5R).

La dernière partie de ce rapport sera consacrée à l'étude de la durabilité des matrices cimentaires à base de sédiments traités. Cela a pour but d'établir, à travers le concept de performance équivalente (CPE), que la valorisation des sédiments de dragage est scientifiquement, de par des critères généraux, spécifiques et de substitution, plausible.

Page laissée intentionnellement vierge.

DURABILITÉ DES MORTIERS À BASE DE SÉDIMENTS

Sommaire

8.1	Étude de la résistance mécanique	220
8.1.1	Mortiers de la série MSC	220
8.1.2	Mortiers des séries MSF et MSB	221
8.2	Étude de la porosité	224
8.2.1	Étude de la porosité accessible au mercure	224
8.2.2	Étude de la porosité à l'eau	227
8.3	Résistance au gel-dégel	230
8.4	Attaque sulfatique externe	233
8.5	Réaction alcali-granulat	235
8.6	Pénétration des ions chlorure	236
8.7	Acceptabilité environnementale	239

L'étude de la durabilité des bétons ou mortiers passe par la mise en place d'essais de quantification de leur résistance face aux agressions extérieures, mais également son incidence sur le milieu comme par exemple lors des phénomènes de lixiviation. Par ailleurs, les pores existent sous différentes formes dans une matrice cimentaire : les pores squelettiques (liés à la compacité granulaire), les pores de l'air occlus, les pores capillaires et les pores du gel. Ces différentes catégories de pores jouent un rôle capital dans la durabilité. La détermination effective des différentes interactions requiert de garantir des conditions de satisfaction du béton ou mortier tant dans sa pérennité que dans son impact sur le milieu environnant. Dans la perspective de répondre à ces problématiques, les résultats des multiples essais effectués sont détaillés dans la suite. Dans l'optique d'une démarche comparative, la durabilité des mortiers suivants est étudiée :

- ❶ MSB : mortiers à base de sédiments "*BRUTS*"
- ❷ MSC : mortiers à base de sédiments traités par calcination "*DIRECTE*"
- ❸ MSF : mortiers à base de sédiments traités par calcination "*FLASH*".

Cette nomenclature est précisée à la Fig 8.1.

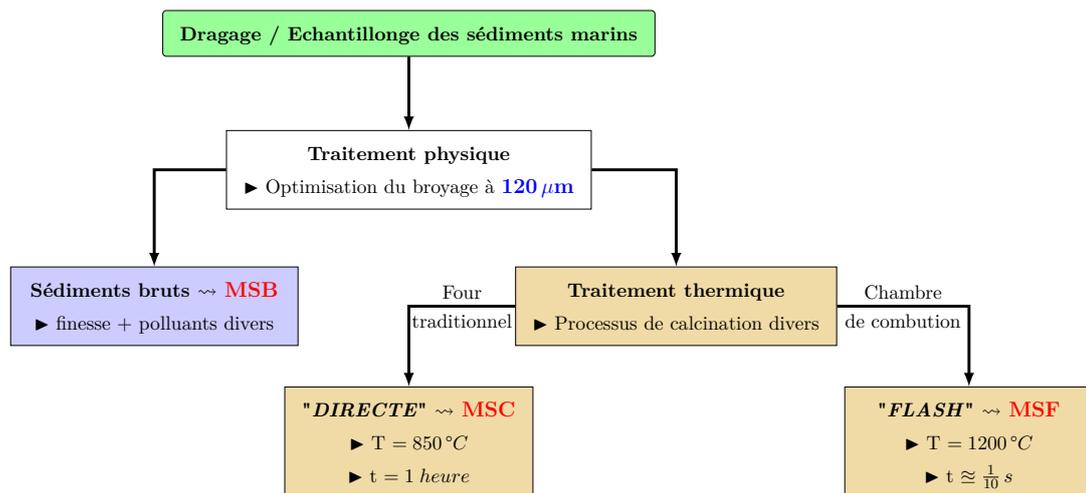


Figure 8.1 – Nomenclature des mortiers utilisés pour l'étude comparative de durabilité

8.1 Étude de la résistance mécanique

8.1.1 Mortiers de la série MSC

La résistance mécanique est un indicateur de durabilité de type "général" [274][275]. Son étude donne donc un aperçu sur la qualité de la matrice cimentaire par rapport aux éventuelles agressions du milieu.

La Fig 8.2 présente les résultats de la résistance à la compression et à la flexion pour les trois mortiers MSC formulés ainsi que le MT. Les résultats montrent que la résistance à la compression comme la flexion diminue avec l'augmentation du ratio de sédiments traités (tests réalisés sur les mêmes éprouvettes). Les séries MSC10 et MSC20 ont presque la même résistance à la flexion ($\approx 11,3$ MPa) que le MT à 60 et 90 jours. Ce qui tend à

montrer que la résistance diminue d'une façon quelque peu linéaire en fonction de taux de substitution, mais cependant, la présence d'un optimum autour de 10% peut être distingué. En outre, la résistance baisse sensiblement pour le MSC30 qui n'atteint que 48,1 MPa à 90 jours.

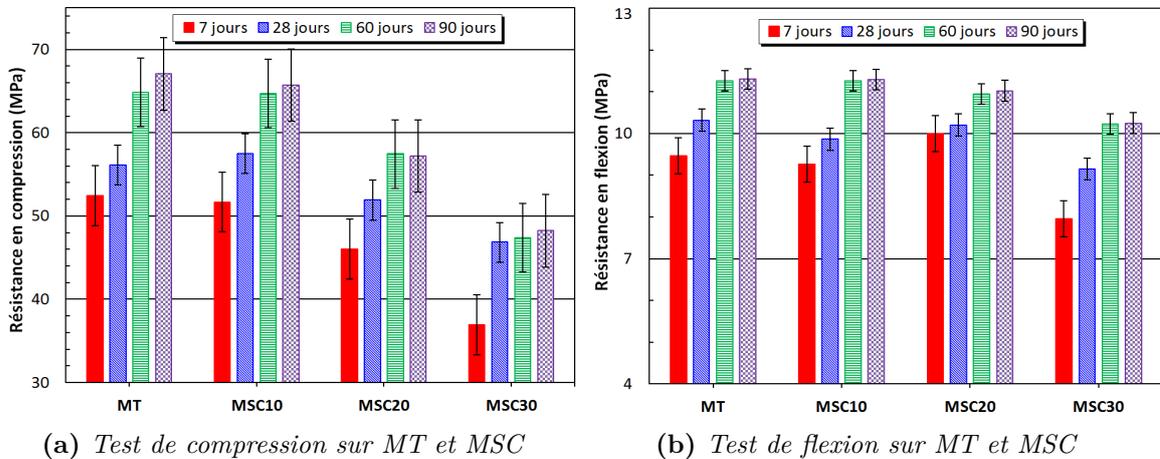


Figure 8.2 – Résultats des tests de compression et de flexion sur MT et les séries MSC à 7, 28 et 60 et 90 jours.

Tout compte fait, les mortiers avec 10% de sédiments présentent une globale bonne tenue mécanique, équivalente à celle du MT.

La Fig 8.3 représente l'évolution du module dynamique d'élasticité. Il confirme alors les résultats précédents avec même un module du MSC10 (44,18 GPa) légèrement supérieur à celui du MT (44,06 GPa) à 90 jours, dans la même tendance qu'à 28 et 60 jours.

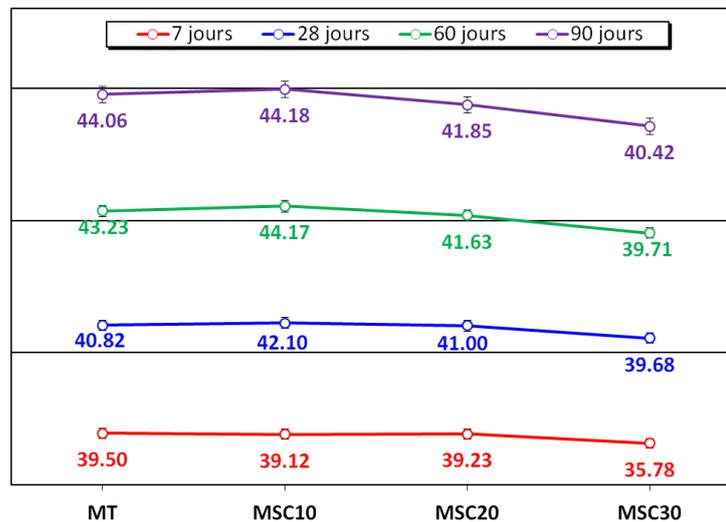


Figure 8.3 – Module dynamique d'élasticité (en GPa) des séries de mortiers MSC à 7, 28, 60 et 90 jours (la ligne continue est sans aucune signification physique)

8.1.2 Mortiers des séries MSF et MSB

Les résultats de la résistance à la compression pour les mortiers à base de SF sont présentés dans la Fig 8.4a et la Fig 8.4b.

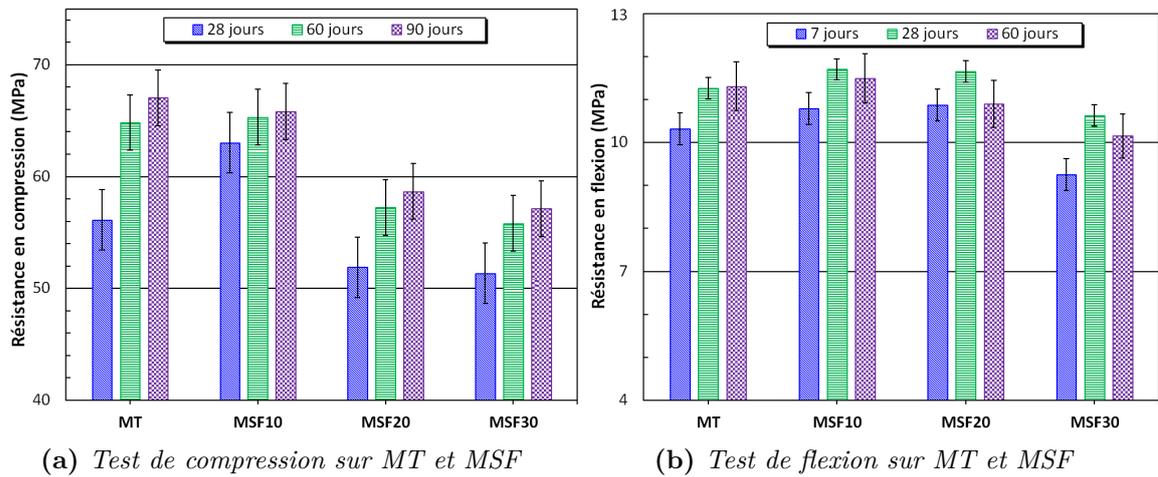


Figure 8.4 – Résultats des tests de compression et de flexion sur MT et les séries MSF à 28 et 60 et 90 jours.

Les résultats prouvent que la résistance à la compression pour le mortier MSF10 (63,04 MPa) correspond à une amélioration de la résistance mécanique à 28 jours. Comparée au MT, celle-ci est supérieure d'environ 13%, puis les valeurs sont sensiblement égales à 60 jours et 90 jours. Conjointement pour le MSF20 et le MSF30, la résistance du MT ne dépasse de plus de 15% celle d'aucun de ces mortiers. Pour ce qui est de la flexion, le MSF10 comme le MSF20 présentent une résistance atteignant $\approx 11,50$ MPa à 60 jours, supérieure au MT (11,20 MPa). Enfin l'écart de résistance en flexion entre le MSF30 et le MT est inférieur à 10%. Toutes ces constatations pourraient être expliquées par une activation thermique du sédiment SF à l'issue du traitement subi, contribuant à une amélioration généralisée de la résistance [215].

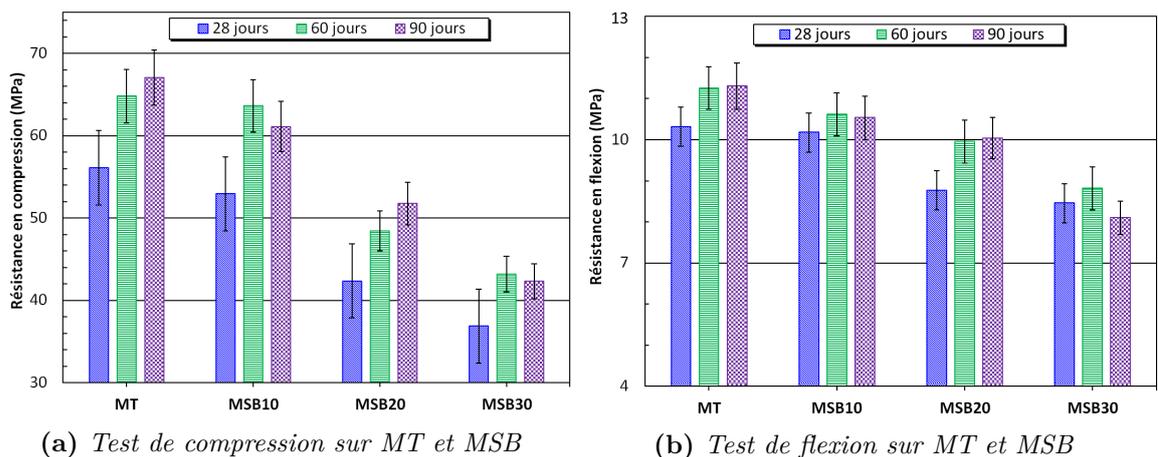


Figure 8.5 – Résultats des tests de compression et de flexion sur MT et les séries MSB à 28 et 60 et 90 jours.

Pour les mortiers à base de SB, la résistance à la compression du mortier MSB10 (valeur maximale = 61,11 MPa à 90 jours) est supérieure à celle des mortiers MSB20 et MSB30 avec une progression quasi linéaire (Fig 8.5a et la Fig 8.5b). Néanmoins elle reste inférieure de près de (9 %) à celle du MT et du MSF10 et cela à toutes les échéances, en compression

comme en flexion. La résistance augmente pour toutes les formulations entre l'échéance 28 jours et 60 jours comme pour le MSF et le MSC. Par ailleurs, la résistance décroît avec la forte augmentation du taux de substitution pour les trois types de sédiments. Pour un taux de 30% elle chute de 15% environ pour le SF, de 28% pour SC et de 37% pour SB comparé au MT. Cela pourrait être relatif à la forte diminution de la quantité de ciment présente dans ces formulations (diminution des effets de dilution) et la demande en eau supplémentaire.

Tout bien pesé, plusieurs effets antagonistes concomitants seraient à l'origine de ces constatations. En effet, il se pourrait, comme mis en exergue par DAY et SHI [272] puis par SINGH et al. [139], que la forte surface spécifique des sédiments broyés, génère un effet "écran" vis-à-vis des grains cimentaires. Dans ces conditions, les particules d'eau atteignent plus difficilement ces derniers qui voient leur hydratation effective quelque peu entravée lors de fortes substitutions. Toutefois, la quantité d'eau supplémentaire considérée relative à l'"absorption" de sédiments pourrait-elle avoir une action finale bénéfique selon SNELLINGS et SCRIVNER [234] avec comme effets notables : **a)** L'hydratation complète du ciment présent ; **b)** La création d'un espace volumique suffisant pour le développement des hydrates.

Enfin, la présence d'activateurs naturellement présents à base de Sulfates ou de Chlorures peut expliquer les effets d'amélioration au jeune âge [238]. Les résultats de la détermination du module dynamique pour les séries MSF et MSB sont présentés dans la Fig 8.6 :

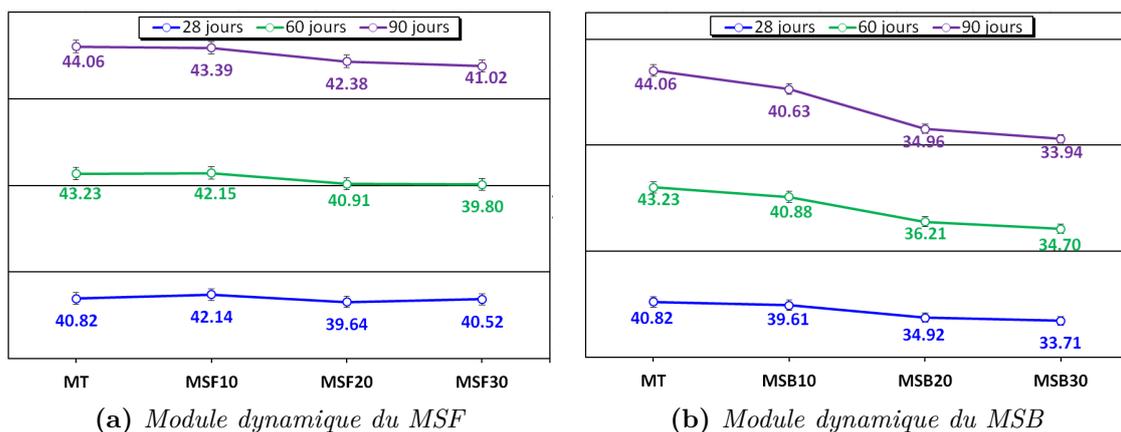


Figure 8.6 – Module dynamique d'élasticité (en GPa) des séries de mortiers MSF et MSB à 28, 60 et 90 jours (la ligne continue est sans aucune signification physique)

On remarque alors que les observations réalisées pour la résistance mécanique sont alors confirmées. Autrement dit, le module dynamique diminue avec l'augmentation du taux de substitution. En revanche, il subsiste une quasi équivalence entre MSF10 et le MT, laissant penser à l'existence d'un optimum comme déjà suggéré.

8.2 Étude de la porosité

La porosité est étudiée par intrusion de mercure et par absorption d'eau. En ce qui a trait à la porosité mercure, il s'agit en fait d'une détermination de porosité à l'aide d'une technique d'intrusion de mercure conforme au *NF P 94-410-3*. Ce test fournit un résultat global ("*porosité totale*"), indicateur de la qualité du matériau, qui est bien corrélée avec la résistance à la compression et est aussi un indicateur de durabilité [109]. Par cette méthode, la gamme de pression de mercure atteinte 30000 psi (206 MPa). La porosité à l'eau est-elle déterminée grâce à des pesées d'échantillons à différents états hydriques et hygrométriques.

8.2.1 Étude de la porosité accessible au mercure

D'emblée, pour ce qui est des séries MSB, la porosité basse du MSB10 est attribuable sans doute en partie à la forte surface spécifique des sédiments broyés qui améliorent la compacité et l'hydratation. Toutefois, pour les pourcentages élevés ces effets sont dominés par la présence de particules organiques ou l'effet de la demande en eau ; ce qui induit une forte porosité ($\geq 16\%$ pour le MSB30 ; Tab 8.1).

Les résultats du test de porosité au mercure (Tab 8.2) montrent que le MSC20 a une porosité interne de 15,53% à 28 jours, tandis que la porosité du MSC30 est de 16,92%. Aussi, on constate que les comportements du MT et du MSC10 sont assez proches à 60 jours (13,77% et 14,11%, respectivement). Le MSC10 est le mortier le moins poreux de cette étude à 90 jours, devant le MT et les courbes d'intrusion de mercure et de distribution des volumes poreux mettent en évidence des modes poreux caractéristiques différents entre ces mortiers avec la prédominance de pores fins sur les séries MSC.

Pour les séries et MSF, la porosité est plus faible y compris même pour les taux de substitution de 30% (la porosité du MSF30 est estimée à 12,82% à 60 jours ; Tab 8.3).

En somme, sur les Tab 8.1, Tab ?? et Tab 8.3, on constate que la présence du sédiment permet de réduire unanimement le diamètre des pores (développement d'une porosité fine) notamment par une surface totale de pores (m^2/g) plus importante et un diamètre de pores plus faible. La porosité totale reste plus conséquente du fait de l'effet de la demande en eau supplémentaire due à la présence des sédiments.

	MT	MSB10	MSB20	MSB30
28 jours				
Diamètre moyen des pores ($4V/A$) (μm)	0,058	0,035	0,027	0,034
Volume total d'intrusion (mL/g)	0,066	0,061	0,058	0,082
Surface totale des pores (m^2/g)	4,571	6,879	8,512	9,535
Porosité (%)	14,051	13,224	12,394	16,738
60 jours				
Diamètre moyen des pores ($4V/A$) (μm)	0,060	0,029	0,033	0,029
Volume total d'intrusion (mL/g)	0,064	0,049	0,073	0,080
Surface totale des pores (m^2/g)	4,247	6,604	8,713	11,052
Porosité (%)	13,772	10,649	15,197	16,413

Tableau 8.1 – Résultats du test de porosité mercure séries MSB

	MT	MSC10	MSC20	MSC30
28 jours				
Diamètre moyen des pores ($4V/A$) (μm)	0,058	0,048	0,051	0,046
Volume total d'intrusion (mL/g)	0,066	0,064	0,073	0,082
Surface totale des pores (m^2/g)	4,571	5,278	5,780	7,073
Porosité (%)	14,051	13,741	15,539	16,921
60 jours				
Diamètre moyen des pores ($4V/A$) (μm)	0,060	0,046	0,048	0,044
Volume total d'intrusion (mL/g)	0,064	0,066	0,074	0,078
Surface totale des pores (m^2/g)	4,247	5,773	6,142	7,091
Porosité (%)	13,772	14,113	15,766	16,316

Tableau 8.2 – Résultats du test de porosité mercure séries MSC

	MT	MSF10	MSF20	MSF30
28 jours				
Diamètre moyen des pores ($4V/A$) (μm)	0,058	0,027	0,033	0,025
Volume total d'intrusion (mL/g)	0,066	0,049	0,070	0,057
Surface totale des pores (m^2/g)	4,571	7,240	8,469	8,973
Porosité (%)	14,051	10,999	15,018	12,529
60 jours				
Diamètre moyen des pores ($4V/A$) (μm)	0,060	0,026	0,024	0,023
Volume total d'intrusion (mL/g)	0,064	0,051	0,057	0,059
Surface totale des pores (m^2/g)	4,247	7,779	9,380	10,192
Porosité (%)	13,772	11,291	12,512	12,818

Tableau 8.3 – Résultats du test de porosité mercure séries MSF

Selon RÖßLER et ODLER [276], l'étude de cette propriété-ci est largement prééminente dans la mesure où elle est le premier facteur déterminant la résistance devant le rapport E/C ou encore le degré d'hydratation. Les résultats de Tab 8.1, Tab 8.2 et Tab 8.3 confirment que la micro-structure est différente entre les mortiers à base de sédiments

et le MT. Cette différence peut s'expliquer par l'augmentation de la surface d'interface et d'interaction (surface spécifique) des particules en raison de la finesse des sédiments ou leur activité déterminée en section 6.1.

Autant dire donc qu'il semble que la présence des sédiments modifie la structure poreuse (Fig 8.7). On peut voir que les mortiers à base de ce matériau comptent un volume de pores fins plus conséquent. Aussi, du fait de son action favorisatrice des réactions d'hydratation, il contribue à diminuer globalement le volume des gros pores au profit de pores plus fins (processus de densification de la matrice ; Fig 8.7d). Ceci est démontré par sa surface totale de pores plus élevée (voir Tab 8.1 ; Tab 8.2 ; Tab 8.3) où on note : par exemple pour le MSF10 : $7,240 \text{ m}^2/\text{g}$ à 28 jours et $7,779 \text{ m}^2/\text{g}$ à 60 jours. On distingue également que les mortiers MSB10, MSC10 et MSF10 possèdent, comparés à tous les autres mortiers, quasiment le volume de pores le moins important ainsi que les pores les plus fins à 28 et 60 jours. Ce qui conforte par ailleurs les résultats mécaniques observés (voir section 8.1 et 5.4.2.5).

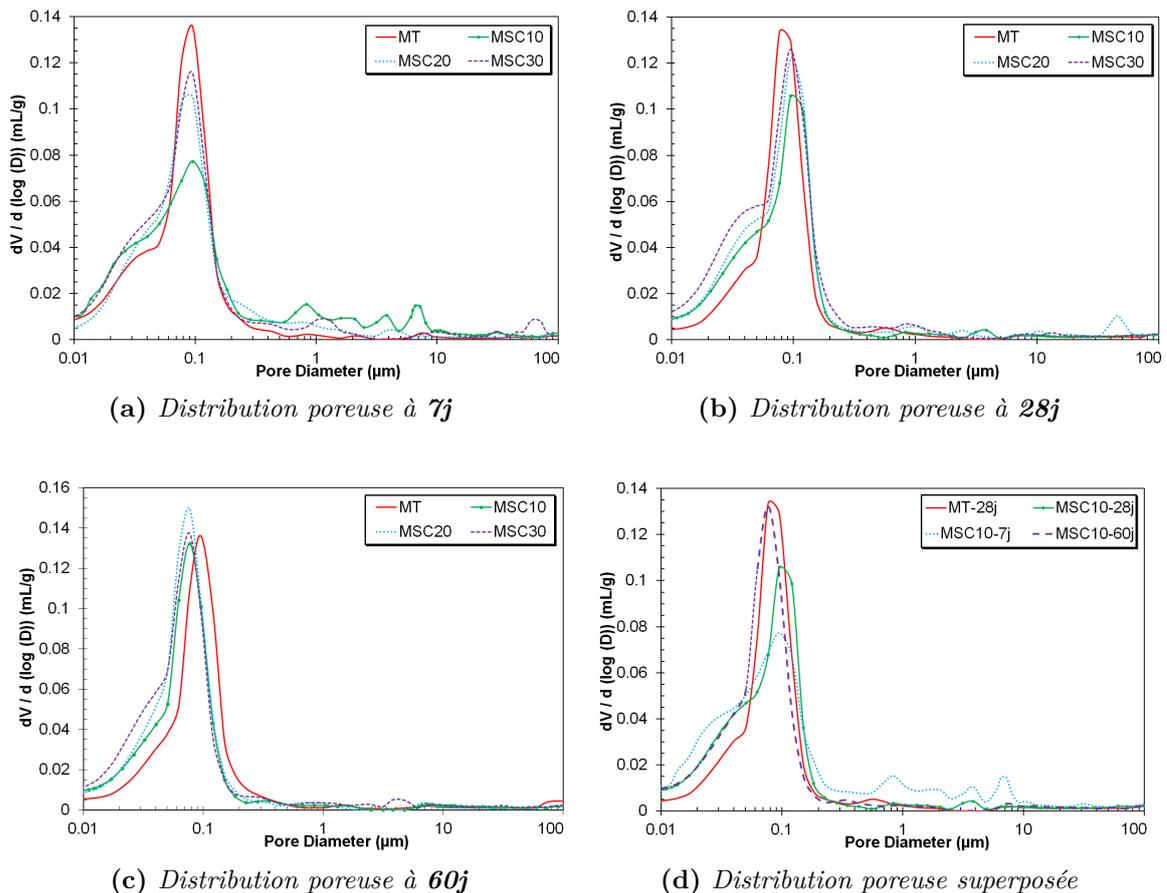


Figure 8.7 – Étude de la porosité par intrusion de mercure

Il faut souligner que ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que les particules fines de sédiments ($D_{50} \leq 5 \mu\text{m}$ et $BET \geq 10000 \text{ m}^2/\text{g}$) ont pu jouer un rôle dans le remplissage de l'espace et contribuer ainsi à améliorer la compacité globale en diminuant l'espace inter granulaire [164]. Ce qui conduirait à l'amélioration de résistance à la traction

et à la compression telle que démontré par CHEN et al. [277]. D'ailleurs cela reste conforme aux formules de BALSHIN, RYSHKEWITCH, SHILLER, HASSELMAN qui s'accordent sur une évolution inverse entre la résistance et la porosité [277][159][109]. Rappelons que les mesures de porosité comprenaient les pores intergranulaires (pores du squelette), les pores des vides entraînés, les pores capillaires et les pores du gel C-S-H. Une étude antérieure menée par GONEN et YAZICIOGLU [278] a démontré que la porosité affecte la durabilité à plusieurs niveaux comme la carbonatation, la résistance mécanique, l'absorption, etc. En fait, la diminution de la porosité, provoquée par l'addition de l'ultrafin par exemple, conduit à une meilleure résistance mécanique selon plusieurs auteurs [276][262]. Cet effet des sédiments est probablement dû, d'une part, à une amélioration de la compacité du squelette granulaire en raison de sa finesse [130][270] et d'autre part à des effets physiques et chimiques pendant les processus d'hydratation, comme l'ont démontré LAWRENCE et al. [258] puis par CYR et al. [160]. De même, les grains fins peuvent réorganiser le système de pores et ainsi améliorer le comportement mécanique et la durabilité comme affirmé par ZHAO et al. [279]. L'évolution de porosité peut également être liée à des phénomènes en rapport avec l'interface de transition (ITZ).

8.2.2 Étude de la porosité à l'eau

Le test de porosité à l'eau évalue le pourcentage de vides connectés sur la base de pesées. Pour un rapport eau / ciment (E / C) de 0,5, une proportion d'environ 30% des pores capillaires ont un diamètre de $\phi = 10^{-3}$ à 10^{-4} mm [280]. Il existe alors un réseau poreux facilitant le transport de fluides tels que l'eau. Pour le béton ordinaire, la porosité est d'environ 11% à 16% du volume total [93]. Cette porosité est particulièrement prédisposée aux phénomènes de congélation-décongélation dus à la présence d'eau interstitielle. Dans la suite, une étude détaillée est proposée pour les séries MSC et les résultats complémentaires du MSB et du MSF sont présentés en annexe I.

Le Tab 8.4 montre que les résultats du test de porosité à l'eau effectué sur le MSC confirment bien ceux du test de porosité au mercure. À 90 jours, le MSC10 est le mortier le moins poreux (11, 36%), tandis que le MSC20 (12, 35%) et le MSC30 (13, 12%) ont une porosité plus élevée, probablement en raison du taux élevé de remplacement du ciment. Le MT et le MSC10 ont une forte durabilité potentielle et le MSC20, le MSC30 auraient une durabilité potentielle moyenne, selon le système de classification proposé par BAROGHEL-BOUNY [281].

Les résultats du MSF et du MSB sont présentés aux Tab 8.8a et le Tab 8.8b respectivement. On réalise alors des constatations similaires à celles de la porosité mercure,

mais aussi que les valeurs de porosité à l'eau à 28 jours et 60 jours sont très proches et ne permettent pas de conclure. Donc les résultats des séries à 10% de substitution sont quasi similaires à ceux du MT. La porosité des séries à 20% et 30% étant légèrement plus élevée.

Mortiers	28 jours	60 jours	90 jours
MT	17,53 %	17,18 %	11,76 %
MSC10	17,32 %	16,08 %	11,36 %
MSC20	18,62 %	16,87 %	12,35 %
MSC30	19,07 %	17,93 %	13,12 %

Tableau 8.4 – Résultats du test de porosité à l'eau des séries MSC

Mortiers	28 jours	60 jours	Mortiers	28 jours	60 jours
MSF10	15,75 %	15,06 %	MSB10	17,02 %	16,73 %
MSF20	19,38 %	17,52 %	MSB20	17,12 %	17,00 %
MSF30	18,76 %	18,00 %	MSB30	17,67 %	17,36 %

(a) Test de porosité mercure sur MSF (b) Test de porosité mercure sur MSB

Figure 8.8 – Résultat du test de porosité mercure sur les séries de mortiers MSF et MSB à 28 et 60 jours

Un certain nombre de postulats peuvent être émis quant à la probable explication relative à ces phénomènes et résultats. En premier lieu, rappelons que le mortier/béton est un matériau poreux composite. Selon NIELSEN [109], le ciment hydraté est composé de 30% de pores avec présence d'un gel C-S-H, des feuillets de portlandite et les pores de capillarité situés dans la masse. L'accent est mis sur le fait que moins le béton est poreux, plus la résistance est importante, selon l'équation de BALSHIN [109]. Ainsi, la présence des sédiments calcinés comme substituant minéral semble être la cause de la diminution de la porosité globale [279]. Ces résultats démontrent clairement que la présence de sédiments jusqu'à un certain seuil, aurait en un mot un impact relativement positif en contribuant à la diminution de la porosité. Cet effet passe probablement par une amélioration de la compacité du squelette granulaire [270] et des effets physiques et chimiques pendant les processus d'hydratation comme déjà évoqué.

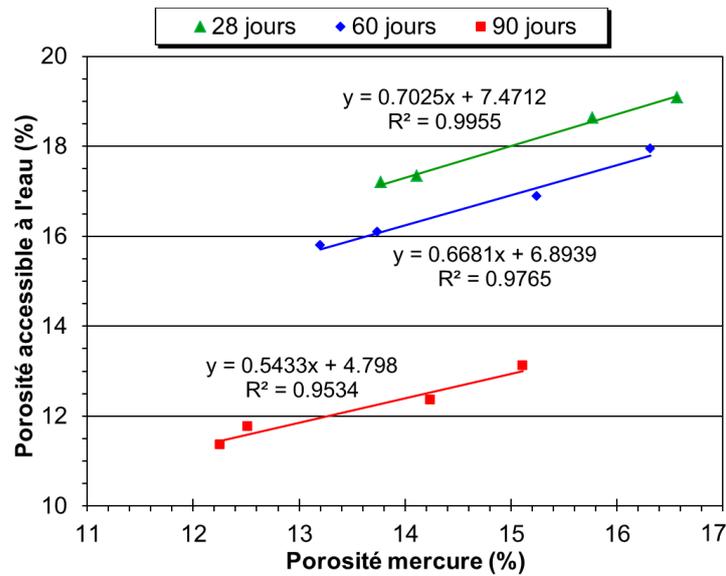


Figure 8.9 – Corrélation entre la porosité accessible à l'eau et la porosité mercure des mortiers MSC

La Fig 8.9 présente la corrélation entre le test de porosité accessible à l'eau et le test de porosité au mercure après 28, 60 et 90 jours. Il met en évidence une corrélation linéaire claire et forte pour les trois âges avec un coefficient de détermination $R^2 \geq 0,95$. La même conclusion est déduite de la Fig 8.10, où la corrélation entre la résistance à la compression et la porosité du mercure est tracée. Cela conforte également le fait que la porosité soit l'un des indicateurs les plus importants pour une étude de durabilité. La relation identifiée dans le Tab 8.5 est similaire à une relation de type HASSELMAN [109][159]. En revanche, la résistance et la porosité peuvent avoir une dépendance selon d'autres types de relations telles que la relation BALSHIN ou RYSHKEWITCH, une dépendance exponentielle ou puissance. Toutefois, selon RÖßLER et ODLER [276], l'expression d'une relation linéaire entre la porosité et la résistance est mieux adaptée lors de l'étude de la porosité des pâtes cimentaires.

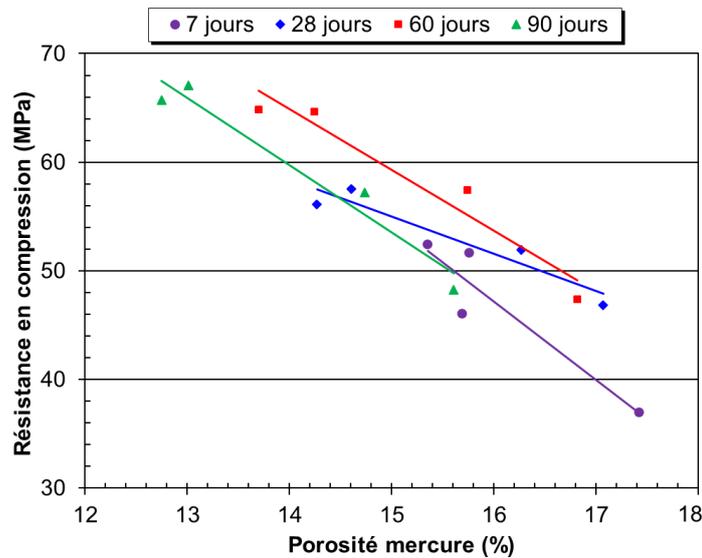


Figure 8.10 – Corrélation entre la porosité mercure et la résistance en compression des mortiers MSC

Paramètres	7 jours	28 jours	60 jours	90 jours
a	-7,22	-3,43	-5,61	-6,18
b	159,09	104,78	104,57	143,14
R^2	0,87	0,91	0,94	0,95
$R_C = a * \text{porosité} + b$	$-7,22 * p + 159,09$	$-3,43 * p + 104,78$	$-5,61 * p + 140,57$	$-6,18 * p + 143,14$

Tableau 8.5 – Coefficient de corrélation entre la porosité mercure et la résistance en compression des mortiers MSC

8.3 Résistance au gel-dégel

La variation de masse, la variation de longueur et le module dynamique ont été étudiés (Figure 8.11) pour des mortiers à base du sédiment SC.

Le retrait maximum autour de 0,06% est observé pour le MT. Pour le MSC30, ce retrait atteint le double, s'établissant à 0,12% après 12 semaines ($\cong 90$ jours). Une diminution du module dynamique pour le MSC20 et le MSC30 ainsi qu'une perte de masse atteignant - 4% pour le MSC30 et - 2,5% pour le MSC10 sont également identifiés. Toutes les mesures ont été conduites jusqu'à 300 cycles (12 semaines). On note aussi dans le Tab 8.6 que le rapport des carrés des fréquences de résonance est supérieur à 75% (limite des rapports de fréquence) pour tous les types de mortiers, et l'allongement est supérieur à la limite ($400 \mu m/m$) définies par la norme de référence (NF P18-425 - gel air et dégel eau).

Critère	MT	MSC10	MSC20	MSC30
$\Delta l/l$ (μm)	564	852	813	1047
f_1^2/f_0^2 (%)	100	101	97	100

Tableau 8.6 – Résultats du test de gel-dégel sur les mortiers MSC

Les résultats montrent donc que plus la teneur en sédiments est élevée, plus les caractéristiques étudiées sont dégradées. Cela indique donc que le MSC30 est le moins résistant aux cycles de gel-dégel. Cependant, MSC10 montre des résultats similaires au MT. On pourrait soutenir que jusqu'à 10% du contenu des sédiments, la durabilité n'est pas significativement altérée. Pour le MT et le MSC10, l'augmentation du module dynamique est probablement due à une compacité optimale de la matrice et au durcissement. Lorsque la teneur en sédiments est élevée, alors les micro-fissurations associées aux cycles de gel-dégel deviennent importantes et de surcroît dominantes.

Selon BASHEER et al. [190], il existe une limite de teneur en eau au-delà de laquelle l'impact des cycles de gel-dégel sur une matrice cimentaire est irrévocable. Cela pourrait expliquer les détériorations constatées sur les séries à 20% et 30% de sédiment eu égard à la forte demande en eau des sédiments. On peut aussi penser que la nature des sédiments et leur forme issue des processus de broyage, etc, influe également. D'ailleurs, FROSTER et al. [196] a déjà montré que l'impact du gel-dégel sur une matrice cimentaire dépend de l'origine géomorphologique des agrégats, de la forme et de l'agencement des pores, du taux de refroidissement, de la répétition des cycles de gel-dégel et de la saturation des pores. Il est également important de rappeler que la présence de sels dissous peut également abaisser le point de congélation de l'eau [197]. C'est notamment le cas lors d'usage de sels de déverglaçage sur les routes gelées accentuant le phénomène. La norme *ASTM C666* stipule que lorsque le matériau a un facteur de durabilité de 60% après 300 cycles de gel-dégel, il peut être considéré comme résistant au gel. Cela est le cas pour tous les mortiers présentés ici.

Des contraintes logistiques et de disponibilité du matériel de mesure et de suivi ont empêché les tests de gel-dégel sur les mortiers à base du sédiment brut (SB) et du sédiment calciné flash (SF).

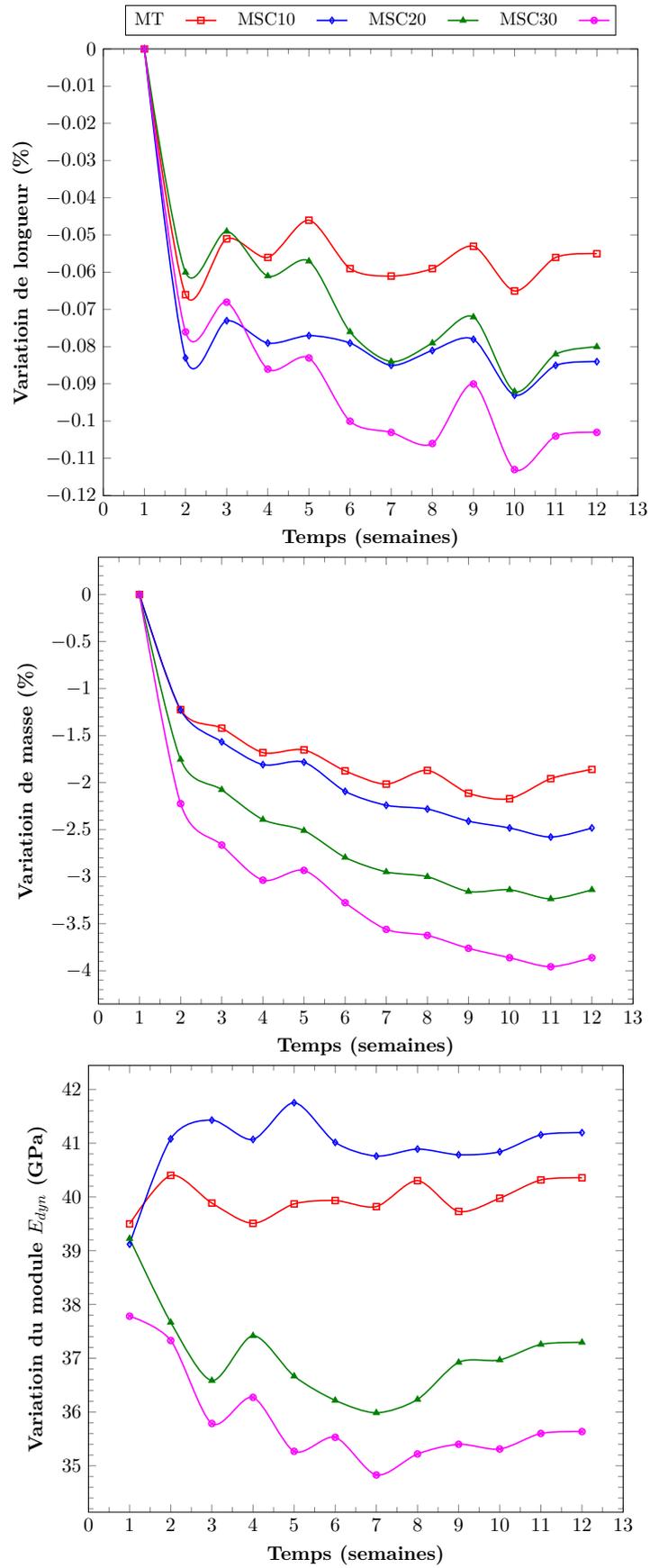
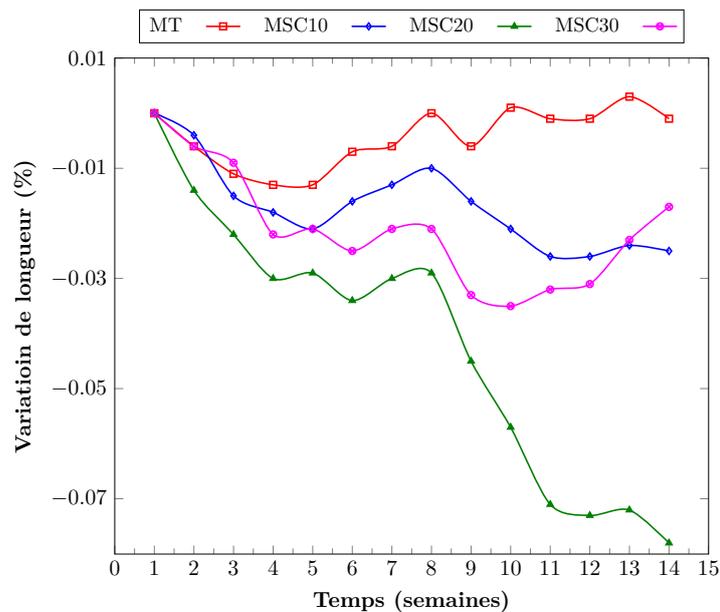


Figure 8.11 – Résultats du test de gel-dégel

8.4 Attaque sulfatique externe

Les résultats des tests d'attaque sulfatique sur les séries MSC sont présentés à la Figure 8.12. Pour tous les types de mortier, il y a un gain de masse (+0,4% pour MSC30 et +0,25% pour MT) avec une diminution de longueur qui atteint $-0,08\%$ pour MSC20. Les mortiers MT et MSC10 montrent des augmentations semblables dans leur module dynamique. Après trois mois d'immersion totale, aucune altération visuelle particulière n'a été observée dans aucun des quatre mortiers. Cela s'explique en partie par le faible dosage en sulfate utilisé dans ce protocole (5% de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$).

L'action chimique des ions sulfate SO_4^{2-} entraîne dans certaines conditions la formation de gypse, d'ettringite ou la thaumasite [201][198]. Ceux-ci sont formés par les mécanismes suivants décrits en section 4.4.7. MEHTA et al. [282] montre que la formation de gypse peut être à l'origine d'un écaillage et d'une perte de masse. Ce qui ne fut pas le cas présentement.



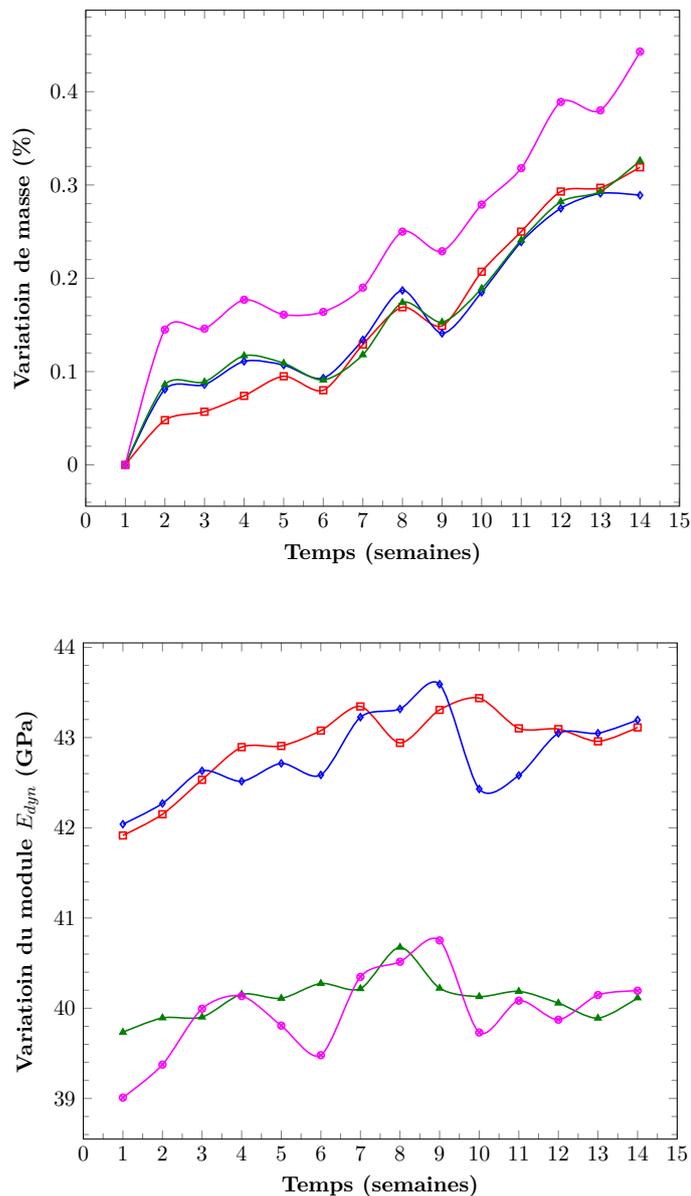


Figure 8.12 – Résultats du test d'attaque sulfatique externe

Le gain de poids peut provenir de l'eau remplissant les micro-fissurations, ce qui peut expliquer pourquoi le MSC30 est le plus dégradé des mortiers. Cette hypothèse correspond bien aux effets internes des réactions de gonflement [283]. Cependant jusqu'à 10% de substitution, un renforcement de la matrice est même observé. À la lumière de ces résultats, on peut dire qu'une trop grande quantité de sédiments marins dans la matrice conduirait à une plus grande dégradation.

La formation de produits expansifs présente de nombreuses conséquences. La thaumasite ($CaCO_3.CaSO_4.CaSiO_3.15H_2O$) est un produit de réaction entre les ions sulfates, les C-S-H et les carbonates. Sa formation est favorisée par les baisses de température ($\approx 15^\circ C$), l'humidité relative, ainsi que la présence de matériaux riches en calcite ($CaCO_3$) [284]. Ce qui est d'ailleurs le cas pour les sédiments qui sont très souvent de nature silico-limoneux-argilo-calcaire. Il est également loisible de rappeler la prépondérance des paramètres tels que la perméabilité et la teneur en portlandite de la matrice. La diminution de la quantité

de portlandite (par réaction pouzzolanique par exemple) réduit la vulnérabilité, cependant elle peut induire la dégradation des C-S-H pour des solutions de $MgSO_4$.

8.5 Réaction alcali-granat

La réactivité alcali-agrégat est un phénomène physico-chimique relatif à l'expansion de certains agrégats siliceux. Les dommages induits sont la formation d'un gel expansif de silicate de calcium [183][184] dans la matrice cimentaire. On évalue ici un indicateur global et macroscopique au sens de BAROGHEL-BOUNY [274] par la mesure des déformations de gonflement.

Les résultats présentés à la Figure 8.13 montrent que la variation de longueur est inversement proportionnelle au contenu en sédiments. Les résultats obtenus pour le MT et le MSC10 sont presque identiques (0,0113% et 0,1150% , respectivement). Le MSC30 présente les meilleures performances avec la plus faible valeur d'élongation (0,062%). En outre, la diminution de l'allongement semble suivre une loi linéaire, proportionnelle au contenu des sédiments.

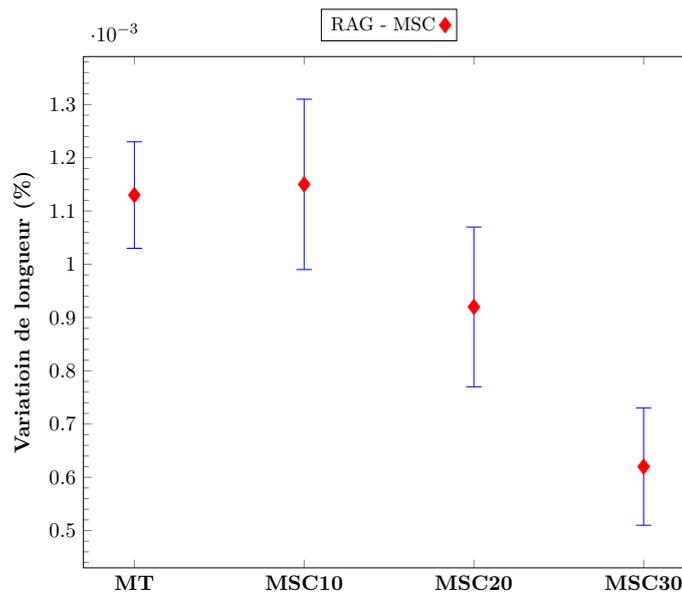


Figure 8.13 – Résultats du test alcali-granat sur les séries MSC.

Dans les granulats tels que les sédiments de dragage, deux phénomènes proches peuvent prendre naissance du fait de la nature silico-calcaire : la réaction alcali-silice et la réaction alcali-carbonates [285]. Tous les quatre types de mortiers étudiés peuvent être classés comme ne contenant pas des granulats réactifs car les résultats sont inférieurs à la valeur normative seuil de 0,150 % d'allongement (*NF P18-454*). La norme *ASTM C1260* préconise une teneur limite de 0,6 % d'équivalent Na_2O_{equiv} [286], mais cette valeur n'est pas disqualifiante. Cette valeur est largement dépassée selon les résultats du Tab 6.2. Pour les séries MSF et MSB, les résultats sont présentés aux Figures 8.14a et 8.14b. Ces résultats montrent qu'en effet la présence des sédiments atténue les variations

dimensionnelles à l'issue du test. Dans les deux cas, tous les mortiers à base de sédiments ont des déformations longitudinales inférieures à celles du MT. L'optimum est identifié pour le MSF10 et le MSB20 confirmant en partie les performances mécaniques observées tantôt.

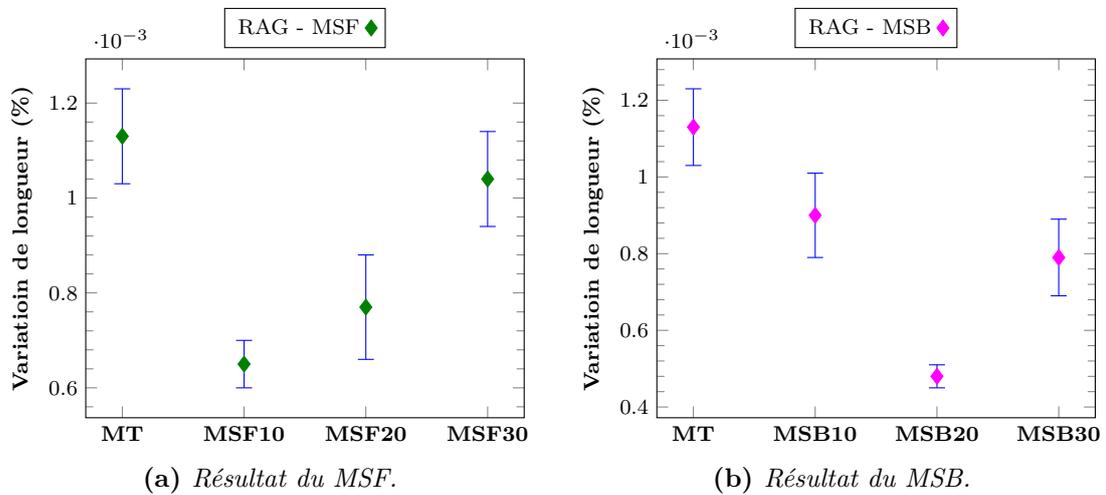
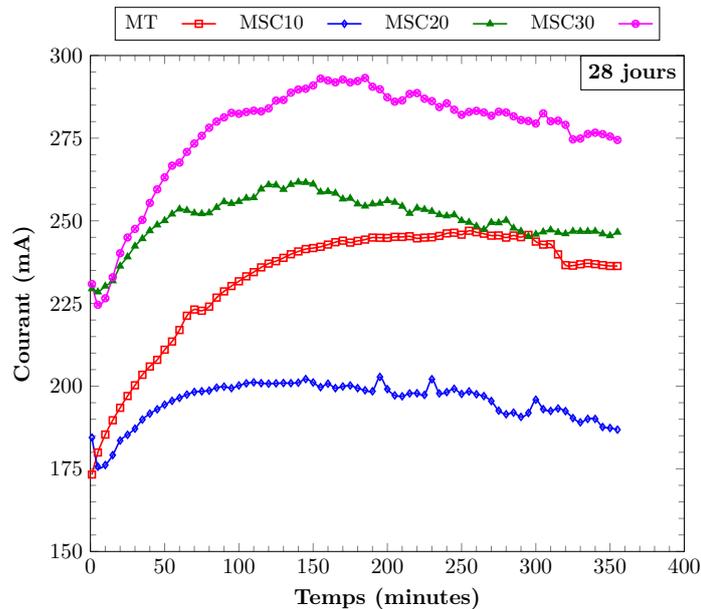


Figure 8.14 – Résultats du test RAG sur les mortiers MSF et MSB

8.6 Pénétration des ions chlorure

Les différents échantillons de mortiers sont préparés puis maintenus sous cure humide à 20°C durant toute la phase de durcissement. Les cylindres coupés d'épaisseur de 50 mm sont testés à 28, 60 et 90 jours. Les résultats sont tracés à la Fig 8.15 et à la Fig 8.16.



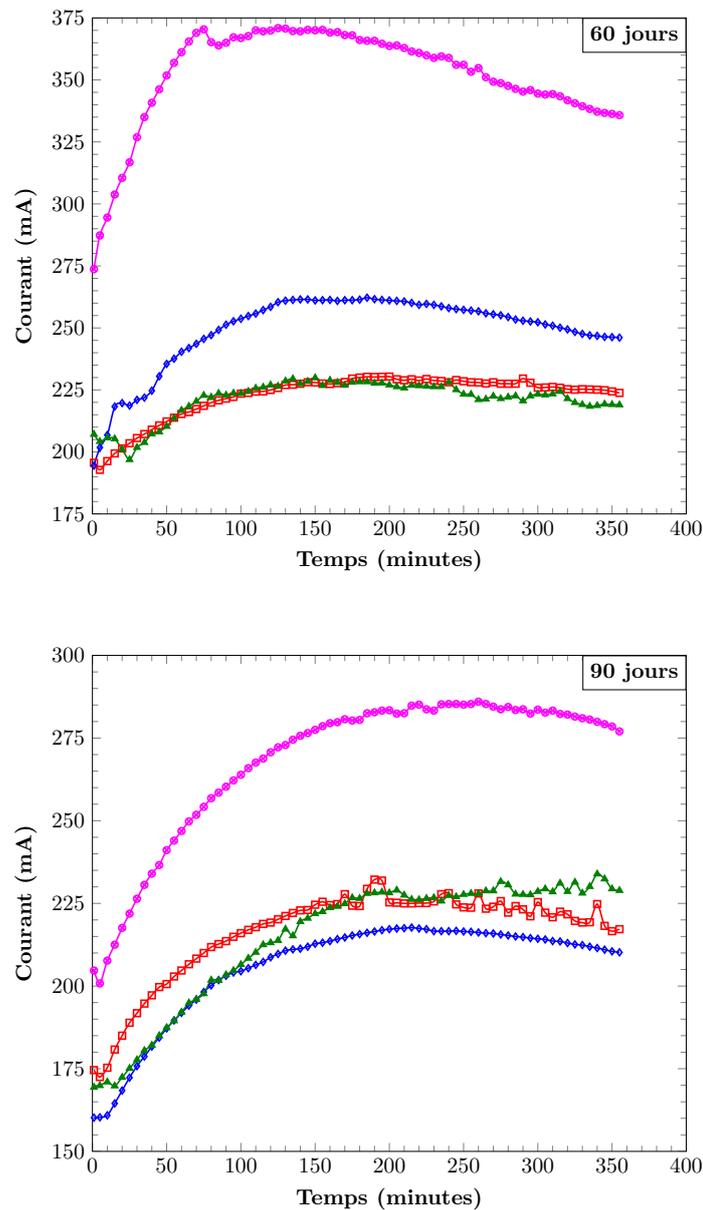


Figure 8.15 – Résultats du test de perméabilité aux ions chlorure ; Courant (en mA) passant à travers l'échantillon à 28, 60 et 90 jours

Les mécanismes mis en jeu peuvent être relativement complexes mais se retrouvent souvent dans les réactions des C_3A et des C_4AF avec les ions chlorure pour former du carboaluminate de calcium. Il s'agit d'un sel expansif couramment désigné sel de FRIEDEL [190].

Le courant traversant les échantillons augmente avec le temps pour tous les mortiers en raison de la capacité des ions à traverser la porosité de la matrice (Figure 8.15). La résistance du MSC10 à la pénétration des ions chlorure est remarquablement bonne à 28 et 90 jours comparé au MT. Cela s'explique par ce qui a été démontré précédemment dans les tests de porosité : moins le mortier est poreux, moins la conductivité est élevée. Ce mortier est qualifié dans le système de classification de l'*ASTM C1202-97 : (1997)* comme étant de perméabilité *modérée* (ligne de marquage en pointillés rouges sur les figures 8.16 ; 8.17a et 8.17b). En outre, comme le met en évidence la Fig. 8.16, tous le mortier MSC30 peut être

classé comme ayant une forte sensibilité aux chlorures (perméabilité $> 4000 \text{ Coulombs} \Rightarrow$ perméabilité *élevée*) au vu de la charge électrique accumulée. Contrairement à ce qui précède le MSC10 et le MSC20 et arrivent à peine à la limite du seuil perméabilité *modérée*. Par voie de conséquence, la présence de sédiments traités jusqu'à 20% de substitution peut être décrite comme ayant un impact positif sur les caractéristiques du mortier quant à sa perméabilité aux ions chlorure.

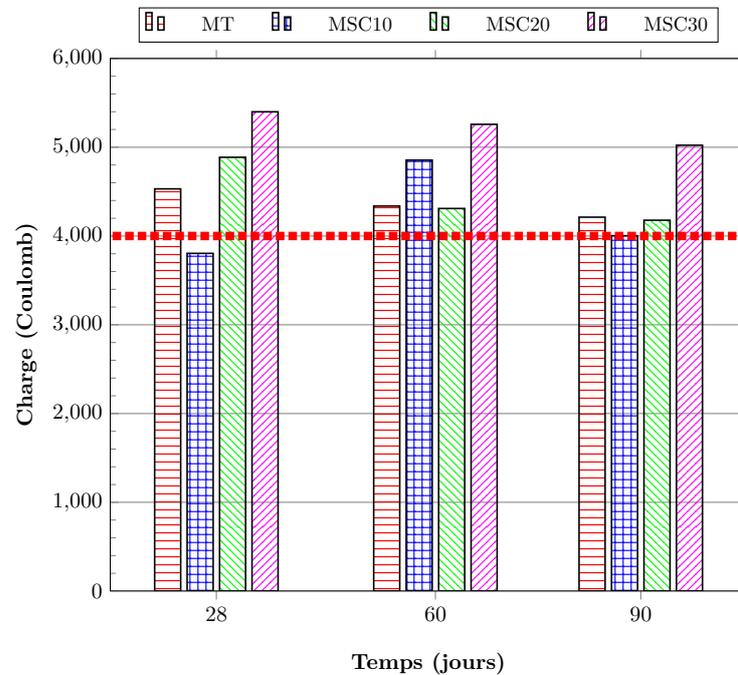


Figure 8.16 – Résultats du test de perméabilité aux ions chlorure ; Charge électrique (en Coulomb) passant à travers l'échantillon de mortier MSC à 28, 60 et 90 jours

Parmi les effets de la diffusion des ions chlorures, on peut citer leur favorisation de l'inhibition des propriétés passivantes du milieu induisant alors la rouille (5 mm/an) [189]. Cette capacité est accrue proportionnellement à leur concentration mais dépend toutefois des propriétés du béton et de l'environnement voisin [192]. Ce point devra donc faire l'objet d'une étude spécifique notamment pour les structures en béton armé.

Notons aussi que pour les mortiers étudiés, la perméabilité à ces ions diminue avec la maturation (conséquence logique du durcissement et du renforcement de la matrice). Pour le MSF, les valeurs de charge atteinte sont nettement élevées (de l'ordre de 3000 Coulombs). En plus la présence des sédiments semble améliorer le comportement de la matrice vis-à-vis de la pénétration des ions chlorure (Fig 8.17a). Ce fait serait peut-être le possible effet de la forme particulièrement arrondie des particules de sédiments issues de ce traitement. Les mortiers MSF peuvent donc être considérés comme étant de perméabilité *modérée*. Pour le MSB (Fig 8.17b), le comportement est plus proche des constats effectués pour le MSC. Seul le MSB30 dépasse le seuil en atteignant 4525 Coulombs à 60 jours et est donc classé comme étant de perméabilité *élevée*.

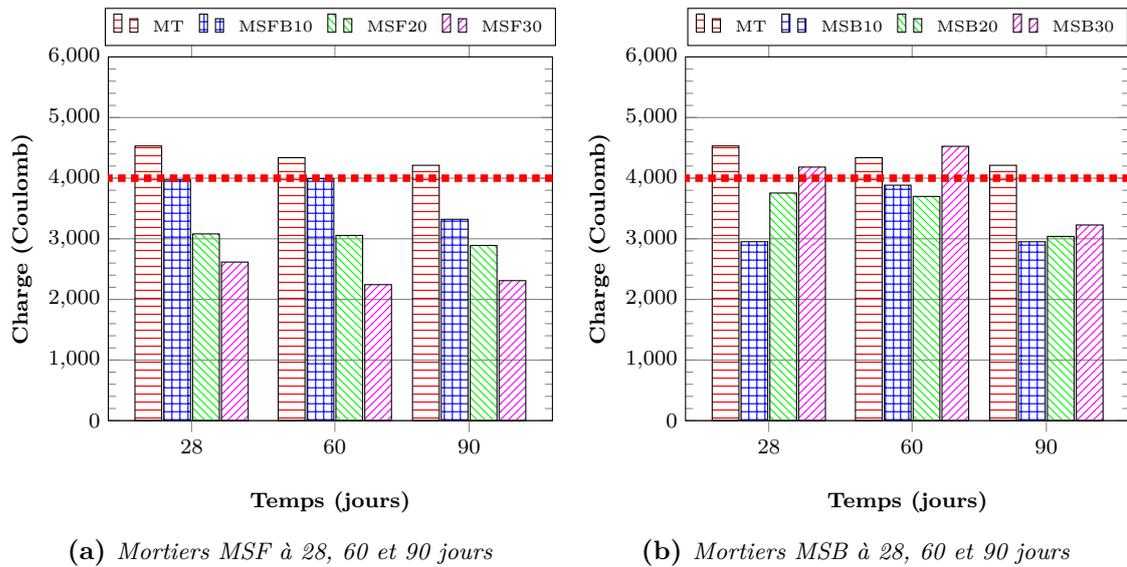


Figure 8.17 – Résultats du test de perméabilité aux ions chlorure ; Charge électrique (en Coulomb) passant à travers les échantillons de mortier à 28, 60 et 90 jours

8.7 Acceptabilité environnementale

Du point de vue de l'impact environnemental, on évalue la présence en proportion, de composants dits polluants tels que les métaux lourds qui sont des polluants minéraux. Les concentrations trouvées sont comparées aux seuils du référentiel ISDI (Arrêté du 28 octobre 2010 relatif aux installations de stockage de déchets inertes) permettant ainsi d'estimer le degré de pollution des sédiments. Les résultats suivants : Tab 8.7, Tab 8.8, Tab 8.9 et le Tab 8.10 montrent les concentrations dans les matériaux et dans les différents mortiers formulés (à base de sédiments bruts et calcinés). On constate que la majorité des valeurs déjà partiellement données en section 5.2.2.2 restent inférieures aux seuils limites du référentiel.

Polluants	As	Cd	Cu	Hg	Ni	Pb	Sb	Se	Zn	Ba	Cr	Mo
SB	0,112	0,009	0,573	0,004	0,109	0,035	0,085	0,010	0,567	0,316	0,058	0,798
SC	0,425	0,001	0,090	0,004	0,003	0,071	0,008	0,047	0,034	1,424	22,303	2,389
SF	0,009	0,001	0,170	0,004	0,003	0,364	0,008	0,010	0,109	1,553	0,102	1,326
ISDI	0,5	0,04	2	0,01	0,4	0,5	0,06	0,1	4	20	0,5	0,5

Tableau 8.7 – Contaminants minéraux et seuils de pollution (en mg/kg de MS) pour les matériaux SB, SC et SF

Polluants	SB	SC	SF	ISDI
Chlorures	10467	4433	8650	800
Sulfates (8616	21050	4900	1000
Fluorures	≤ 125	≤ 125	≤ 125	10

Tableau 8.8 – Teneur en chlorures, sulfates et fluorures (en mg/kg de MS)

Le Molybdène (Mo) et le Zinc (Zn) ou encore le Nickel (Ni) tantôt présents en relative forte proportion dans le SB, se trouvent désormais en proportions baissées lorsque le matériau est traité. Un constat similaire peut être dressé pour ce qui est des sels (Tab 8.8). Partant de ce fait, on pourrait donc prétendre que le processus d'hydratation a eu un rôle de stabilisation de certains éléments chimiques. A contrario, d'autres éléments tels que le Chrome (Cr) ou le Baryum (Ba) voient leur proportion grandir avec le traitement. En ce qui concerne les mortiers, le Baryum (Ba) dépasse le seuil pour tous les mortiers (limité à 20 mg/kg) (Tab 8.9). Ceci est probablement du fait du ciment qui en avait une forte teneur. En effet, sur les matériaux SB et SC et SF le contenu était largement inférieur (respectivement $0,316 \text{ mg/kg}$; $1,424 \text{ mg/kg}$ et $1,553 \text{ mg/kg}$) et aussi son pourcentage baisse avec la présence des sédiments. Cependant cette baisse ne s'est pas opérée pour le MSF pour qui ce taux a augmenté (Tab 8.9).

Aussi, les résultats pour les échéances à 60 et 90 jours sont donnés en Annexe J pour tous les mortiers.

Éléments	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Zn	Hg
MSB10	$\leq 0,020$	66,970	$\leq 0,001$	0,050	3	0,070	0,050	0,040	$\leq 0,100$	$\leq 0,100$	0,220	$\leq 0,100$
MSB20	$\leq 0,020$	56,910	$\leq 0,001$	0,070	3.500	0,110	0,110	0,060	$\leq 0,010$	$\leq 0,100$	$\leq 0,004$	$\leq 0,100$
MSB30	$\leq 0,020$	48,130	$\leq 0,001$	0,060	6.200	0,110	0,170	0,080	$\leq 0,100$	$\leq 0,100$	$\leq 0,004$	$\leq 0,100$
MSC10	$\leq 0,030$	35,058	$\leq 0,001$	0,132	$\leq 0,010$	0,042	$\leq 0,020$	$\leq 0,050$	$\leq 0,040$	$\leq 0,060$	0,092	♦
MSC20	$\leq 0,030$	36,147	$\leq 0,001$	0,083	$\leq 0,010$	0,046	$\leq 0,020$	$\leq 0,050$	$\leq 0,040$	$\leq 0,060$	$\leq 0,004$	♦
MSC30	$\leq 0,030$	31,802	$\leq 0,001$	0,085	$\leq 0,010$	0,062	$\leq 0,020$	$\leq 0,050$	$\leq 0,040$	$\leq 0,060$	$\leq 0,004$	♦
MSF10	$\leq 0,040$	72,360	$\leq 0,015$	0,038	$\leq 0,050$	$\leq 0,100$	$\leq 0,010$	$\leq 0,100$	$\leq 0,100$	$\leq 0,100$	$\leq 0,030$	$\leq 0,100$
MSF20	$\leq 0,040$	60,432	$\leq 0,015$	0,046	$\leq 0,050$	0,117	0,011	$\leq 0,100$	$\leq 0,100$	$\leq 0,100$	0,056	$\leq 0,100$
MSF30	$\leq 0,040$	49,631	$\leq 0,015$	0,037	$\leq 0,050$	0,146	$\leq 0,010$	$\leq 0,100$	$\leq 0,100$	$\leq 0,100$	0,033	$\leq 0,100$
ISDI	0,5	20	0,04	0,5	2	0,5	0,4	0,5	0,06	0,1	4	0,01

Tableau 8.9 – Analyse des éléments chimiques dans le lixiviat ($L / S = 10$) des mortiers MSB, MSC et MSF à 28 jours (Valeurs en mg/kg de MS)

Éléments	MSB10	MSB20	MSB30	MSC10	MSC20	MSC30	MSF10	MSF20	MSF30	ISDI
Chlorures	290	380	460	721,80	388,70	567,50	318,40	402,50	457,80	800
Sulfates	49,00	54,00	63,00	24,89	21,00	18,52	35,90	39,90	38,40	1000
Fluorures	≤ 5	9,6	7,1	♦	♦	♦	$\leq 2,50$	$\leq 2,50$	$\leq 2,50$	10

Tableau 8.10 – Teneur en chlorure, fluorure et sulfate des mortiers MSB, MSC et MSF à 28 jours (en mg/kg de MS)

Pour ce qui est des sels, on observe en principe que les seuils sont initialement dépassés

(Tab 8.8). Ceci est le fruit de l'origine marine des sédiments qui n'ont pas subi de processus de lavage avant ou post-traitement. Pour tous les mortiers, on constate qu'aucun de ces seuils n'est dépassé quand les sédiments sont utilisés en tant qu'addition minérale (Tab 8.10) et de surcroît décroissent pour certains avec le taux de substitution. Néanmoins, dans le cadre de dispositions spécifiques données par le référentiel, certains de ces seuils peuvent être dépassés sous certaines conditions de réserve précisées par l'Arrêté.

Bilan de la partie

-
- 
- L'étude la porosité montre que la présence des sédiments fins (bruts comme traités), génère la naissance d'une "*porosité fine*". On note cependant une plus grande "*porosité totale*" pour des taux de substitution élevée pour le MSC et le MSB mais une amélioration pour ce qui est du MSF.
 - L'étude du gel-dégel comme le test d'attaque sulfatique externe, met en évidence la présence d'un seuil à 10% de substitution avec un comportement similaire entre le MT et le MSC.
 - Le test alcali-granat a démontré que la non réactivité des sédiments. Pour ce qui est de la pénétration des ions chlorure, à l'issue des essais conformes à l'*ASTM C 1202-97*, les mortiers contenant jusqu'à 20% de sédiments peuvent être considérés comme étant de perméabilité aux ions chlorure "*modérée*" voir faible pour le MSF à 60 jours.
 - L'acceptabilité environnementale est attestée par l'analyse et la détermination des taux des polluants présents ainsi que leur comparaison aux seuils du référentiel ISDI. Celle-ci met en évidence que :
 - ❖ Sur les matériaux SB, SC et SF les seuils du Molybdène (Mo) et l'Antimoine (Sb) sont dépassés. Le constat est similaire pour ce qui est des sels ;
 - ❖ Sur l'ensemble des séries formulées, le Baryum (Ba) dépasse la limite ISDI ; pour les séries MSB, il y'a le Cuivre (Cu) en plus ;
 - ❖ Il semble donc que le traitement conduit effectivement à l'élimination partielle ou totale des polluants ou la limitation de certains de leurs effets ou leur relargage.

CONCLUSION GÉNÉRALE



L'objectif de ces travaux porte sur le traitement et la valorisation des sédiments de dragage dans les matrices cimentaires. En réalité, la problématique du devenir de sous-produits tels que les sédiments fait l'objet d'une prise de conscience collective qui a donné naissance entre autres à la chaire industrielle ECOSED (ECONomie circulaire des SEDiments) dans laquelle s'inscrit cette présente étude. Cette chaire vise à créer une synergie partenariale entre 14 acteurs (institutions scientifiques, administratives, industrielles, etc), afin d'apporter des réponses effectives quant au devenir des sédiments. Cette étude permet d'affirmer que les sédiments, moyennant un traitement et une utilisation adéquats et optimisés peuvent être valorisés en tant que matière première secondaire en substitution du ciment et/ou du sable. Nous reprenons ici les conclusions principales dégagées dans les différents chapitres et parties.

Dans ce rapport, il est initialement mené une étude bibliographique relative à la valorisation des sédiments de dragage dans les matrices cimentaires. Cette étude a permis d'établir un état de l'art sur le matériau sédiment, les aspects réglementaires, les méthodes de traitement et de formulation, la durabilité des matrices cimentaires. D'une manière générale cette partie a permis de voir que pour les sédiments, des aspects majeurs relatifs à des caractéristiques importantes telles que l'activité chimique (pouzzolanité) étaient très peu étudiés. En outre, des lois objectives de formulation de matrices cimentaires à base de sédiments sont-elles archi inexistantes (des lois empiriques ont jusqu'ici été principalement utilisées). Mais aussi, la durabilité paraît très peu abordée jusqu'ici notamment avec une approche diversifiée par l'étude d'indicateurs généraux et spécifiques, mais également de substitution. Pour ces raisons, il a semblé cohérent de concentrer nos études à apporter des réponses à ces aspects.

La deuxième partie est consacrée à l'étude expérimentale. Celle-ci est menée sur les matériaux dans la perspective de les caractériser du point de vue physico-chimique. Conséquemment, les caractéristiques majeures telles que la masse volumique, la teneur en matières organiques, la surface spécifique, etc, sont déterminées. Également des analyses diffractométriques (DRX) et chimiques par fluorescence aux rayons X (FX) ou MEB (imagerie) ont permis de mettre en évidence les phases et éléments chimiques présents. Ils sont constitués essentiellement de :

- ▶ Une matrice minérale (quartz, feldspaths ou carbonates, etc). La présence des carbonates (évaluée par calcimétrie) pouvait aussi avoir un impact positif sur les réactions d'hydratation du ciment ;
- ▶ Certaines fractions argileuses (kaolinite, montmorillonite, illite ou encore les smectites) pouvant avoir un rôle majeur dans le cas d'une activation (pouzzolanité) ;
- ▶ La fraction organique ainsi que des polluants (débris de végétaux, micro-organismes, humine, acides fulviques et humiques).

La nature *silico-argilo-calcaire* des sédiments et leur finesse leur confère des propriétés particulières de captation des polluants et des matières organiques.

A l'instar des méthodes thermiques, physiques ou chimiques (par usage d'un oxydant tel que l'eau oxygénée), les techniques de traitement, souvent multi-objectifs, visent l'élimination d'une fraction spécifique, ou l'amélioration de certaines propriétés cibles, la réduction de la teneur puis de la demande en eau, etc ; ou encore la modification d'autres caractéristiques physico-chimiques du matériau (activation physico-chimique, etc). Dans nos études, les techniques physiques (par tamisage et broyage optimisé) et thermiques (optimisation de la température et du temps de calcination) sont privilégiées du fait de leur aptitude à activer le matériau et pouvoir ainsi permettre l'utilisation efficace des sédiments en tant qu'addition minérale dans les matrices cimentaires. L'application de ces méthodes de traitement s'avère impacter le matériau à plusieurs niveaux :

- ▶ Modifications d'ordre physico-chimique ; Élimination partielle ou totale de la matière organique ;
- ▶ Changements de granulométrie, forme des particules, de la finesse (densification) ; Très probable activation physico-chimique eu égard aux résistances mécaniques constatées, etc.

L'essai de demande en eau effectué selon plusieurs méthodes détermine une quantité d'eau dont il est nécessaire de tenir compte lors des formulations : ❶ Pâte homogène : $\approx 50,25\%$; ❷ Pâte normale : $\approx 52,25\%$; ❸ Évapométrie : $\approx 43,71\%$

L'étude et la détermination de l'activité des sédiments utilisés en tant qu'addition minérale permettent de mettre à jour des résultats divers selon le type de test utilisé. En général, l'usage d'additions minérales dans les matrices cimentaire (*EN 206-1* ou *NF P18-325*) a des effets **granulaires** (rhéologie, compacité, etc), **physico-chimiques** (hydratation, nucléation, etc) et **purement chimiques** (activité pouzzolanique).

- ❖ La détermination de l'indice d'activité mécanique (IAM), le test de conductivité ainsi que le test CHAPELLE, ont uniformément montré que les sédiments calcinés (SC et SF) possédaient un fort coefficient d'activité atteignant $\chi = 0,885$ pour le SF et $\chi = 0,725$ pour le SC par le test IAM. Ces coefficients sont cependant légèrement moins élevés par l'essai CHAPELLE ($\chi \approx 0,600$) qui les qualifie ainsi de modérément actifs, mais les résultats restant convergents.
- ❖ L'application du test de conductivité avec prise en compte des sels dissous est adaptée aux sédiments mais ne l'est pas pour le MK et le FS, étant donné que leur activité est sous-estimée par cette correction inspirée de la méthode de PAYA et al. [135].
- ❖ Les sédiments bruts finement broyés ($\leq 120 \mu m$) présentent un coefficient d'activité $\chi \in \langle 0,460 \text{ à } 0,490 \rangle$. Leur activité semble plus conséquente par le test FRATTINI, probablement du fait de l'impact de sa surface spécifique plus convenablement prise en compte par cet essai. Une corrélation linéaire entre la finesse du produit et sa réactivité a pu ainsi être établie.
- ❖ La quantification de l'hydratation par test ATG permet de conclure que les pâtes cimentaires contenant 10% de sédiments calcinés sont quasi équivalentes à des pâtes neutres témoins exemptes de sédiments notamment en terme d'eau d'hydratation des C-S-H. La teneur en portlandite plus faible pourrait être attribuée à sa consommation lors de réactions pouzzolaniques induites.
- ❖ Le suivi de la calorimétrie LANGAVANT et du temps de début de prise VICAT permet de mettre en évidence que la présence des sédiments génère un dégagement additionnel de chaleur pour tous les sédiments et un retard de prise pour ce qui est du sédiment brut. Ces effets sont attribués d'une part à la présence de phases silico-alumineuses, et d'autre part à la présence de polluants ou de retardateurs.
- ❖ La résistance mécanique supplémentaire constatée sur les matrices cimentaires à base de sédiments est attribuable à des effets d'ordre physiques et chimiques. Ces apports sont quantifiables par des méthodes de confection-comparaison par rapport à des mortiers à base de sable inerte.
- ❖ Certaines disparités dans les tests pourraient être dues à la nécessité d'utiliser des moyens et formules de correction tenant ainsi compte de phénomènes divers (carbonatation sur les formulations chaulées, effets des sels, impact des restes organiques, etc.).

La suite de ce rapport a portée sur la détermination de lois de formulation adaptées aux mortiers à base de sédiments. Dans les formulations de matrices cimentaires, la demande en eau des sédiments ainsi que l'évaluation de la pouzzolanité sont prises en considération. Les méthodes de formulation (FERET, ABRAMS, BOLOMEY, etc) ont été alors revisitées dans le but d'identifier lesquelles de celles-ci s'adaptent le mieux au cas de matrices à base de sédiments. Dans ce cas, les paramètres tels que la porosité ou les réactions d'hydratation ont été particulièrement suivies. Il en est en effet ressorti les principales conclusions suivantes :

- ❖ Le programme expérimental adopté a mis en évidence l'influence du taux de substitution p (%) et du rapport E/L avec la nécessité d'adopter une consistance équivalente pour tous les mortiers. L'existence d'un optimum autour de 10% à 15% de substitution est également confirmée.
- ❖ Il existe cependant différents effets dont il est inéluctable de tenir compte :
 - ▶ Nature et la finesse du produit,
 - ▶ La présence ou non d'activateurs,
 - ▶ La température ou le temps de traitement, etc.
- ❖ Il peut être mis en place des lois de formulation paramétrées tenant compte de la demande en eau des sédiments et du taux de substitution.
- ❖ La loi de Bolomey-1 et la loi Exponentielle validées expérimentalement semblent très adaptées avec le coefficient de détermination R^2 autour de 0,9, mais aussi la loi de FERET *modifiée*.
- ❖ Le type de ciment a une influence non négligeable. Il faut prendre en compte un coefficient global proche de 0,65 entre le CP1 (CEM I 52.5N) et le CP2 (CEM I 42.5R).

L'étude de la durabilité des mortiers est réalisée selon divers indicateurs : indicateurs généraux, indicateurs spécifiques, indicateurs de substituons. Ces indicateurs permettent de préciser le comportement et l'aptitude d'un mortier à résister aux diverses agressions.

- ❖ L'étude de la porosité montre que la présence des sédiments fins (bruts comme traités), génère la naissance d'une "*porosité fine*". On note cependant une plus grande "*porosité totale*" pour des taux de substitution élevés pour le MSC et le MSB mais une amélioration pour ce qui est du MSF.
- ❖ L'étude du gel-dégel comme le test d'attaque sulfatique externe, met en évidence la présence d'un seuil à 10% de substitution avec un comportement similaire entre MT et le MSC.
- ❖ Le test alcali-granulat a montré que la non réactivité des sédiments. Pour ce qui est de la pénétration des ions chlorure avec des essais conformes à l'*ASTM C 1202-97*, les mortiers contenant jusqu'à 20% de sédiments peuvent être considérés comme étant de perméabilité "*modérée*" aux ions chlorure, voir faible pour le MSF à 60 jours.

- ❖ L'acceptabilité environnementale a été étudiée à travers des essais de quantification des polluants présents. Celles-ci mettent en évidence que :
 - ▶ Pour tous les matériaux, certains seuils sont dépassés notamment pour le Molybdène (Mo) et l'Antimoine (Sb) ou encore les sels.
 - ▶ Sur l'ensemble des séries formulées, le Baryum (Ba) dépasse la limite ISDI; pour les séries MSB (à base de sédiments non traités), on pourrait donc conclure que le traitement conduit effectivement à l'élimination partielle ou totale des polluants. Mais aussi la limitation de quelques de leurs effets ou encore leur relargage.

Il semble pertinent de poursuivre ce travail par un certain nombre de pistes qu'il nous paraîtra bon de développer postérieurement. Pour ce qui a trait à l'étude de la rhéologie des sédiments, il serait adéquat d'investiguer l'établissement des rhéogrammes grâce à un rhéomètre ainsi que tous les paramètres physiques (G, μ, η) des pâtes cimentaires à base de sédiments. Ce qui donnera une appréciation objective de ces paramètres. On estime aussi que l'étude des interfaces matrice-granulats par nano-indentation permettrait de comprendre certains modes de rupture notamment en flexion. Pour ce qui est du traitement, il serait intéressant de développer d'avantage la technologie (notamment "flash"), mais également l'étude qualitatif et quantitatif des gaz rejetés. Aussi la généralisation des lois de formulation impliquerait d'étendre l'étude à plusieurs types de sédiments et de ciments pour ainsi prendre en considération la variabilité de leurs caractéristiques physico-chimiques. Enfin, cette dernière suggestion reste d'ailleurs valable pour l'étude de la durabilité pouvant être également étendue et diversifiée.



Page laissée intentionnellement vierge.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Gary LAUSTSEN : Reduce–recycle–reuse : guidelines for promoting perioperative waste management. *AORN journal*, 85(4):717–728, 2007. [https://doi.org/10.1016/S0001-2092\(07\)60146-X](https://doi.org/10.1016/S0001-2092(07)60146-X).
- [2] KE NOLL, CN HAAS et JW PATTERSON : Recovery, recycle and reuse : of hazardous waste. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 36(10):1163–1168, 1986. <http://dx.doi.org/10.1080/00022470.1986.10466165>.
- [3] Ciaran J LYNN, Ravindra K DHIR, Gurmel S GHATAORA et Roger P WEST : Sewage sludge ash characteristics and potential for use in concrete. *Construction and Building Materials*, 98:767–779, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.122>.
- [4] Dongxing WANG : *Solidification et valorisation de sédiments du port de Dunkerque en travaux routiers*. Thèse de doctorat, Université de Lille 1- Ecole des Mines de Douai, 2011.
- [5] Ministère de l’environnement et du développement DURABLE : Groupe de travail numéro 11 – sédiments de dragag. Rapport technique, 2011. <http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/G11-2.pdf>.
- [6] Vincent DUBOIS, Nor Edine ABRIAK, Rachid ZENTAR et Gérard BALLIVY : The use of marine sediments as a pavement base material. *Waste Management*, 29(2):p774 – 782, 2009. <http://dx.url.org/10.1016/j.wasman.2008.05.004>.
- [7] Abdelhafid KASMI, Nor-Edine ABRIAK, Mahfoud BENZERZOUR et Hassane AZRAR : Effect of dewatering by the addition of flocculation aid on treated river sediments for valorization in road construction. *Waste and Biomass Valorization*, 3(8):585–597, 2016.
- [8] Valérie CAPPUYNS, Valentine DEWEIRT et Sandra ROUSSEAU : Dredged sediments as a resource for brick production : Possibilities and barriers from a consumers’ perspective. *Waste Management*, 38:p372 – 380, 2015. <http://dx.url.org/10.1016/j.wasman.2014.12.025>.
- [9] Issameddine KHEZAMI : *Approche expérimentale de valorisation des sédiments de dragage dans des applications de Génie Civil*. Thèse de doctorat, Lille 1, 2014.
- [10] Hongseob OH, Juwon LEE, N BANTHIA, S TALUKDAR *et al.* : An experimental study of the physicochemical properties of a cement matrix containing dredged materials. *Materials Sciences and Applications*, 2(07):p847, 2011. <http://dx.url.org/10.4236/msa.2011.27115>.
- [11] Nadia BELAS, Salima AGGOUN, Abdelatif BENAÏSSA, Ali KHEIRBEK *et al.* : Valorisation des déchets naturels dans l’élaboration des nouveaux bétons et matériaux de construction. *20ème Congrès Français de Mécanique, 28 août/2 sept. 2011-25044 Besançon, France (FR)*, 2011. <http://documents.irevues.inist.fr/handle/2042/46183>.
- [12] Tuan Anh DANG, Siham KAMALI-BERNARD et William Agbodjan PRINCE : Design of new blended cement based on marine dredged sediment. *Construction and Building Materials*, 41:602–611, 2013. <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.11.088>.
- [13] E ROZIÈRE, M SAMARA, A LOUKILI et D DAMIDOT : Valorisation of sediments in self-consolidating concrete : mix-design and microstructure. *Construction and Building Materials*, 81:1–10, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.01.080>.

- [14] Mahfoud BENZERZOUR, Mouhamadou AMAR et Nor-edine ABRIAK : New experimental approach of the reuse of dredged sediments in a cement matrix by physical and heat treatment. *Construction and Building Materials*, 140:432–444, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.142>.
- [15] Mahfoud BENZERZOUR, Walid MAHERZI, Mouhamadou AMAR, Nor-Edine ABRIAK et Denis DAMIDOT : Formulation of mortars based on thermally treated sediments. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, pages 1–12, 2017. <https://doi.org/10.1007/s10163-017-0626-0>.
- [16] J LIMEIRA, M ETXEBERRIA, L AGULLÓ et Daniel MOLINA : Mechanical and durability properties of concrete made with dredged marine sand. *Construction and Building Materials*, 25(11):p4165–4174, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.04.053>.
- [17] R. San NICOLAS, M. CYR et G. ESCADEILLAS : Characteristics and applications of flash metakaolins. *Applied Clay Science*, 83–84:p253 – 262, 2013. <http://dx.url.org/10.1016/j.clay.2013.08.036>.
- [18] O. RODRÍGUEZ, L. KACIMI, A. LÓPEZ-DELGADO, M. FRÍAS et A. GUERRERO : Characterization of algerian reservoir sludges for use as active additions in cement : New pozzolans for eco-cement manufacture. *Construction and Building Materials*, 40:p275 – 279, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.10.016>.
- [19] Christian MEYER : The greening of the concrete industry. *Cement and concrete composites*, 31(8):601–605, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.12.010>.
- [20] Raili KAJASTE et Markku HURME : Cement industry greenhouse gas emissions–management options and abatement cost. *Journal of Cleaner Production*, 112:4041–4052, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.055>.
- [21] Union nationale des industries de carrières et matériaux de CONSTRUCTION : Rapport et statistiques sur les granulats. Rapport technique, UNICEM, 2015. <http://www.unicem.fr/wp-content/uploads/rapport-d-activite-2015-unicem.pdf>.
- [22] Richard MAILLOT : *Mémento technique des granulats*. Presses des MINES, 2001.
- [23] INFOCUMENTS : Rapport d’activité 2016. Rapport technique, Infociments, 2016. <http://www.infociments.fr/telecharger/ST-G08-2015.pdf>.
- [24] A. BOUAMRANE, D. Chahidi ELOUAZZANI, L. Tiruta BARNA et K. MANSOURI : Valorisation des boues de papeterie comme matières premières secondaires dans les mortiers de ciment portland. 2013. http://www.jmaterenvirosci.com/Document/vol5/vol5_N2/74-JMES-513-2013-Bouamrane.pdf.
- [25] A ZACCO, A GIANONCELLI, R ARDESI, S SACRATO, L GUERINI, E BONTEMPI, G TOMASONI, M ALBERTI et LE DEPERO : Use of colloidal silica to obtain a new inert from municipal solid waste incinerator (mswi) fly ash : first results about reuse. *Clean technologies and environmental policy*, 14(2):291–297, 2012. <http://dx.doi.org/10.1007/s10098-011-0401-1>.
- [26] R Sinem ATGIN, Omar EL-AGHA, Abdullah ZARARSIZ, Ahmet KOCATAŞ, Hatice PARLAK et Gürdal TUNCEL : Investigation of the sediment pollution in izmir bay : trace elements. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 55(7):1151–1164, 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547\(00\)00231-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547(00)00231-7).
- [27] Pascal GRÉGOIRE : *Modèle conceptuel d’aide à la décision multicritère pour le choix négocié d’un scénario de dragage maritime*. Thèse de doctorat, Université d’Artois, 2004.
- [28] Jérôme FOUCHER : Valorisation des déblais sableux de dragage portuaire en france. Rapport technique, Ifremer, 2005.
- [29] Rapport d’activité du port autonome de dunkerque. Rapport technique, GPMD, 2015. <http://www.dunkerque-port.fr/index.php?cmpref=47247&lang=fr&module=media&action=Display>.
- [30] Souhila KRIBI : *Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage*. Thèse de doctorat, INSA, Lyon, 2005.
- [31] Jocelyn RAMAROSON : *Calcination des sédiments de dragage contaminés. Études des propriétés physico-chimiques*. Thèse de doctorat, INSA, Lyon, 2008.

- [32] Raouf ACHOUR : *Valorisation et caractérisation de la durabilité d'un matériau routier et d'un béton à base de sédiments de dragage*. Thèse de doctorat, Douai, MINES, 2013.
- [33] Mouhamadou AMAR, Mahfoud BENZERZOUR, Nor-Edine ABRIAK et Yannick MAMINDY-PAJANY : Study of the pozzolanic activity of a dredged sediment from dunkirk harbour. *Powder Technology*, 320:748–764, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.07.055>.
- [34] Emmanuel GARBOLINO, Jean-Luc AQUA et Nor-Edine ABRIAK : Applicability of h14 protocol for sediments in order to consider their valorization : Limits and benefits. *Chemical Engineering Transactions*, 36:p631, 2014. <http://dx.doi.org/10.3303/CET1436106>.
- [35] Claude ALZIEU *et al.* : Dragages et environnement marin : état des connaissances= dredging and marine environment : state of the art. Rapport technique, 1999. <http://archimer.ifremer.fr/doc/1999/rapport-1040.pdf>.
- [36] David COLIN : *Valorisation de sédiments fins de dragage en technique routière*. Thèse de doctorat, Caen, 2003.
- [37] Tran Ngoc THANH : *Valorisation de sédiments marins et fluviaux en technique routière*. Thèse de doctorat, Université d'Artois - Mines Douai, 2009.
- [38] Kay HAMER et Volker KARIUS : Brick production with dredged harbour sediments. an industrial-scale experiment. *Waste Management*, 22(5):p521–530, 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/S0956-053X\(01\)00048-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0956-053X(01)00048-4).
- [39] Baptiste AANGER, Isabelle MOULIN, Emmanuel PERIN, François THERY et Daniel LEVACHER : Utilisation de sédiments fins de barrage dans la fabrication de mortiers. *XIIIèmes Journées Nationales Génie Côtier-Génie*, 155:2–4, 2014. <http://dx.doi.org/10.5150/jngcgc.2014.105>.
- [40] M. BENZERZOUR, R. MANSI, N-E. ABRIAK et F. BECQUART : Mathematical model for beneficial use of dredged sediments in road construction. *Journal of Catalytic Materials and Environment*, pages 1–6, 2014. http://www.ijeit.com/Vol%203/Issue%205/IJEIT1412201311_34.pdf.
- [41] Thierry SEDRAN : *Rhéologie et rhéométrie des bétons. Application aux bétons autonivelants*. Thèse de doctorat, 1999.
- [42] A. LECOMTE, J.M. MECHLING et C. DILIBERTO : Indice de serrage des pâtes de consistance normale. pages p1–12, 2006. <http://www-lmdc.insa-toulouse.fr/RF2B/Actes-RF2B-2006/%25pdf-Lecomte.pdf>.
- [43] Jean BOLOMEY : Granulation et prévision de la résistance probable des bétons. *Travaux*, 19(30):p228–232, 1935. <http://dx.doi.org/10.5169/seals-47570>.
- [44] Jean BOLOMEY : Durcissement des mortiers et bétons. 1928. <http://dx.doi.org/10.5169/seals-41091>.
- [45] Jean BOLOMEY : Détermination de la résistance à la compression des mortiers et bétons. pages p126–134, 1925. <http://dx.doi.org/10.5169/seals-39509>.
- [46] Jacques BARON et René LESAGE : La composition du béton hydraulique du laboratoire au chantier. LCPC, 1976.
- [47] Martin CYR : *Contribution à la caractérisation des fines minérales et à la compréhension de leur rôle joué dans le comportement rhéologique des matrices cimentaires*. Thèse de doctorat, INSA de Toulouse ; Université de Sherbrooke, 1999.
- [48] M.P. de LUXÁN, F. MADRUGA et J. SAAVEDRA : Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement. *Cement and concrete research*, 19(1):p63–68, 1989. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(89\)90066-5](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(89)90066-5).
- [49] J PAYÁ, M.V BORRACHERO, J MONZÓ, E PERIS-MORA et F AMAHJOUR : Enhanced conductivity measurement techniques for evaluation of fly ash pozzolanic activity. *Cement and Concrete Research*, 31(1):41 – 49, 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00434-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00434-8).
- [50] B. UZAL, L. TURANLI, H. YÜCEL, M.C. GÖNCÜOĞLU et A. ÇULFAZ : Pozzolanic activity of clinoptilolite : A comparative study with silica fume, fly ash and a non-zeolitic natural pozzolan. *Cement and Concrete Research*, 40(3):398 – 404, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.10.016>.

- [51] Jean-Michel MECHLING : *Formulation de bétons courants avec les grès du Luxembourg et les kieselguhrs usagés des brasseries*. Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy 1, 2000.
- [52] A.L.G. GASTALDINI, M.F. HENGEN, M.C.C. GASTALDINI, F.D. do AMARAL, M.B. ANTOLINI et T. COLETTI : The use of water treatment plant sludge ash as a mineral addition. *Construction and Building Materials*, 94:513 – 520, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.038>.
- [53] Valdecir Angelo QUARCIONI, Fabiano Ferreira CHOTOLI, Antonio Carlos Vieira COELHO et Maria Alba CINCOTTO : Indirect and direct chappelle's methods for the determination of lime consumption in pozzolanic materials. *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*, 8(1):1–7, 2015. <http://dx.doi.org/10.1590/S1983-41952015000100002>.
- [54] S. DONATELLO, M. TYRER et C.R. CHEESEMAN : Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. *Cement and Concrete Composites*, 32(2):121 – 127, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.10.008>.
- [55] Alejandra TIRONI, Monica A. TREZZA, Alberto N. SCIAN et Edgardo F. IRASSAR : Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays. *Cement and Concrete Composites*, 37:319 – 327, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.01.002>.
- [56] Ciarán J. LYNN, Ravindra K. DHIR, Gurmel S. GHATAORA et Roger P. WEST : Sewage sludge ash characteristics and potential for use in concrete. *Construction and Building Materials*, 98:767 – 779, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.122>.
- [57] Roland BOUTIN : *Dragage et rejets en mer : les produits de type vase*. Presses de l'école nationale des ponts et chaussées, 2000.
- [58] Jacques BEAUCHAMP : "sediments et roches sédimentaires". <https://www.u-picardie.fr/beauchamp/>, 2013.
- [59] G. SCHNEIDER : Boues de curage des cours d'eau. *Le courrier de l'environnement de l'INRA*, 43:p146–147, 2001. <http://www7.inra.fr/dpenv/curage.htm#1A>.
- [60] Administration WALLONE : Rapport analytique. Rapport technique, 2006-2007. <http://etat.environnement.wallonie.be/index.php?page=le-rapport-analytique-2006-2007>.
- [61] Agence de L'EAU. : Méthode de gestion et de réutilisation des sédiments pollués - inventaire détaillé des techniques de curage, transport, traitement et usage des sédiments. Rapport technique, 2002. <http://www.eauartois-picardie.fr/>.
- [62] Nicolas CABANE : *Sols traités à la chaux et aux liants hydrauliques : Contribution à l'identification et à l'analyse des éléments perturbateurs de la stabilisation*. Thèse de doctorat, Université Jean Monnet-Saint-Etienne, 2004.
- [63] Anne GOSSELIN, Denis BLACKBURN et Mario BERGERON : *Protocole d'évaluation de la traitabilité des sédiments, des sols et des boues à l'aide des technologies minéralurgique*. Environnement Canada, 1999.
- [64] André LE ROUX et Zilmar UNIKOWSKI : Mise en évidence de l'influence des fines argileuses dans les granulats à béton. *Bull. Liaison des LCPC*, (110), 1980. <http://www.geotech-fr.org/sites/default/files/revues/blpc/BLPC%20110%20pp%20101-108%20Le%20Roux.pdf>.
- [65] Zilmar UNIKOWSKI : Influence des argiles sur les propriétés des mortiers de ciment. *Rapport de recherche LCPC*, (110):p1–87, 1982. http://www.ifsttar.fr/fileadmin/user_upload/editions/lcpc/RapportsDeRecherche/RapportDeRecherche-LCPC-RR110.pdf.
- [66] Mokhtaria BENKADDOUR, Fatiha Kazi AOUAL et Abdelaziz SEMCHA : Durabilité des mortiers à base de pouzzolane naturelle et de pouzzolane artificielle. *Revue Nature et Technologie*. n, 1:p–1, 2009. http://www.univ-chlef.dz/RevueNatec/art_01_07.pdf.
- [67] F. MAC FARLANE : *Méthodologie de gestion des matériaux de dragage maritime-Application au Port Autonome de Dunkerque*. Thèse de doctorat, Université d'Artois, 2004.
- [68] Pascale BAUMARD : *Biogéochimie des composés aromatiques dans l'environnement marin*. Thèse de doctorat, 1997.

- [69] M. MUSTIN : *Le compost*, volume ISBN 2 864 72008 6. Editions Francois Dubosc, 1987.
- [70] Franck MAROT : *Caractérisation et traitement de sédiments de dragage contenant des polluants métalliques*. Thèse de doctorat, 1998.
- [71] Walter A. GUTTERIDGE et John A. DALZIEL : Filler cement : The effect of the secondary component on the hydration of portland cement : Part 2 : Fine hydraulic binders. *Cement and Concrete Research*, 20(6):p853–861, 1990. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(90\)90046-Z](https://doi.org/10.1016/0008-8846(90)90046-Z).
- [72] Isabella BISUTTI, Ines HILKE, Jens SCHUMACHER et Michael RAESSLER : A novel single-run dual temperature combustion (srdtc) method for the determination of organic, in-organic and total carbon in soil samples. *Talanta*, 71(2):p521 – 528, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2006.04.022>.
- [73] S. SALVADOR et O. PONS : A semi-mobile flash dryer/calciner unit to manufacture pozzolana from raw clay soils—application to soil stabilisation. *Construction and Building Materials*, 14(2):p109–117, 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/S0950-0618\(00\)00005-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0950-0618(00)00005-2).
- [74] Rackel SAN NICOLAS : *Approche performantielle des bétons avec métakaolins obtenus par calcination flash*. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2011.
- [75] Christelle BICH : *Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique*. Thèse de doctorat, Villeurbanne, INSA, 2005.
- [76] Didier BERNACHE-ASSOLLANT et Jean-Pierre BONNET : *Frittage : aspects physico-chimiques*. Ed. Techniques Ingénieur, 2005. <http://www.techniques-ingenieur.fr/res/pdf/encyclopedia/42106210-af6620.pdf>.
- [77] JU ANDERSON : An improved pretreatment for mineralogical analysis of samples containing organic matter. *Clays and Clay Minerals*, 10(3):380–388, 1963.
- [78] Karin EUSTERHUES, Cornelia RUMPEL, Markus KLEBER et Ingrid KÖGEL-KNABNER : Stabilisation of soil organic matter by interactions with minerals as revealed by mineral dissolution and oxidative degradation. *Organic Geochemistry*, 34(12):1591–1600, 2003. <http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2003.08.007>.
- [79] R MIKUTTA, M KLEBER, K KAISER et R JAHN : Review : Organic matter removal from soils using hydrogen peroxide , sodium hypochlorite, and disodium peroxodisulfate. *Soil science society of America journal*, 69(1):120–135, 2005. <http://dx.doi.org/doi:10.2136/sssaj2005.0120>.
- [80] Jens LEIFELD et Ingrid KÖGEL-KNABNER : Organic carbon and nitrogen in fine soil fractions after treatment with hydrogen peroxide. *Soil Biology and Biochemistry*, 33(15):2155–2158, 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/S0038-0717\(01\)00127-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0038-0717(01)00127-4).
- [81] MichaelÁK SCHULTZ, StevenÁR BIEGALSKI, KennethÁG W INN, WilliamÁC BURNETT, JoyleneÁL W THOMAS, GregoryÁE SMITH *et al.* : Optimizing the removal of carbon phases in soils and sediments for sequential chemical extractions by coulometry. *Journal of Environmental Monitoring*, 1(2):183–190, 1999. <http://dx.doi.org/10.1039/A900534J>.
- [82] BH SHIELDRIK et C WANG : Particle size distribution. soil sampling and methods of analysis. martin r. carter (ed.). canadian society of soil science, 1993.
- [83] Michael WI SCHMIDT et Angela G NOACK : Black carbon in soils and sediments : analysis, distribution, implications, and current challenges. *Global biogeochemical cycles*, 14(3):777–793, 2000. <http://dx.doi.org/10.1029/1999GB001208>.
- [84] BKG THENG, GG RISTORI, CA SANTI et HJ PERCIVAL : An improved method for determining the specific surface areas of topsoils with varied organic matter content, texture and clay mineral composition. *European Journal of Soil Science*, 50(2):309–316, 1999. <http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-2389.1999.00230.x>.
- [85] R MIKUTTA, M KLEBER et R JAHN : Poorly crystalline minerals protect organic carbon in clay subfractions from acid subsoil horizons. *Geoderma*, 128(1):106–115, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.12.018>.
- [86] H KUNZ : Artificial beach nourishment on norderney, a case study. *In Coastal Engineering 1990*, pages 3254–3267. 1991. <http://dx.doi.org/10.1061/9780872627765.249>.

- [87] Direction de L'Environnement du CANADA : L'évaluation du risque écotoxicologique du rejet en eau libre des sédiments, en soutien à la gestion des projets de dragage en eau douce. Rapport technique, 2013.
- [88] Mohamed MIRAOU : *Mise en œuvre d'une démarche de prétraitement et de traitement des sédiments de dragage en vue d'une valorisation dans le génie civil*. Thèse de doctorat, 2010.
- [89] Department of Environmental PROTECTION : Dredging Technical Manual « The Management and Regulation of Dredging Activities and Dredges Material Disposal in New Jersey's Tidal Waters. Rapport technique, 1997.
- [90] MARYLAND PORT ADMINISTRATION : Innovative Reuse of Dredged Material. Rapport technique April, 2010. <http://www.mpasafepassage.org/projectFiles/innovative{ }reuse.pdf>.
- [91] Bob Martinez CENTER, Rick Scott GOVERNOR, Carlos LOPEZ-CANTERA, Lt GOVERNOR et Jonathan P STEVERSON : Guidance Document SWM-21.42 Regulation of contaminated dredge material technical considerations. pages 1–60, 2016.
- [92] Gene CLARK et David L KNIGHT : Beneficial use of dredged material in the great lakes, 2013.
- [93] Jacky MAZARS : *Application de la mécanique de l'endommagement au comportement non linéaire et à la rupture du béton de structure*. Thèse de doctorat, 1984.
- [94] Alain REGNAULT ROBERT BASTIER, ALEXANDRE BOCAN, BERNARD GILBERT : Fours de cimenterie Ateliers de cuisson du clinker. *Techniques de l'Ingénieur*, 33(0):1–24, 2017. <http://www.techniques-ingenieur.fr/res/pdf/encyclopedia/42209210-be8845.pdf>.
- [95] Institute for PROSPECTIVE TECHNOLOGICAL STUDIES SUSTAINABLE PRODUCTION et Consumption Unit European IPPC BUREAU : Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide, 2013. http://ied.ineris.fr/sites/default/files/files/CLM_BREF_042013.pdf.
- [96] Franck CASSAGNABERE : *Produits préfabriqués en béton filé : Vers l'amélioration des performances du matériau pour mieux gérer le procédé de production*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, Toulouse, 2007.
- [97] H. MANZANO, A. AYUELA et J.S. DOLADO : On the formation of cementitious c-s-h nanoparticles. *Journal of computer-aided materials design*, 14(1):p45–51, 2007. <http://dx.doi.org/10.1007/s10820-006-9030-0>.
- [98] R. James KIRKPATRICK, J.L. YARGER, Paul F. MCMILLAN, Yu PING et Xiandong CONG : Raman spectroscopy of c-s-h, tobermorite, and jennite. *Advanced Cement Based Materials*, 5(3–4):p93 – 99, 1997. [http://dx.doi.org/10.1016/S1065-7355\(97\)00001-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1065-7355(97)00001-1).
- [99] R.J. KIRKPATRICK, G.E. BROWN, Ning XU et Xiandong CONG : Ca x-ray absorption spectroscopy of c–s–h and some model compounds. *Advances in Cement Research*, 9(33):p31–36, 1997. <https://doi.org/10.1680/adcr.1997.9.33.31>.
- [100] Nicolas LEQUEUX, Alain MORAU, Samuel PHILIPPOT et Philippe BOCH : Extended x-ray absorption fine structure investigation of calcium silicate hydrates. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(5):p1299–1306, 1999. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01911.x>.
- [101] Pawel REJMAK, Jorge S DOLADO, Malcolm J STOTT et Andrés AYUELA : ²⁹Si nmr in cement : a theoretical study on calcium silicate hydrates. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(17):p9755–9761, 2012.
- [102] Ping YU, R. James KIRKPATRICK, Brent POE, Paul F. MCMILLAN et Xiandong CONG : Structure of calcium silicate hydrate (c-s-h) : Near-, mid-, and far-infrared spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(3):p742–748, 1999.
- [103] Stefano MERLINO, Elena BONACCORSI et Thomas ARMBRUSTER : Tobermorites : Their real structure and order-disorder (od) character. *American Mineralogist*, 84:p1613–1621, 1999. <https://doi.org/10.2138/am-1999-1015>.
- [104] E. BONACCORSI, S. MERLINO et H.F.W. TAYLOR : The crystal structure of jennite, Ca₉Si₆O₁₈(OH)₆·8H₂O. *Cement and Concrete Research*, 34(9):p1481–1488, 2004.

- [105] Ivan KLUR : *Etude par RMN de la structure des silicates de calcium hydratés*. Thèse de doctorat, 1996.
- [106] I.G. RICHARDSON : Tobermorite/jennite-and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of csh : applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, portland cement, and blends of portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume. *Cement and Concrete Research*, 34(9):p1733–1777, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.05.034>.
- [107] Metal YOUSUF, A. MOLLAH, Rajan K. VEMPATI, T-C. LIN et David L. COCKE : The interfacial chemistry of solidification/stabilization of metals in cement and pozzolanic material systems. *Waste Management*, 15(2):p137–148, 1995. [http://dx.doi.org/10.1016/0956-053X\(95\)00013-P](http://dx.doi.org/10.1016/0956-053X(95)00013-P).
- [108] J.C. MASO : *Influence of the interfacial transition zone on composite mechanical properties*. 1996.
- [109] L. Fuglsang NIELSEN : Strength development in hardened cement paste : examination of some empirical equations. *Materials and Structures*, 26(5):p255–260, 1993. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02472946>.
- [110] KL SCRIVENER et PL PRATT : The characterization and quantification of cement and concrete microstructures. *Pore Structure and Construction Materials Properties*, pages 61–68, 1987.
- [111] JP OLLIVIER, JC MASO et B BOURDETTE : Interfacial transition zone in concrete. *Advanced Cement Based Materials*, 2(1):30–38, 1995. [http://dx.doi.org/10.1016/1065-7355\(95\)90037-3](http://dx.doi.org/10.1016/1065-7355(95)90037-3).
- [112] J.J. ZHENG, C.Q. LI et X.Z. ZHOU : Thickness of interfacial transition zone and cement content profiles around aggregates. *Magazine of Concrete Research*, 57(7):p397–406, 2005.
- [113] François DE LARRARD : *Structures granulaires et formulation des bétons*. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 2000.
- [114] Prasada Rao RANGARAJU, Jan OLEK et Sidney DIAMOND : An investigation into the influence of inter-aggregate spacing and the extent of the itz on properties of portland cement concretes. *Cement and Concrete Research*, 40(11):p1601–1608, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.07.002>.
- [115] Mouhamadou Bassir DIOP, Maryline CORNEN, Ahmed LOUKILI, Eric GARCIA-DIAZ, Ibrahim Khalil CISSE, Siham KAMALI BERNARD et Fabrice BERNARD : *Etude du béton à l'échelle mésoscopique : simulation numérique et tests de micro-indentation*. Thèse de doctorat.
- [116] R. ZIMBELMANN : A contribution to the problem of cement-aggregate bond. *Cement and Concrete Research*, 15(5):p801–808, 1985. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(85\)90146-2](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(85)90146-2).
- [117] B.D. BARNES, Sidney DIAMOND et W.L. DOLCH : The contact zone between portland cement paste and glass “aggregate” surfaces. *Cement and Concrete Research*, 8(2):p233–243, 1978. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(78\)90012-1](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(78)90012-1).
- [118] Georges DREUX et Jean FESTA : *Nouveau guide du béton : composants et propriétés ; composition et dosage ; fabrication, transport et mise en oeuvre ; contrôle et normalisation*. Eyrolles, 1995.
- [119] René FERET : *Sur la compacité des mortiers hydrauliques*. 1892.
- [120] Jean BOLOMEY : Module de finesse d'abrams et calcul de l'eau de gâchage des bétons. *Travaux*, 57(4), 1931. <http://dx.doi.org/10.5169/seals-44127>.
- [121] G Appa RAO : Generalization of abrams' law for cement mortars. *Cement and Concrete Research*, 31(3):495–502, 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00473-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00473-7).
- [122] I-Cheng YEH : Generalization of strength versus water-cementitious ratio relationship to age. *Cement and Concrete Research*, 36(10):1865–1873, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.05.013>.
- [123] Jean BOLOMEY : *Module de finesse d'abrams et calcul de l'eau de gâchage des bétons*. 1931. <http://dx.doi.org/10.5169/seals-44129>.

- [124] Gérard BERNIER : *Formulation des bétons*. Ed. Techniques Ingénieur, 2004.
- [125] Vagn JOHANSEN et Per Just ANDERSEN : Particle packing and concrete properties. *Materials Science of Concrete II*, pages 111–147, 1991.
- [126] T. STOVALL, F. DE LARRARD et M. BUIL : Linear packing density model of grain mixtures. *Powder Technology*, 48(1):p1–12, 1986. [http://dx.doi.org/10.1016/0032-5910\(86\)80058-4](http://dx.doi.org/10.1016/0032-5910(86)80058-4).
- [127] T. SEDRAN, F. DE LARRARD et D. ANGOT : Prévion de la compacité des mélanges granulaires par le modèle de suspension solide-i-fondements théoriques et étalonnage du modèle. *Bulletin de liaison Des Laboratoires Des Ponts Et Chaussées*, (194), 1994.
- [128] Thierry SEDRAN, François de LARRARD et Daniel ANGOT : Prévion de la compacité des mélanges granulaires par le modèle de suspension solide - validation, cas des mélanges confinés. *Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, (194), 1994.
- [129] A. LECOMTE, A. ZENNIR et F. DE LARRARD : Modèle de suspension solide et formulation de bétons calcaires en lorraine. *Bulletin de liaison Des Laboratoires Des Ponts Et Chaussées*, pages p41–52, 1997.
- [130] Thierry SEDRAN, François DE LARRARD et Laurédan LE GUEN : Détermination de la compacité des ciments et additions minérales à la sonde de vicat. *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, (270-271), 2007.
- [131] A TIRONI, MA TREZZA, EF IRASSAR et AN SCIAN : Thermal treatment of kaolin : effect on the pozzolanic activity. *Procedia Materials Science*, 1:343–350, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2012.06.046>.
- [132] A TIRONI, MA TREZZA, AN SCIAN et EF IRASSAR : Incorporation of calcined clays in mortars : porous structure and compressive strength. *Procedia Materials Science*, 1:366–373, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2012.06.049>.
- [133] S DONATELLO, M TYRER et CR CHEESEMAN : Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. *Cement and Concrete Composites*, 32(2):121–127, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2012.06.049>.
- [134] B UZAL, L TURANLI, H YÜCEL, MC GÖNCÜOĞLU et A ÇULFAZ : Pozzolanic activity of clinoptilolite : a comparative study with silica fume, fly ash and a non-zeolitic natural pozzolan. *Cement and Concrete Research*, 40(3):398–404, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.10.016>.
- [135] J PAYA, MV BORRACHERO, J MONZO, E PERIS-MORA et F AMAHJOUR : Enhanced conductivity measurement techniques for evaluation of fly ash pozzolanic activity. *Cement and Concrete Research*, 31(1):41–49, 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00434-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00434-8).
- [136] Sergio VELÁZQUEZ, José M MONZÓ, María V BORRACHERO et Jordi PAYÁ : Assessment of the pozzolanic activity of a spent catalyst by conductivity measurement of aqueous suspensions with calcium hydroxide. *Materials*, 7(4):2561–2576, 2014. <http://dx.doi.org/10.3390/ma7042561>.
- [137] ALG GASTALDINI, MF HENGGEN, MCC GASTALDINI, FD do AMARAL, MB ANTOLINI et T COLETTI : The use of water treatment plant sludge ash as a mineral addition. *Construction and Building Materials*, 94:513–520, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.038>.
- [138] Emmanuel ROZIÈRE : *Etude de la durabilité des bétons par une approche performantielle*. Thèse de doctorat, Nantes, 2007.
- [139] SB SINGH, Pankaj MUNJAL et Nikesh THAMMISHETTI : Role of water/cement ratio on strength development of cement mortar. *Journal of Building Engineering*, 4:94–100, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jobe.2015.09.003>.
- [140] Vance H DODSON : Pozzolans and the pozzolanic reaction. *In Concrete Admixtures*, pages 159–201. Springer, 1990. http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4757-4843-7_7.
- [141] Véronique BAROGHEL-BOUNY, TQ NGUYEN et Patrick DANGLA : Assessment and prediction of rc structure service life by means of durability indicators and physical/chemical models. *Cement and Concrete Composites*, 31(8):522–534, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.01.009>.

- [142] N KAID, M CYR, S JULIEN et H KHELAFI : Durability of concrete containing a natural pozzolan as defined by a performance-based approach. *Construction and Building Materials*, 23(12):3457–3467, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.08.002>.
- [143] B. CARIOU : Bétons à très hautes performances—caractérisation de 8 fumées de silice. *Very-high-strength concretes—characterization of silica fumes*'), Lafarge-Coppée-Recherche internal report, 1988.
- [144] F. DE LARRARD et R. LE ROY : Relation entre formulation et quelques propriétés mécaniques des bétons à hautes performances. *Materials and Structures*, 25(8):p464–475, 1992.
- [145] Stéphanie DELAIR : *Etude de l'atténuation des efflorescences sur les matériaux cimentaires au moyen de produits pouzzolaniques*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2008.
- [146] Alejandra TIRONI, Monica A TREZZA, Alberto N SCIAN et Edgardo F IRASSAR : Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays. *Cement and Concrete Composites*, 37:319–327, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.01.002>.
- [147] Eric GARCIA-DIAZ : *Réactivité pouzzolanique des métakaolinites : corrélations avec les caractéristiques minéralo-géologiques des kaolinites*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1995.
- [148] BB SABIR, S WILD et J BAI : Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete : a review. *Cement and Concrete Composites*, 23(6):441–454, 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/S0958-9465\(00\)00092-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0958-9465(00)00092-5).
- [149] Véronique BAROGHEL-BOUNY, Thierry CHAUSSADENT, Gilles CROQUETTE, Loïc DIVET, Josette GAWSEWITCH, Jean GODIN, Dominique HENRY, Gérard PLATRET et Géraldine VILLAIN : Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons(méthodes de mesure et d'essai de laboratoire). *Techniques et méthodes des Laboratoires des ponts et chaussées. Méthode*, 2002.
- [150] Mohamed Aziz CHIKOUCHE, Elhem GHORBEL et Mekki BIBI : The possibility of using dredging sludge in manufacturing cements : Optimization of heat treatment cycle and ratio replacement. *Construction and Building Materials*, 106:330–341, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.128>.
- [151] Klaartje DE WEERDT, M Ben HABA, G LE SAOUT, Knut O KJELSEN, Harald JUSTNES et B LOTHENBACH : Hydration mechanisms of ternary portland cements containing limestone powder and fly ash. *Cement and Concrete Research*, 41(3):279–291, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.014>.
- [152] Pierre MOUNANGA : *Etude expérimentale du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge : hydratation, retraits, propriétés thermophysiques*. Thèse de doctorat, Nantes, 2003.
- [153] JJ BROOKS, MA Megat JOHARI et M MAZLOOM : Effect of admixtures on the setting times of high-strength concrete. *Cement and Concrete Composites*, 22(4):293–301, 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/S0958-9465\(00\)00025-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0958-9465(00)00025-1).
- [154] Martin CYR, Minh TRINH, Bernard HUSSON et Géraldine CASAUX-GINESTET : Effect of cement type on metakaolin efficiency. *Cement and Concrete Research*, 64:63–72, 2014. <http://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.06.007>.
- [155] Karen L SCRIVENER, Patrick JUILLAND et Paulo JM MONTEIRO : Advances in understanding hydration of portland cement. *Cement and Concrete Research*, 78:38–56, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.025>.
- [156] Jiong HU, Zhi GE et Kejin WANG : Influence of cement fineness and water-to-cement ratio on mortar early-age heat of hydration and set times. *Construction and Building Materials*, 50:657–663, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.011>.
- [157] Sabine CARÉ, V. BAROGHEL-BOUNY, F. DE LARRARD, Y. CHARONNAT et R. LINDER : Effet des additions minérales sur les propriétés d'usage des bétons-plan d'expérience et analyse statistique. *Etudes Et Recherches Des Laboratoires Des Ponts Et Chaussées-Serie Ouvrages D'art*, (0A33), 2000.
- [158] Barbara LOTHENBACH, Gwenn LE SAOUT, Emmanuel GALLUCCI et Karen SCRIVENER : Influence of limestone on the hydration of portland cements. *Cement and Concrete Research*, 38(6):848–860, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.01.002>.

- [159] Anissa BADREDDINE-BESSA : *Etude de la contribution des additions minérales aux propriétés physiques, mécaniques et de durabilité des mortiers*. Thèse de doctorat, Université de Cergy-Pontoise, 2004.
- [160] Martin CYR, Philippe LAWRENCE et Erick RINGOT : Efficiency of mineral admixtures in mortars : quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength. *Cement and concrete research*, 36(2):p264–277, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.07.001>.
- [161] Ramdane KARA-ALI : *Influence des additions minérales sur le besoin en eau et les résistances mécaniques des mélanges cimentaires*. Thèse de doctorat, Université de Cergy-Pontoise, 2002.
- [162] Huang CHENG-YI et Rolf F. FELDMAN : Hydration reactions in portland cement-silica fume blends. *Cement and Concrete Research*, 15(4):p585–592, 1985. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(85\)90056-0](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(85)90056-0).
- [163] Walter A GUTTERIDGE et John A DALZIEL : Filler cement : The effect of the secondary component on the hydration of portland cement : Part i. a fine non-hydraulic filler. *Cement and Concrete Research*, 20(5):p778–782, 1990. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(90\)90011-L](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(90)90011-L).
- [164] JC BENEZET et A BENHASSAINE : The influence of particle size on the pozzolanic reactivity of quartz powder. *Powder technology*, 103(1):p26–29, 1999. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-5910\(99\)00010-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-5910(99)00010-8).
- [165] Philippe LAWRENCE, Martin CYR et Erick RINGOT : Mineral admixtures in mortars : effect of inert materials on short-term hydration. *Cement and concrete research*, 33(12):p1939–1947, 2003. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00183-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00183-2).
- [166] James S BOOTH et Alfred G DAHL : A note on the relationships between organic matter and some geotechnical properties of a marine sediment. 1986. <http://dx.doi.org/10.1080/10641198609388191>.
- [167] Helene TREMBLAY, Josée DUCHESNE, Jacques LOCAT et Serge LEROUÉIL : Influence of the nature of organic compounds on fine soil stabilization with cement. *Canadian Geotechnical Journal*, 39(3):535–546, 2002. <http://dx.doi.org/10.1139/t02-002>.
- [168] R. ZENTAR, N-E. ABRIAK et V. DUBOIS : Effects of salts and organic matter on atterberg limits of dredged marine sediments. *Applied Clay Science*, 42(3):p391–397, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2008.04.003>.
- [169] Dimitris DERMATAS, Mike DADACHOV, Mark MIRABITO et Xiaoguang MENG : Strength development of solidified/stabilized organic waste and optimum treatment design. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 53(11):1363–1372, 2003. <http://dx.doi.org/10.1080/10473289.2003.10466302>.
- [170] I Natali SORA, R PELOSATO, D BOTTA et G DOTELLI : Chemistry and microstructure of cement pastes admixed with organic liquids. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(9):1463–1473, 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00473-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00473-3).
- [171] Santanu PARIA et Pak K. YUET : Solidification-stabilization of organic and inorganic contaminants using portland cement : a literature review. *Environmental Reviews*, 14(4):p217–255, 2006. <http://dx.doi.org/10.1139/a06-004>.
- [172] Wei ZHU, CF CHIU, Chun-Lei ZHANG et Ke-Lin ZENG : Effect of humic acid on the behaviour of solidified dredged material. *Canadian Geotechnical Journal*, 46(9):1093–1099, 2009. <http://dx.doi.org/10.1139/T09-045>.
- [173] Borhane MAHJOUR : *Comportement dans le sol de polluants aromatiques issus du goudron de houille : Etude du partage goudron/eau et de l'effet du vieillissement sur la mobilité des polluants*. Thèse de doctorat, 1999.
- [174] Choon-Keun PARK : Hydration and solidification of hazardous wastes containing heavy metals using modified cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 30(3):p429–435, 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00272-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00272-0).
- [175] A.K. MINOCHA, Neeraj JAIN et C.L. VERMA : Effect of inorganic materials on the solidification of heavy metal sludge. *Cement and Concrete Research*, 33(10):p1695–1701, 2003. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00146-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00146-7).

- [176] Rachana MALVIYA et Rubina CHAUDHARY : Leaching behavior and immobilization of heavy metals in solidified/stabilized products. *Journal of hazardous materials*, 137(1):p207–217, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.056>.
- [177] Rachana MALVIYA et Rubina CHAUDHARY : Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization : a review. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1):p267–276, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.065>.
- [178] G. ARLIGUIE, J.P. OLLIVIER et J. GRANDET : Etude de l'effet retardateur du zinc sur l'hydratation de la pate de ciment portland. *Cement and Concrete Research*, 12(1):p79–86, 1982. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(90\)90096-G](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(90)90096-G).
- [179] Colin D. HILLS et Simon J.T. POLLARD : The influence of interference effects on the mechanical, microstructural and fixation characteristics of cement-solidified hazardous waste forms. *Journal of Hazardous materials*, 52(2):p171–191, 1997. [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894\(96\)01806-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894(96)01806-7).
- [180] M. BUIL *et al.* : Possibilités offertes par l'emploi d'ultrafines siliceuses dans les coulis d'injection à base de liants hydrauliques. *Bulletin de liaison Des Laboratoires Des Ponts Et Chaussées*, (n° 141), 1986.
- [181] J.M. MECHLING, A. LECOMTE et K. MERRIAUX : Mesure de l'absorption d'eau des additions minérales des bétons par évaporométrie. *Materials and Structures*, 36(1):p32–39, 2003. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02481568>.
- [182] Pierre-Claude AÏTCIN : *Bétons haute performance*. Eyrolles, 2001. 9782212013238.
- [183] J LOMBARDI, P MASSARD et A PERRUCHOT : Mesure expérimentale de la cinétique de formation d'un gel silicocalcique, produit de la réaction alcalis-silice. *Cement and concrete research*, 27(9):1379–1391, 1997. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00128-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00128-2).
- [184] M CYR et R POUHET : Resistance to alkali-aggregate reaction (aar) of alkali-activated cement-based binders. *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*, 397, 2014.
- [185] Ng Tham FATT et Yeap Ee BENG : Potential alkali-silica reaction in aggregate of deformed granite. *Geol Soc Malays*, 53:81–88, 2007. <http://www.gsm.org.my/products/702001-100500-PDF.pdf>.
- [186] YF HOUST et FH WITTMANN : Difusion de gaz et durabilité du béton armé. *In IABSE Report*, volume 57, pages 139–144. IABSE, 1989. https://infoscience.epfl.ch/record/120486/files/YH_17.pdf.
- [187] Thierry CHAUSSADENT : *Etat des lieux et réflexions sur la carbonatation du béton armé*. Numéro OA 29. 1999.
- [188] T CHAUSSADENT, V BAROGHEL-BOUNY, H HORNAIN, N RAFAÏ et A AMMOUCHE : Effect of water-cement ratio of cement pastes on microstructural characteristics related to carbonation process. *Special Publication*, 192:523–538, 2000. https://infoscience.epfl.ch/record/120486/files/YH_17.pdf.
- [189] Hans ARUP : The mechanisms of the protection of steel by concrete. *Society of Chemical Industry*,, pages 151–157, 1983.
- [190] Lulu BASHEER, Joerg KROPP et David J CLELAND : Assessment of the durability of concrete from its permeation properties : a review. *Construction and building materials*, 15(2):93–103, 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/S0950-0618\(00\)00058-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0950-0618(00)00058-1).
- [191] Arnaud CASTEL, Ginette ARLIGUIE, Thierry CHAUSSADENT et Véronique BAROGHEL-BOUNY : La microfissuration superficielle at-elle une influence sur la profondeur de carbonatation des bétons? *Revue française de génie civil*, 5(2-3):231–248, 2001. <http://dx.doi.org/10.1080/12795119.2001.9692304>.
- [192] D BJEGOVIĆ, D MIKULIĆ et V UKRAINCIK : Theoretical aspect and methods of testing concrete resistance to freezing and deicing chemicals. *Special Publication*, 100:947–972, 1987.
- [193] Kurt HERMANN : Permeabilité au gaz. *Bulletin du ciment*, 68:6, 2000.
- [194] PC AÏTCIN : The durability characteristics of high performance concrete : a review. *Cement and concrete composites*, 25(4):409–420, 2003. [http://dx.doi.org/10.1016/S0958-9465\(02\)00081-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0958-9465(02)00081-1).

- [195] Zhichao LIU et Will HANSEN : Freeze-thaw durability of high strength concrete under deicer salt exposure. *Construction and Building Materials*, 102:478–485, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.194>.
- [196] SW FORSTER, SP MOORE et MJ SIMON : Behavior of recycled concrete as aggregate in concrete. *Conference on durability of concrete. Nice, France, 1994*.
- [197] S.N : La résistance du béton à l'égard du gel. *Service de Recherches et Conseils Techniques de l'Industrie Suisse du Ciment (TFB AG)*, 28-29 (196:7, 1961. <http://dx.doi.org/10.5169/seals-145579>.
- [198] R EL-HACHEM, E ROZIÈRE, F GRONDIN et A LOUKILI : New procedure to investigate external sulphate attack on cementitious materials. *Cement and Concrete Composites*, 34(3):357–364, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.11.010>.
- [199] Emmanuel ROZIÈRE, Ahmed LOUKILI, R EL HACHEM et Frédéric GRONDIN : Durability of concrete exposed to leaching and external sulphate attacks. *Cement and Concrete Research*, 39(12):1188–1198, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.11.010>.
- [200] Adam NEVILLE : The confused world of sulfate attack on concrete. *Cement and Concrete Research*, 34(8):1275–1296, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.04.004>.
- [201] Mario COLLEPARDI : Thaumasite formation and deterioration in historic buildings. *Cement and Concrete Composites*, 21(2):147–154, 1999. [http://dx.doi.org/10.1016/S0958-9465\(98\)00044-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0958-9465(98)00044-4).
- [202] Manu SANTHANAM, Menashi D COHEN et Jan OLEK : Sulfate attack research—whither now? *Cement and concrete research*, 31(6):845–851, 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00510-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00510-5).
- [203] Manu SANTHANAM, Menashi D COHEN et Jan OLEK : Mechanism of sulfate attack : a fresh look : Part 2. proposed mechanisms. *Cement and Concrete Research*, 33(3):341–346, 2003. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00958-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00958-4).
- [204] Emmanuel GUILLON : *Durabilité des matériaux cimentaires : modélisation de l'influence des équilibres physico-chimiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques résiduelles*. Thèse de doctorat, École normale supérieure de Cachan-ENS Cachan, 2004.
- [205] VH NGUYEN, Boumediene NEDJAR, H COLINA et Jean-Michel TORRENTI : A separation of scales homogenization analysis for the modelling of calcium leaching in concrete. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 195(52):7196–7210, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cma.2005.02.036>.
- [206] E ROZIÈRE et A LOUKILI : Performance-based assessment of concrete resistance to leaching. *Cement and Concrete Composites*, 33(4):451–456, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.02.002>.
- [207] Charlotte PORTENEUVE, Hélène ZANNI, Jean-Pierre KORB et Dominique PETIT : Water leaching of high and ultra high performance concrete : a nuclear magnetic resonance study. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIC-Chemistry*, 4(11):809–814, 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1609\(01\)01345-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1609(01)01345-7).
- [208] Martin CYR, Philippe LAWRENCE et Erick RINGOT : Mineral admixtures in mortars : quantification of the physical effects of inert materials on short-term hydration. *Cement and concrete research*, 35(4):p719–730, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.05.030>.
- [209] M DIA, J RAMAROSON, A NZIHOU, R ZENTAR, NE ABRIAK, G DEPELSENAIRE et A GERMEAU : Effect of chemical and thermal treatment on the geotechnical properties of dredged sediment. *Procedia Engineering*, 83:159–169, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2014.09.034>.
- [210] Vincent DUBOIS : *Etude du comportement physico-mécanique et caractérisation environnementale des sédiments marins : valorisation en technique routière*. Thèse de doctorat, Université d'Artois - Mines Douai, 2006.
- [211] Didier BERNACHE-ASSOLLANT : Spectrométrie de masse ; Principe Frittage : Frittage, aspects physico-chimiques, frittage en phase solide. *Techniques de l'Ingénieur*, 2014.

- [212] Jocelyn RAMAROSON, Moussa DIA, Jean-Louis DIRION, Ange NZIHOU et Guy DEPELSENAIRE : Thermal treatment of dredged sediment in a rotary kiln : Investigation of structural changes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(21):7146–7152, 2012. <http://dx.doi.org/10.1021/ie203023k>.
- [213] Abraham TEKLAY, Chungen YIN, Lasse ROSENDAHL et Lea Lindequist KØHLER : Experimental and modeling study of flash calcination of kaolinite rich clay particles in a gas suspension calciner. *Applied Clay Science*, 103:10–19, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.11.003>.
- [214] Ch BICH, J AMBROISE et J PÉRA : Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. *Applied Clay Science*, 44(3):194–200, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2009.01.014>.
- [215] Ruben SNELLINGS, Özlem CIZER, Liesbeth HORCKMANS, Paweł T DURDZIŃSKI, Philippe DIERCKX, Peter NIELSEN, Koenraad VAN BALEN et Lucie VANDEWALLE : Properties and pozzolanic reactivity of flash calcined dredging sediments. *Applied Clay Science*, 129:35–39, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.04.019>.
- [216] J MONZÓ, J PAYÁ, MV BORRACHERO et I GIRBÉS : Reuse of sewage sludge ashes (ssa) in cement mixtures : the effect of ssa on the workability of cement mortars. *Waste Management*, 23(4):373–381, 2003. [http://dx.doi.org/10.1016/S0956-053X\(03\)00034-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0956-053X(03)00034-5).
- [217] J MONZÓ, J PAYA, MV BORRACHERO et A CÓRCOLES : Use of sewage sludge ash (ssa)-cement admixtures in mortars. *Cement and Concrete Research*, 26(9):1389–1398, 1996. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(96\)00119-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(96)00119-6).
- [218] WJ MCCARTER et D TRAN : Monitoring pozzolanic activity by direct activation with calcium hydroxide. *Construction and building materials*, 10(3):179–184, 1996. [https://doi.org/10.1016/0950-0618\(95\)00089-5](https://doi.org/10.1016/0950-0618(95)00089-5).
- [219] Chuichi TASHIRO, Ko IKEDA et Yoshihiro INOUE : Evaluation of pozzolanic activity by the electric resistance measurement method. *Cement and concrete research*, 24(6):1133–1139, 1994. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(94\)90037-X](https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)90037-X).
- [220] A CHAKCHOUK, B SAMET et T MNIF : Study on the potential use of tunisian clays as pozzolanic material. *Applied clay science*, 33(2):79–88, 2006. <http://doi.org/10.1016/j.clay.2006.03.009>.
- [221] Rodrigo FERNANDEZ LOPEZ : Calcined clayey soils as a potential replacement for cement in developing countries. 2009. [doi:10.5075/epfl-thesis-4302](https://doi.org/10.5075/epfl-thesis-4302).
- [222] Changling HE, Bjarne OSBAECK et Emil MAKOVICKY : Pozzolanic reactions of six principal clay minerals : activation, reactivity assessments and technological effects. *Cement and concrete research*, 25(8):1691–1702, 1995. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00165-4](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00165-4).
- [223] Sylvain SALVADOR : *Production de pouzzolanes de synthèse par calcination flash de sols argileux : étude des produits et conception d'une installation*. Thèse de doctorat, 1992.
- [224] M CLAVERIE, F MARTIN, JP TARDY, M CYR, P DE PARSEVAL, O GRAUBY et C LE ROUX : Structural and chemical changes in kaolinite caused by flash calcination : Formation of spherical particles. *Applied Clay Science*, 114:247–255, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.031>.
- [225] Burak FELEKOGLU : A new approach to the characterisation of particle shape and surface properties of powders employed in concrete industry. *Construction and Building Materials*, 23(2):1154–1162, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.06.006>.
- [226] Mark L HENTSCHEL et Neil W PAGE : Selection of descriptors for particle shape characterization. *Particle & Particle Systems Characterization*, 20(1):25–38, 2003. <http://10.1002/ppsc.200390002>.
- [227] Antara CHOUDHARY, Vineet SHAH et Shashank BISHNOI : Effect of low cost fillers on cement hydration. *Construction and Building Materials*, 124:533–543, 2016. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00078-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00078-2).
- [228] Pembe OZER-ERDOGAN, H Merve BASAR, Ibrahim ERDEN et Leyla TOLUN : Beneficial use of marine dredged materials as a fine aggregate in ready-mixed concrete : Turkey example. *Construction and Building Materials*, 124:690–704, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.144>.

- [229] RD TOLEDO FILHO, JP GONÇALVES, BB AMERICANO et EMR FAIRBAIRN : Potential for use of crushed waste calcined-clay brick as a supplementary cementitious material in brazil. *Cement and Concrete Research*, 37(9):1357–1365, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.06.005>.
- [230] Michel MUSTIN : Le compost : Gestion de la matière organique. 1987.
- [231] R.F. FELDMAN, Vangipuram Seshachar RAMACHANDRAN et Peter J. SEREDA : Influence of CaO on the hydration of C_3S . *Journal of the American Ceramic Society*, 48(1):p25–30, 1965. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1965.tb11787.x>.
- [232] NF ISO : 10693 (1995) qualité du sol–détermination de la teneur en carbonate–méthode volumétrique. *Association Française de Normalisation : Paris*, 1999.
- [233] Louis Joseph VICAT : *Traité pratique et théorique de la composition des mortiers, ciments et gangues a pouzzolanes et de leur emploi dans toutes sortes de travaux*. Maisonneville, 1856.
- [234] Ruben SNELLINGS et Karen L SCRIVENER : Rapid screening tests for supplementary cementitious materials : past and future. *Materials and Structures*, 49(8):3265–3279, 2016. <http://doi.org/10.1617/s11527-015-0718-z>.
- [235] François AVET, Ruben SNELLINGS, Adrian Alujas DIAZ, Mohsen Ben HABA et Karen SCRIVENER : Development of a new rapid, relevant and reliable (r 3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. *Cement and Concrete Research*, 85:1–11, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.02.015>.
- [236] ASTM C : 618, standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete. *ASTM C*, 685, 2005.
- [237] AFNOR : NF EN 450-1 - Cendres volantes pour béton - Partie 1 : définition, spécifications et critères de conformité. 2012.
- [238] Caijun SHI et Robert L DAY : Comparison of different methods for enhancing reactivity of pozzolans. *Cement and Concrete Research*, 31(5):813–818, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00481-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00481-1).
- [239] ROSANNE WALKER et SARA PAVÍA : Physical properties and reactivity of pozzolans, and their influence on the properties of lime–pozzolan pastes. *Materials and Structures*, 44(6):1139–1150, 2011. <http://dx.doi.org/10.1617/s11527-010-9689-2>.
- [240] Franco MASSAZZA : Pozzolanic cements. *Cement and Concrete composites*, 15(4):185–214, 1993. [https://doi.org/10.1016/0958-9465\(93\)90023-3](https://doi.org/10.1016/0958-9465(93)90023-3).
- [241] S PAVÍA : A petrographic study of mortar hydraulicity. 2008.
- [242] M ANTONI, J ROSSEN, F MARTIRENA et K SCRIVENER : Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. *Cement and Concrete Research*, 42(12):1579–1589, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.09.006>.
- [243] Vangipuram Seshachar RAMACHANDRAN et James J BEAUDOIN : *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology : principles, techniques and applications*. Elsevier, 2000.
- [244] Ai Qin WANG, Chengzhi ZHANG et Wei SUN : Fly ash effects : II. The active effect of fly ash. *Cement and Concrete Research*, 34(11):2057–2060, 2004. <http://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.03.001>.
- [245] Hassen SABEUR : *Étude du comportement du béton à hautes températures : une nouvelle approche thermo-hydro-mécanique couplée pour la modélisation du fluage thermique transitoire*. Thèse de doctorat, Marne-la-Vallée, 2006.
- [246] Zdenek P BAZANT et Maurice F KAPLAN : *Concrete at high temperatures : material properties and mathematical models*. Longman, 1996.
- [247] TZ HARMATHY et LW ALLEN : Thermal properties of selected masonry unit concretes. *In Journal Proceedings*, volume 70, pages 132–142, 1973. <http://dx.doi.org/10.1080/12795119.2001.9692299>.
- [248] Javed I BHATTY : A review of the application of thermal analysis to cement-admixture systems. *Thermochimica Acta*, 189(2):313–350, 1991. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(91\)87128-J](https://doi.org/10.1016/0040-6031(91)87128-J).

- [249] Ameur El Amine HAMAMI : *Vers une prédiction de la perméabilité au gaz à partir de la composition des matériaux cimentaires*. Thèse de doctorat, Université de La Rochelle, 2009.
- [250] Robert B PERKINS et Carl D PALMER : Solubility of ettringite (ca 6 [al (oh) 6] 2 (so 4) 3 · 26h 2 o) at 5–75° c. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(13):1969–1980, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00078-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00078-2).
- [251] E GALLUCCI, X ZHANG et KL SCRIVENER : Effect of temperature on the microstructure of calcium silicate hydrate (csh). *Cement and Concrete Research*, 53:185–195, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.06.008>.
- [252] Barbara LOTHENBACH, Frank WINNEFELD, Corinne ALDER, Erich WIELAND et Peter LUNK : Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 37(4):483–491, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.11.016>.
- [253] EM GARTNER, JF YOUNG, DA DAMIDOT et I JAWED : Hydration of portland cement. *Structure and performance of cements*, 13:978–0, 2002. <https://doi:10.12691/ajcea-4-5-1>.
- [254] Mohamed SAID-MANSOUR, El-Hadj KADRI, Said KENAI, Mohamed GHRICI et Rachid BENNACEUR : Influence of calcined kaolin on mortar properties. *Construction and Building Materials*, 25(5):2275–2282, 2011. <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.11.017>.
- [255] NY MOSTAFA et PW BROWN : Heat of hydration of high reactive pozzolans in blended cements : isothermal conduction calorimetry. *Thermochimica acta*, 435(2):162–167, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2005.05.014>.
- [256] NY MOSTAFA, SAS EL-HEMALY, EI AL-WAKEEL, SA EL-KORASHY et PW BROWN : Characterization and evaluation of the pozzolanic activity of egyptian industrial by-products : I : Silica fume and dealuminated kaolin. *Cement and Concrete Research*, 31(3):467–474, 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00485-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00485-3).
- [257] JAMES R. CLIFTON : Thermal analysis of calcium sulfate dihydrate and supposed alpha and beta forms of calcium sulfate hemihydrate from 25 to 500 de. *Institute for Applied Technology, National Bureau of Standards*, 1971. http://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/76A/jresv76An1p41_A1b.pdf.
- [258] Philippe LAWRENCE, Martin CYR et Erick RINGOT : Mineral admixtures in mortars effect of type, amount and fineness of fine constituents on compressive strength. *Cement and concrete research*, 35(6):1092–1105, 2005. <http://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.07.004>.
- [259] Changling HE, Emil MAKOVICKY et Bjarne OSBÆCK : Thermal treatment and pozzolanic activity of sepiolite. *Applied Clay Science*, 10(5):337–349, 1996. [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(95\)00035-6](https://doi.org/10.1016/0169-1317(95)00035-6).
- [260] Adnan ÇOLAK : A new model for the estimation of compressive strength of portland cement concrete. *Cement and concrete research*, 36(7):1409–1413, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.03.002>.
- [261] Jikai ZHOU, Xudong CHEN, Longqiang WU et Xiaowei KAN : Influence of free water content on the compressive mechanical behaviour of cement mortar under high strain rate. *Sadhana*, 36(3):357–369, 2011. <https://doi.org/10.1007/s12046-011-0024-6>.
- [262] Yun-Yong KIM, Kwang-Myung LEE, Jin-Wook BANG et Seung-Jun KWON : Effect of w/c ratio on durability and porosity in cement mortar with constant cement amount. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014, 2014. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/273460>.
- [263] Vladimir G HAACH, Graça VASCONCELOS et Paulo B LOURENÇO : Influence of aggregates grading and water/cement ratio in workability and hardened properties of mortars. *Construction and building materials*, 25(6):2980–2987, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.11.011>.
- [264] Sandor POPOVICS : Analysis of concrete strength versus water-cement ratio relationship. *Materials Journal*, 87(5):517–529, 1990.
- [265] Nguyen Huu THANH : Optimal concrete composition based on paste content for ferrocement. *Journal of Ferrocement*, 21(4):331–350, 1991. https://idl-bnc-idrc.dspacedirect.org/bitstream/handle/10625/42869/IDL-42869_v21n4.pdf?sequence=1#page=17.

- [266] F Kazi AOUAL-BENSLAFA, D KERDAL, M AMEUR, B MEKERTA et A SEMCHA : Durability of mortars made with dredged sediments. *Procedia Engineering*, 118:240–250, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.08.423>.
- [267] M GHRICI, S KENAI et M SAID-MANSOUR : Mechanical properties and durability of mortar and concrete containing natural pozzolana and limestone blended cements. *Cement and Concrete Composites*, 29(7):542–549, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2007.04.009>.
- [268] Salim GUETTALA et Bouzidi MEZGHICHE : Compressive strength and hydration with age of cement pastes containing dune sand powder. *Construction and Building Materials*, 25(3):1263–1269, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.09.026>.
- [269] Siong Kang LIM, Cher Siang TAN, Kah Pin CHEN, Min Lee LEE et Wah Peng LEE : Effect of different sand grading on strength properties of cement grout. *construction and Building materials*, 38:348–355, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.08.030>.
- [270] Francois de LARRARD : Ultrafine particles for the making of very high strength concretes. *Cement and concrete research*, 19(2):161–172, 1989. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(89\)90079-3](https://doi.org/10.1016/0008-8846(89)90079-3).
- [271] Adam NEVILLE : *Properties of Concrete*. Pearson, Prentice Hall, 1995.
- [272] Robert L DAY et Caijun SHI : Influence of the fineness of pozzolan on the strength of lime natural-pozzolan cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 24(8):1485–1491, 1994. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(94\)90162-7](https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)90162-7).
- [273] M. ABDELATY : Compressive strength prediction of portland cement concrete with age using a new model. *HBRC Journal*, 10(2):145–55, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.hbrj.2013.09.005>.
- [274] Véronique BAROGHEL-BOUNY : Nouvelle approche de la durabilité du béton. indicateurs et méthodes. pages 1–12, 2005.
- [275] Véronique BAROGHEL-BOUNY : Nouvelle approche de la durabilité du béton. méthodologie et exemples. pages 1–15, 2005.
- [276] M. RÖßLER et I. ODLER : Investigations on the relationship between porosity, structure and strength of hydrated portland cement pastes i. effect of porosity. *Cement and Concrete Research*, 15(2):320–330, 1985. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(85\)90044-4](https://doi.org/10.1016/0008-8846(85)90044-4).
- [277] Xudong CHEN, Shengxing WU et Jikai ZHOU : Influence of porosity on compressive and tensile strength of cement mortar. *Construction and Building Materials*, 40:869–874, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.11.072>.
- [278] Tahir GONEN et Salih YAZICIOGLU : The influence of compaction pores on sorptivity and carbonation of concrete. *Construction and Building Materials*, 21(5):1040–1045, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.02.010>.
- [279] Zhifang ZHAO, Seung Hee KWON et Surendra P SHAH : Effect of specimen size on fracture energy and softening curve of concrete : Part i. experiments and fracture energy. *Cement and Concrete Research*, 38(8):1049–1060, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.03.017>.
- [280] BULLETIN DI CIMENT - SERVICE DE RECHERCHES ET CONSEILS TECHNIQUES DE L'INDUSTRIE SUISSE DU CIMENT : Perméabilité à l'eau de la pâte de ciment durcie. *SEALS - serveur pour des revues numérisées*, 22:1–7, 1983. <http://doi.org/10.5169/seals-146072>.
- [281] Véronique BAROGHEL-BOUNY : *Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1994.
- [282] Povindar Kumar MEHTA : Evaluation of sulfate-resisting cements by a new test method. *In Journal Proceedings*, volume 72, pages 573–575, 1975. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00510-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00510-5).
- [283] Xavier BRUNETAUD, Mohammed-Rissel KHELIFA et Muzahim AL-MUKHTAR : Size effect of concrete samples on the kinetics of external sulfate attack. *Cement and Concrete Composites*, 34(3):370–376, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.08.014>.

- [284] Kurt HERMANN : Dégâts du béton dus aux sulfates origine et prévention. *Bulletin du ciment*, 69:6, 2001. <http://dx.doi.org/10.5169/seals-146564>.
- [285] Bhatawdekar Ramesh MURLIDHAR, Edy Tonnizam MOHAMAD et Danial Jahed ARMAGHANI : Potential alkali silica reactivity of various rock types in an aggregate granite quarry. *Measurement*, 81:221–231, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.measurement.2015.12.022>.
- [286] W PRINCE et R PERAMI : Mise en évidence du rôle essentiel des ions oh- dans les réactions alcali-silice. *Cement and concrete research*, 23(5):1121–1129, 1993. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90172-6](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(93)90172-6).

NORMES D'ESSAIS

- ◆ ISO 13320-1 - Méthode de diffraction laser.
- ◆ NF P94-055 - Détermination de la teneur en matières organiques d'un sol.
- ◆ NF P15-431 Détermination du temps de prise sur mortier normal, 1994.
- ◆ NF P94-056 - Analyse granulométrique - Méthode par tamisage à sec après lavage.
- ◆ NF P94-068 - Détermination de la valeur de bleu de méthylène d'un sol ou roche.
- ◆ NF P15-433 - Détermination du retrait et du gonflement.
- ◆ NF P94-068 - Mesure de la capacité d'absorption de bleu de méthylène.
- ◆ XP P94-047 - Détermination de la teneur pondérale en matières organique d'un matériau - Méthode par calcination.
- ◆ NF P18-508 - Additions calcaires.
- ◆ NF P94-051 - Détermination des limites d'Atterberg.
- ◆ NF EN ISO 5667-19 : Lignes directrices pour l'échantillonnage des sédiments marins.
- ◆ NF EN 196-9 - Chaleur d'hydratation — Méthode semi-adiabatique.
- ◆ NF EN 12879 - Détermination de la perte au feu de la matière sèche.
- ◆ NF EN 197-1 - Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants, 2001.
- ◆ NF EN 13137 - Dosage du carbone organique total (COT)
- ◆ NF EN 13263-1+A1 - Fumée de silice pour béton.
- ◆ ASTM C618-12 - A Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete, 2012.
- ◆ NF EN 13263-2+A1 - Fumée de silice pour béton.
- ◆ NF EN 206 - Béton — Spécification, performances, 2014.
- ◆ NF EN 14146 - Détermination du module d'élasticité dynamique.
- ◆ NF EN 933-1 - Granularité - Analyse granulométrique par tamisage.
- ◆ NF EN 15169 - Détermination de la perte au feu des déchets, boues et sédiments.
- ◆ NF EN 196-1 - Méthodes d'essais des ciments - Détermination des résistances, 2016
- ◆ NF EN 933-9+A1 - Essais pour déterminer les caractéristiques des granulats et quantification des fines.
- ◆ ISO 5667-12 - Guidance on sampling of bottom sediments, 1995.
- ◆ NF EN 196-3 - Détermination du temps de prise et de la stabilité, 2009.
- ◆ NF EN ISO 15301 - Détermination de la teneur en sédiment dans les corps gras bruts.
- ◆ NF EN 1097-7 - Détermination de la masse volumique absolue des fillers - pycnomètre.
- ◆ NF EN 196-5 - 2013 - Pouzzolanité des ciments, 2013.
- ◆ NF EN ISO 18757 - Détermination de la surface spécifique par BET.
- ◆ NF EN 12350-5 - Essai d'étalement à la table à choc.
- ◆ NF EN 196-6 - Finesse des ciments.

TRAVAUX SCIENTIFIQUES



ARTICLES

Articles de Rang A parus

- ❶ M. AMAR, M. BENZERZOUR, A. SAFHI, N.E. ABRIAK, Durability of a cementitious matrix based on treated sediments, *Case Studies in Construction Materials*, ISSN : 2214-5095, Cite score : 1.29, <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2018.01.007>
- ❷ M. AMAR, M. BENZERZOUR , N. ABRIAK, Towards the establishment of formulation law of sediments based mortars, *Journal of Building engeneering*, ISSN : 2352-7102, Impact factor : 2.30, <https://doi.org/10.1016/j.jobee.2017.12.011>
- ❸ M. AMAR, M. BENZERZOUR , N.E. ABRIAK, Y. MAMINDY-PAJANY, Study of the pozzolanic activity of a sediment from Dunkirk harbour, *Journal of Powder technologies*, ISSN : 0032-5910, Impact factor : 2.94, <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.07.055>
- ❹ M. BENZERZOUR, W. MAHERZI, M. AMAR, N.E. ABRIAK, D. DAMIDOT, Formulation of mortars based on thermally treated sediments, *Journal of Material Cycles and Waste Management, Journal of matériel and waste management*, Impact factor : 1.38, <https://doi.org/10.1007/s10163-017-0626-0>
- ❺ M. BENZERZOUR, M. AMAR, N.E. ABRIAK, New experimental approach of the reuse of dredged sediments in a cement matrix by physical and heat treatment, *Construction and Building Materials*, ISSN : 0950-0618, Impact factor : 3.16, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.142>

Articles de vulgarisation

- ❶ M. AMAR, M. BENZERZOUR, W. MAHERZI, N.E. ABRIAK, Valorisation des sédiments de dragage dans une matrice cimentaire, *Annales du BTP - Editions ESKA*, N°5/6, volume 68, p7.

Articles soumis

- ① M.BENZERZOUR, **M. AMAR**, N.E. ABRIAK, The use of flash calcined dredging sediments in cementitious matrix : a comparative study, *Journal of cleaner production*, ISSN : 0169-1317, Impact factor : 5.71 (Soumis en 03/2017).

CONFERENCES

Conférences internationales

- ▶ **M. AMAR**, M. BENZERZOUR, A. SAFHI, N.E. ABRIAK, Durability of a cementitious matrix based on treated sediments, Conférence ISDBC, Montreal (Canada), 2017.
- ▶ **M. AMAR**, M. BENZERZOUR, N.E. ABRIAK, About the formulation of mortars based on thermally treated sediments, Conférence I2SM, Montreal (Canada), 2016.
- ▶ **M. AMAR**, M. BENZERZOUR, N.E. ABRIAK, W. MAHERZI, Étude de valorisation des sédiments de dragage, Rencontres Universitaires de Génie Civil (RUGC), Liège (Belgique), 2016.
- ▶ N.E. ABRIAK, M. BENZERZOUR, **M. AMAR**, A. ZRI, Study of the potential of raw sediments and sediments treated with lime or cement for use in a foundation layer and the base layer of a roadway, Conférence ICCESE, Dubai (E.A.U), 2016.
- ▶ **M. AMAR**, M. BENZERZOUR, W. MAHERZI, N.E. ABRIAK, Beneficial reuse of treated sediment in cement matrix, Conférence CI3E, Al Hoceima (Maroc), 2016.
- ▶ M. BENZERZOUR, W. MAHERZI, N.E. ABRIAK, **M. AMAR**, Valorisation des sédiments de dragage dans les matrices cimentaires après traitement thermique par calcination, Conférence ECGP13, Tunis (Tunisie), 2016.

Conférences nationales

- ▶ **M. AMAR**, New experimental approach of the use of sediments in a cement matrix, Rencontres Universitaires de Génie Civil (RUGC), Prix Jeunes Chercheurs, Nantes (France), 2017.

DÉTERMINATION DU TAUX DE CARBONATES

Les sédiments referment très souvent des carbonates en proportion relativement importante (voir DRX et FX). Cet essai permet la détermination du taux des carbonates en présence (calcaire, dolomite, etc). Pour cela on utilise le calcimètre de Bernard. Il s'agit de provoquer une réaction entre la calcite et de l'acide chlorhydrique. Provoquant ainsi un dégagement de dioxyde de carbone, la formation d'eau et de bichlorure de calcium $CaCl_2$. Par un bilan volumique, on arrive à déterminer la quantité de calcaire consommée en mesurant le volume de CO_2 dégagé et donc ses proportions dans le matériau.

Matériel

- ❖ Une pince de dissection.
- ❖ Un tube à essai de hauteur moyenne.
- ❖ De la pâte à modeler.
- ❖ Pipette graduée.
- ❖ Acide chlorhydrique concentré (HCl).
- ❖ Une balance de précision.
- ❖ Un calcimètre de BERNARD ou un dispositif de SCHEIBLER et l'ensemble de leurs accessoires.

Méthode

- ① Il faut un respect des normes de sécurité de base.
- ② Préparer environ 250 ml de $NaCl$ (eau salée) et le verser dans l'ampoule du calcimètre Bernard. Le $NaCl$ permet d'éviter l'absorption de CO_2 par l'eau.
- ③ Peser l'échantillon de matériau sec (par exemple 0,5 g). En fonction du taux de $CaCO_3$ espéré veiller à ne pas dépasser 0,4 g de $CaCO_3$ dégagé pour éviter un volume trop important de CO_2 dégagé. 1 g de $CaCO_3$ dégage 224 ml de CO_2 .
- ④ Verser l'échantillon de matériau dans l'erenmeyer et placer de la pâte à modeler à la base du tube puis y introduire de l'acide chlorhydrique.
- ⑤ Le tube est ensuite placé au fond de l'erenmeyer grâce à une pince et ensuite boucher l'erenmeyer.
- ⑥ Régler, grâce à la potence, la hauteur de l'ampoule jusqu'à avoir le même niveau que celui dans le tube gradué. Ce niveau noté N_0 (en ml) correspond à la pression atmosphérique dans l'erenmeyer.
- ⑦ Incliner l'erenmeyer pour faire couler l'acide et laisser se dérouler la réaction (on doit noter une effervescence).
- ⑧ Régler à nouveau le niveau du fluide dans l'ampoule jusqu'au niveau de celui du tube. Ceci pour rétablir la pression atmosphérique dans le tube et dans l'erenmeyer. Notez ce niveau N_1 (en ml).
- ⑨ La différence $N_0 - N_1$ permet de calculer le CO_2 produit.

MESURE DE LA POUZZOLANICITÉ PAR CONDUCTIMÉTRIE

Il semble exister une bonne corrélation entre la baisse de conductivité et la formation d'hydrates lors d'une réaction pouzzolanique. Cet essai est basé sur les travaux de LUXAN et al. [48] qui a établi une corrélation entre la pouzzolanité d'un matériau et sa conductivité électrique. Dès les premiers instants de la réaction entre une pouzzolane et de la chaux, les auteurs relèvent une baisse importante de la conductivité du fait de la fixation précoce du calcium par la silice amorphe ou tout autre constituant susceptible d'amorcer et de maintenir un processus pouzzolanique.

Matériel

- ❖ Un Bêcher de 200 à 500 ml.
- ❖ Une barre en verre pour remuer.
- ❖ 200 ml de solution saturée en $Ca(OH)_2$.
- ❖ 5 grammes de matériaux.
- ❖ Un conductimètre et ses accessoires de mesure.
- ❖ Un bain marie.

Méthode

- ① Introduction dans le bêcher de 200 ml de solution saturée en $Ca(OH)_2$, thermostatée au bain-marie à $40\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}$.
- ② Mesure de la conductivité initiale notée C_1
- ③ Introduction d'une prise d'échantillon de poudre de 5 grammes (le matériau est fin et sec).
- ④ Maintenir la solution sous agitation et effectuer des relevés réguliers de conductivité (par exemple toutes les 10 s jusqu'à 700 min).
- ⑤ Relever la valeur de la conductivité finale. Cette valeur est notée C_2 .
- ⑥ La différence $C_1 - C_2$ permet d'estimer l'activité du matériaux.

ESSAI DE LA PÂTE LISSE

Il s'agit de l'essai de la demande en eau dont la description est donnée ci-dessous :

- ❶ Détermination de la masse volumique du mélange ρ du mélange au pycnomètre à hélium selon la norme *ASTM C 188*.
- ❷ Une quantité P_p (par exemple 350 g) de poudre.
- ❸ Verser de l'eau de ville à 20 ° C (eau saturée à 2 g/L afin de simuler le milieu alcalin dans la pâte) en quantité d'eau croissante et suffisante.
- ❹ Il faut prévoir, muni d'un chronomètre, 135 *secondes* pour le cycle de malaxage : une minute à petite vitesse, quinze secondes d'arrêt pour racler, enfin une minute à grande vitesse.
- ❺ La masse d'eau ayant permis de faire passer le mélange du stade de boulettes au stade de pâte homogène et lisse est noté M_e . C'est cette quantité d'eau qui est nécessaire pour remplir la porosité du matériau et détermine en conséquence sa compacité.
- ❻ La compacité du mélange est déterminée par :
- ❼
$$C = \frac{V_s}{V_t} = \frac{V_s}{V_v + V_s} = \frac{1}{1 + \frac{V_v}{V_s}}$$

$$C = \frac{1}{1 + \rho_s \left(\frac{M_s}{M_e} \right)} \quad (\text{C.1})$$

ρ_s = masse volumique de la poudre (norme ASTM C 188).

Dans le cas d'un mélange, la masse volumique du mélange est calculée comme suit :

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_s} = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\rho_i V_i}{V_s} \right] = \sum_{i=1}^n \left[\rho_i x_i \left(\frac{V_i}{V_s} \right) \right] = \sum_{i=1}^n (\rho_i x_i)$$

Avec x_i les pourcentages volumiques de chaque proportion.

MÉTHODE DE TRAITEMENT CHIMIQUE DES SÉDIMENTS

Il est décrit ici la méthode de traitement à l'eau oxygénée applicable aux sédiments. Cette méthode est inspirée de l'ancienne norme belge : *Norme NBN 589-207 §3 « Essais des sables de construction - Teneur en matières organiques - §3 - Procédé de laboratoire à l'eau oxygénée » - 1969.*

Mode opératoire

Dans le cas des sables, il faut préparer 100g de matériaux, puis les placer à l'étuve à (60-65) °C pendant deux heures et enfin les refroidir. Avant le début de l'essai l'échantillon est placé dans le dessiccateur. Il faut en outre disposer d'une solution à au moins 20% en volume d'eau oxygénée (solution à 30% en masse d'eau oxygénée).

Réalisation de l'essai

Le traitement s'effectue par le versement de 500 ml de peroxyde d'hydrogène en procédant de la manière suivante :

- ① La masse M_1 de l'échantillon pesée, séchée et refroidie. L'ensemble de l'opération se déroule dans un bain marie maintenu à 100 °C.
- ② introduire initialement 300 ml de la solution oxygénée.
- ③ Puis après 2 heures, ajouter 100 ml de la solution oxygénée.
- ④ Enfin après 1 heure les 100 ml restants de la solution et patienter 1 heure.
- ⑤ Évaporer l'échantillon à l'étuve à 110 ± 5 °C jusqu'à masse stable.
- ⑥ Laisser refroidir au dessiccateur et peser la masse finale M_2 .
- ⑦ La différence de masse entre M_1 et M_2 correspond aux pertes et donc à la fraction organique oxydée.

MÉTHODOLOGIE D'ÉTUDE DE FORMULATIONS CIMENTAIRES

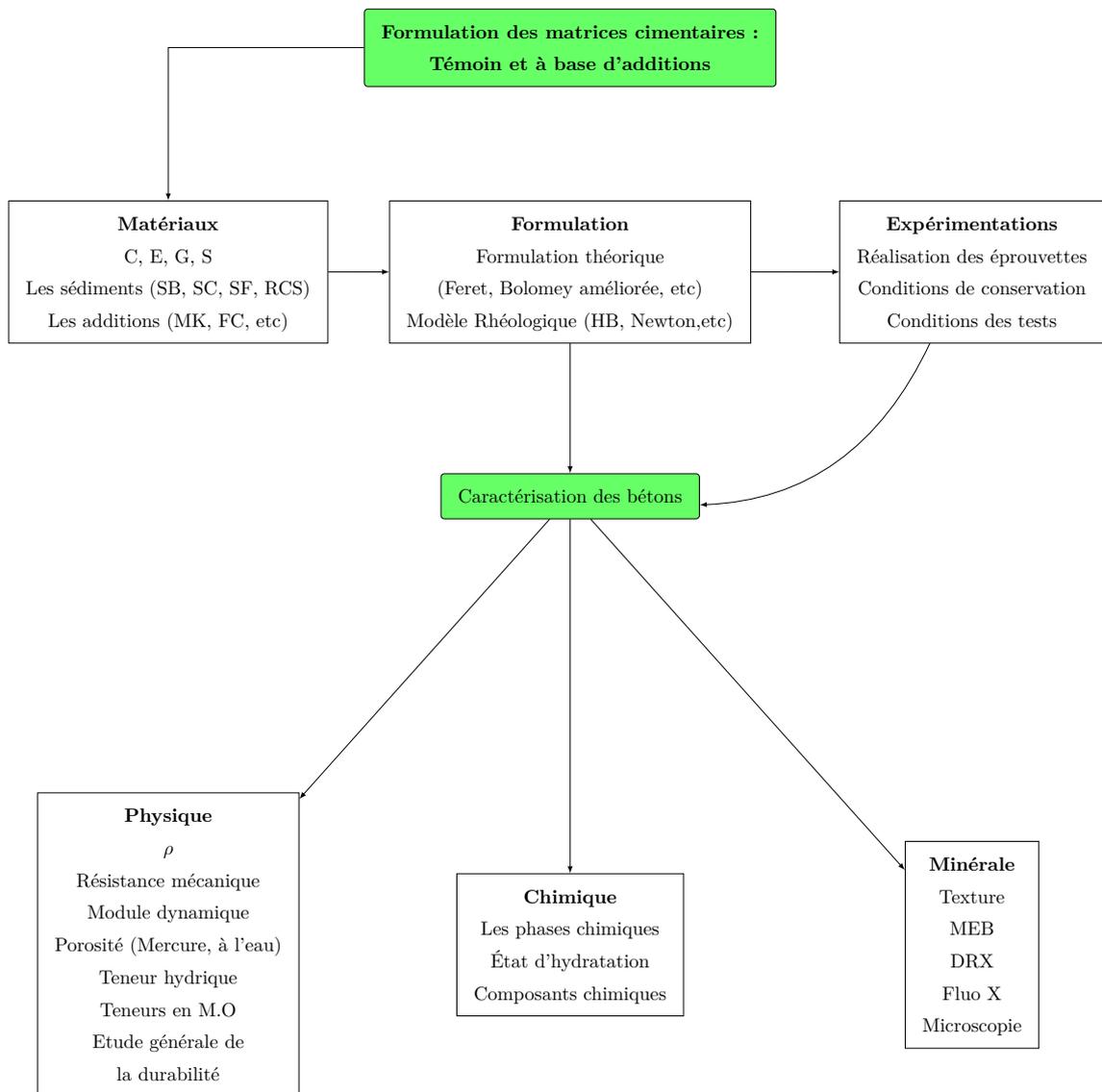


Figure E.1 – Schéma méthodologique d'étude de formulations cimentaires.

MÉTHODOLOGIE D'ÉTUDE DE LA DURABILITÉ

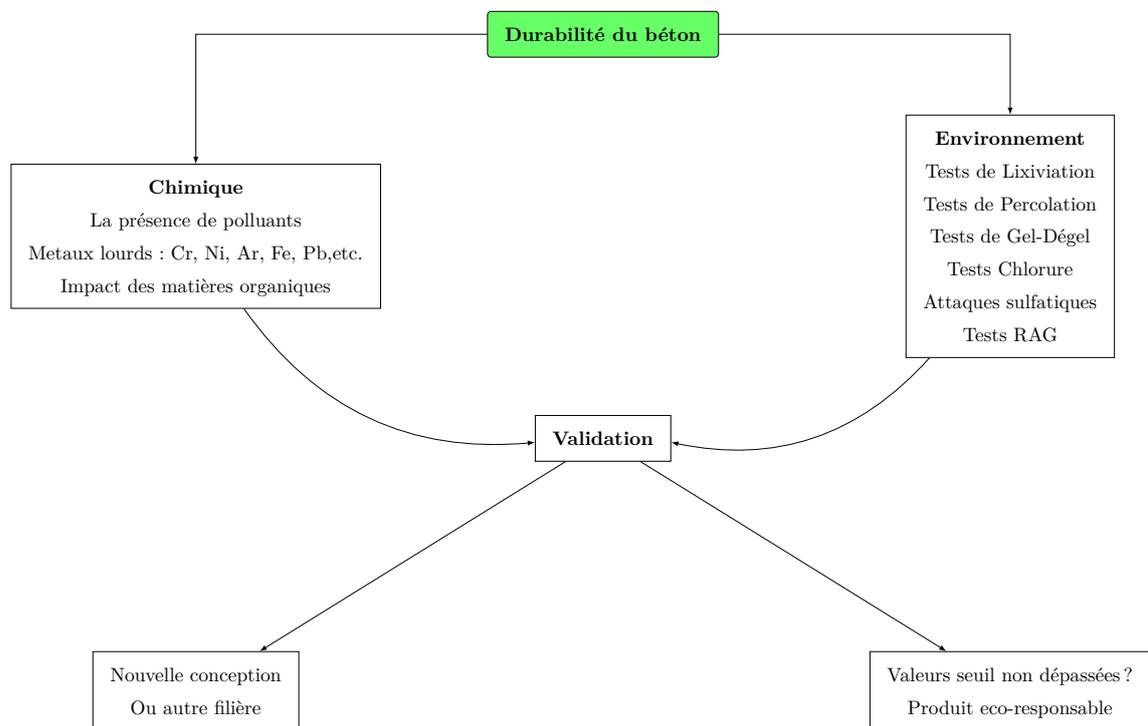


Figure F.1 – Schéma méthodologique d'étude de la durabilité.

FICHES DESCRIPTIVES DES TESTS DE
DURABILITÉS RÉALISÉS



G.1 Porosité au Mercure

NF P 94-410-3: POROSITÉ PAR INTRUSION DE MERCURE

1 PRINCIPE

OBJECTIF

Le porosimètre permet la mesure de la porosité ouverte et la détermination de la répartition poreuse par intrusion de mercure à haute pression.

PRINCIPE DE L'ESSAI

La Porosimétrie par injection de mercure permet de caractériser le réseau des pores interconnectés d'un matériau. On modélise celui-ci par un ensemble de capillaires cylindriques présentant le même volume et la même surface que le réseau poreux réel.

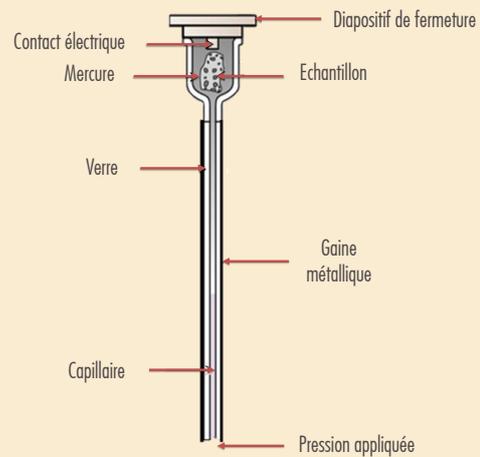
Dans ce model, on néglige les surfaces des sections droites devant les surfaces latérales. La méthode repose sur la propriété des liquides non mouillants qui ne pénètrent dans une capillarité que sous l'effet d'une pression. L'équation de Washburn donne la relation entre le diamètre D du capillaire pénétré par le liquide et la pression P :

$$P = \frac{-4 \sigma \cos\theta}{D}$$

Où σ est la tension superficielle et θ l'angle de contact entre le liquide et les parois du pore. Le mercure est un liquide non mouillant particulièrement adapté pour la Porosimétrie. Sa tension superficielle est égale à 0,475 N/m entre 20° et 25°C et son angle de contact est peu dépendant de la nature du solide. Il se situe couramment entre 130° et 140°.

2 PRÉPARATION

SCHEMA EN COUPE D'UNE CELLULE DE MESURE SOUS PRESSION



3 PROCÉDURE D'ANALYSE

Caractérisations de l'Autopore IV 9500 de MICROMERITICS

L'analyse est réalisée avec l'appareil Micromeritics AUTOPORE IV 9500.

Mode Opérateur:

Comprend une phase de création du vide, un cycle « Basse Pression » et un cycle « Haute Pression ».

Le vide est créé jusqu'à une pression de 0,5 psi (3,4.10⁻³ MPa).

Le cycle BP s'étend jusqu'à 30 psi soit 0,2 MPa, et le fluide servant à appliquer la pression sur le mercure est l'azote N gazeux.

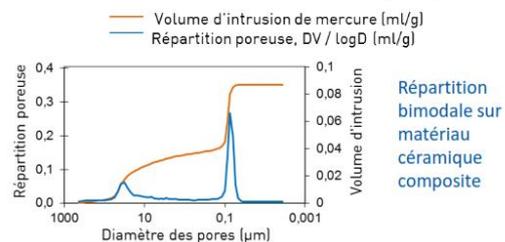
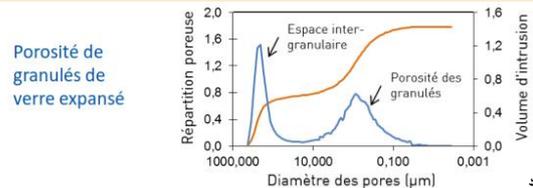
Le cycle HP reprend à cette pression, et s'étend jusqu'à 60 000 psi soit 414 MPa, le fluide utilisé est une huile.

L'analyse permet dans la pratique de remplir des pores de diamètres compris entre 3 nm et 1 mm.



- 2 postes basse pression
- Pmax = 345 KPa
- 1 poste haute pression

4 EXEMPLE DE RÉSULTAT



Intrusion Data Summary

Total Intrusion Volume =	0.0867 mL/g	Apparent (skeletal) Density =	3.7444 g/mL
Median Pore Diameter (Volume) =	0.1049 μm	Porosity =	24.5085 %
Median Pore Diameter (Area) =	0.0820 μm	Stem Volume Used =	24 % ****
Bulk Density at 0.0034 MPa =	2.8267 g/mL		

G.2 Porosité à l'eau

NF P 18-459: POROSITÉ ACCESSIBLE À L'EAU

1 PRINCIPE

OBJECTIF

Mesurer le pourcentage des vides connectés avec la surface, à l'intérieur de la masse du béton.

PRINCIPE DE L'ESSAI

La mesure de la porosité accessible à l'eau du béton durci implique la détermination par pesées des :

- Masse apparente dans l'eau après immersion dans l'eau (pesée hydrostatique) d'un corps d'éprouve de béton préalablement imprégné à l'eau sous vide ;
- Masse dans l'air libre du même corps d'éprouve imbibé ;
- Masse à l'état sec.

La porosité accessible à l'eau, exprimée en pourcentage volumétrique est donnée par la formule suivante :

$$Peau = \frac{Mair - Msec}{Mair - Meau} \times 100$$

Mesures effectuées :

- Pesée hydrostatique, $Meau$
- Pesée dans l'air de l'éprouvette saturée d'eau, $Mair$
- Pesée dans l'air de l'éprouvette sèche, $Msec$

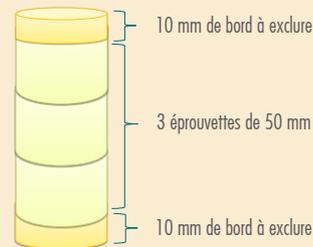
2 PRÉPARATION

SCHEMA DES ÉPROUVETTES CAROTTÉES OU MOULÉES

Confection des corps d'éprouve :

- Moulage (NF EN 12390-2): dimensions 11x22 cm
- Carottage (NF EN 12504-1): diamètre 100 mm.

L'essai est réalisé sur 3 éprouvettes à l'âge de 28 jours, soit pour les corps prélevés de béton coulé sur place au chantier, ou bien des éprouvettes préparées en laboratoire.



3 PROCÉDURE D'ANALYSE

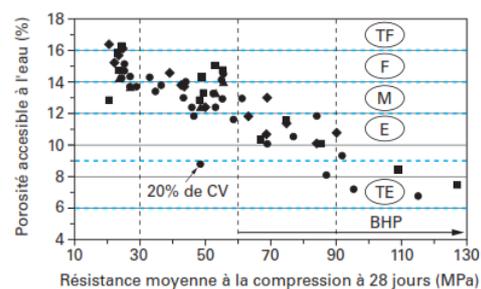
MODE OPERATOIRE

- Mise sous vide de la cloche pendant 4h (pression 25 mbar)
- Aspiration de l'eau grâce au vide (recouvrir les corps d'éprouve avec 20mm d'eau mini.)
- Saturation sous vide pendant 72h
- Pesée hydrostatique, $Meau$, est la masse en grammes pesée sous l'eau,
- Pesée dans l'air de l'éprouvette saturée d'eau, $Mair$
- Séchage à $T = 105^\circ$ jusqu'à masse constante (2 pesées espacées de 24 h ne s'écartent pas plus de 0,05%),
- Pesée dans l'air de l'éprouvette sèche $Msec$
- Calcul de la porosité accessible à l'eau, (Valeur donnée en pourcentage à $\pm 0,75$ point)



4 EXEMPLE DE RÉSULTAT

Durabilité potentielle	Très faible	Faible	Moyenne	Elevé	Très élevé
la porosité accessible à l'eau	> 16	14 à 16	12 à 14	9 à 12	6 à 9



- ◆ 28 jours
- 45 jours
- ▲ 56 jours
- 90 jours
- CV cendres volantes
- E élevée
- F faible
- M moyenne
- TE très élevée
- TF très faible

Véronique BARGOCHIEL-BOURN Nouvelle approche de la durabilité du béton, indicateurs et méthodes

G.3 Pénétration des ions chlorure

ASTM C 1202-97: PERMÉABILITÉ DES IONS CHLORURE

1 PRINCIPE

OBJECTIF ET PRINCIPE DE L'ESSAI

Le coefficient de diffusion des ions chlorure, souvent appelé «The Rapid Chloride Permeability Test» (RCPT), est l'un des paramètres très importants qui conditionne la durabilité et la tenue des ouvrages en béton face aux agents agressifs. Il est déterminé selon la norme américaine ASTM C 1202. La distribution des pores, leur taille et leur connectivité dans la pâte de ciment doivent être prises en compte dans l'interprétation des résultats des essais de mesures de la diffusion des ions chlorure dans le béton.

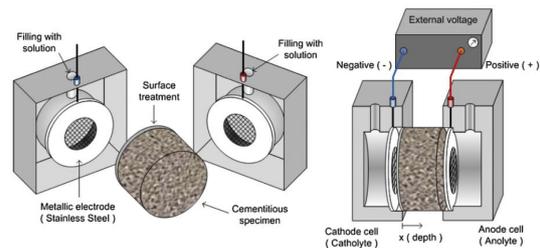
Cet essai ne mesure pas directement une «Perméabilité» aux ions chlorure mais plutôt un passage de charges ou diffusion, traduite par une conductance électrique (Coulombs). Ces mesures ne sont pas une propriété intrinsèque du matériau et dépendent de la taille de l'échantillon.

Les valeurs obtenues par cet essai sont communément utilisées pour classer des échantillons de béton selon leur résistance à la pénétration d'ions chlorure. Le coefficient de diffusion des ions chlorure est conditionné par :

- Type de ciment et de contenu d'autres liants (cendres volantes, des scories, des fumées de silice)
- Porosité de la pâte de ciment
- La connectivité et la tortuosité des pores dans la pâte de ciment

2 PRÉPARATION

SCHEMA D'UNE CELLULE DE DIFFUSION DES IONS CHLORURE



Déroulement de l'essai:

- Echantillon cylindrique de $\varnothing = 100$ mm, d'épaisseur 50 mm, saturé dans l'eau pendant 18 h
- Placée l'échantillon dans la cellule spécifique à cet essai
- Remplir les deux compartiments de la cellule de solutions de NaCl (3%) et de NaOH (0,3 N)
- Mesure de la charge électrique cumulée pendant 6 h, sous une alimentation de 60 V
- Calculer la charge totale passée à travers l'échantillon (Coulombs)

3 PROCÉDURE D'ANALYSE

PROOVE it rapid chloride permeability test
GERMANN INSTRUMENTS

ASTM C 1202
ASTM C 1760
NT BUILD 692

	1	2	3	4	5	6	7	8
Status:	FIN	OFF	FIN	FIN	FIN	OFF	FIN	OFF
Actual voltage (V):	60,0	---	60,0	60,0	60,0	---	60,0	---
Actual current (mA):	273,2	---	331,3	199,0	197,2	---	181,1	---
Temperature (°C):	31,1	---	37,0	29,4	29,1	---	28,1	---
Elapsed time:	6:00	0:00	6:00	6:00	6:00	0:00	6:00	0:00
Pred. coulombs (adjusted):	5272	---	---	---	---	---	---	---
Testing time:	6:00 hour	---	---	---	---	---	---	---
Specimen diameter:	100 mm.	---	---	---	---	---	---	---
Coulombs (adjusted):	5272	---	---	---	---	---	---	---
Permeability class:	High	---	---	---	---	---	---	---

60V applied potential and current readings

3% NaCl solution in acrylic reservoir

0.3N NaOH solution in acrylic reservoir

Chloride penetration

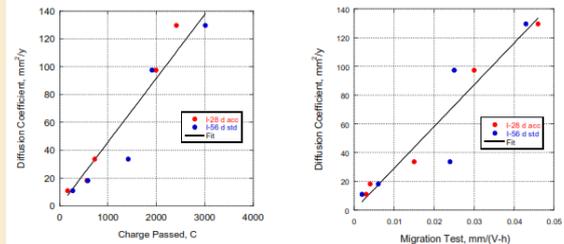
3.75 in. (95 mm) diameter x 2 in. (51 mm) long saturated concrete cylinder with epoxy-coated exposed surface

Brass mesh electrode at each end of cylinder

American Concrete Institute

Toutefois l'essai est qualitatif, les charges passées donne une grandeur sur la résistance à la diffusion des ions Chlorure.

4 EXEMPLE DE RÉSULTAT



Corrélation entre l'essai RCPT et l'essai de diffusion des ions Chlorure

Charge passed, Coulombs	Chloride permeability	Typical concrete type
> 4000	High	High W/C ratio (>0,6)
2000 – 4000	Moderate	Moderate W/C ratio (0,4 to 0,5)
1000 – 2000	Low	Low W/C ratio (<0,4)
100 - 1000	Very low	Latex – impregnated concrete
< 100	Negligible	Polymer-impregnated concrete

G.4 Réaction alcali granulat

NF 18-454: RÉACTIVITÉ AUX ALCALI GRANULATS

1 PRINCIPE

OBJECTIF

Les réactions alcali-granulat (RAG) constituent une famille de réactions de dégradation endogènes aux bétons. Ces réactions ont lieu entre les ions alcalins présents dans la solution interstitielle du béton et les granulats. Elles conduisent au gonflement et à la fissuration des bétons affectés, ainsi qu'une diminution des propriétés mécaniques du béton réduisant ainsi la durée de vie des ouvrages affectés.

Cette famille de réaction est composée de 3 réactions :

- la réaction alcali-silice
- la réaction alcali-silicate
- la réaction alcali-carbonate

PRINCIPE DE L'ESSAI

Les potentialités d'expansion des granulats au contact des alcalins sont déterminées par la mesure de variations dimensionnelles par un essai de gonflement réalisé sur des éprouvettes de mortiers après autoclavage pendant 5 h à la température de 127 °C et à la pression relative de 0,15 MPa en milieu sur alcalinisé.

Le critère de non réactivité est fixé à une expansion inférieure à 0,15 % sur la moyenne de trois éprouvettes pour les mortiers. (0,11 % pour les micro-bars).

2 PRÉPARATION

PRÉPARATION DES EPROUVETTES

Le processus de fabrication des échantillons de mortier est conforme à la norme NF EN 196-1, sauf composition, qui peut être différente selon le potentiellement réactif d'agrégats. Ceci nécessite une analyse supplémentaire, chimique et/ou physique. L'eau de gâchage doit contenir de la soude à une concentration de 2,5 N.

Le but de ces tests est de classer des agrégats ou des fractions d'agrégats dans les catégories suivantes:

- NR non réactif
- PR potentiellement réactif
- L'effet de pessimum PRP potentiellement réactif

Qualification	UR, PR or PRP		
Cement to aggregate ratio C/A	0,5	1,25	2,5
Sand (g)	1200 ± 4	720 ± 3	440 ± 2
Cement (g)	600 ± 2	900 ± 3	1100 ± 4
Mixing water (ml)	300 ± 1	450 ± 1	550 ± 1
Qualification	NR, PR		

3 PROCÉDURE D'ANALYSE

MODE OPERATOIRE

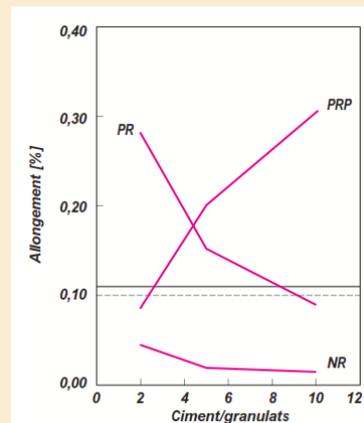
- Conservation des éprouvettes**
 - Placer le moule convenablement sur un support horizontal, dans l'armoire d'humidité relative 90 % et de température de (20 ± 1)°C et maintenir dans ces conditions jusqu'au démoulage.
 - Démouler les éprouvettes (24 ± 2) h après le gâchage.
 - Immerger les éprouvettes convenablement identifiées et espacées d'au moins 5 mm, dans de l'eau chimiquement potable à (20 ± 1) °C, jusqu'à la date de l'essai .
- Mesures et procédure d'autoclavage**
 - Retirer les éprouvettes de l'eau à 48 h ± 30 min après le gâchage et mesurer aussitôt la longueur initiale L_{0i} ($i = 1, 2, 3$) avec une précision de ± 0,001 mm
 - Placer les éprouvettes dans l'autoclave, en position verticale. Remplir l'autoclave d'eau chimiquement potable à (20 ± 1)°C. Fermer le couvercle.
 - Régler l'autoclave, de façon que le seuil de 0,15 MPa de pression relative et de 127 °C soit atteint 1 h ± 10 min après la mise en marche. Maintenir la pression relative de (0,15 ± 0,01) MPa et la température de (127 ± 2) °C pendant 5 h ± 10 min.
 - À la fin de l'autoclavage, laisser refroidir les éprouvettes en les gardant constamment en immersion dans l'eau qui a servi pour l'autoclavage.
 - Mesurer les longueurs finales des éprouvettes L_{1i} ; ($i = 1, 2, 3$) (18 ± 1) h après la fin de l'autoclavage, dès leur sortie de l'eau, dans une pièce régulée à (20 ± 1) °C.

4 EXEMPLE DE RÉSULTAT

Calculer la déformation relative ϵ_i ($i = 1, 2, 3$) sur chaque éprouvette en prenant comme longueur de base $L_0 = 160$ mm. Le résultat, exprimé en pourcentage, est la moyenne arithmétique des ϵ_i .

$$\epsilon_i = \frac{L_{1i} - L_{0i}}{L_0}$$

Essai Microbar : la réactivité est déterminée sur la base de l'allongement de prismes: les granulats dont les prismes qui présentent un allongement < 0,11 % pour les trois rapports ciment/granulats ne sont pas potentiellement réactifs (NR).



Bulletin de ciment, Septembre 2000. Réactions alcali-granulats. Essai Microbar d'après AFNOR P18-558: la réactivité est déterminée sur la base d'une mesure de précision de l'allongement de micro prismes.

G.5 Réaction attaque sulfatique

L'ATTAQUE SULFATIQUE EXTERNE

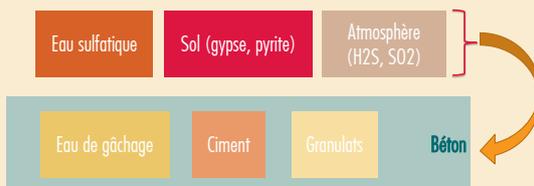
1 PRINCIPE

OBJECTIF

Il s'agit d'évaluer en laboratoire si un échantillon de béton est susceptible de développer une réaction sulfatique externe et de caractériser l'impact de cette réaction de gonflement sur le béton.

PRINCIPE DE L'ESSAI

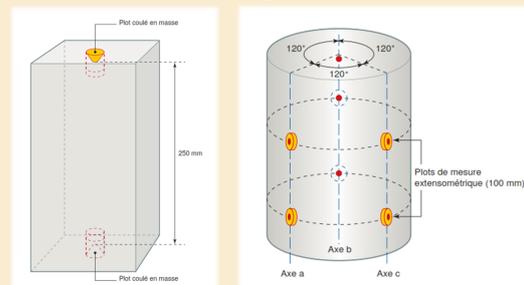
La résistance du béton à l'attaque des sulfates peut être évaluée en laboratoire en conservant des éprouvettes dans une solution de sulfate de sodium. Des cycles alternés de mouillage et de séchage accélèrent les dommages causés par la cristallisation des sels dans les pores du béton. Les effets de cette exposition peuvent être évalués par la perte de résistance des éprouvettes, la variation du module d'élasticité dynamique, par leur allongement et par leur perte de masse ou peuvent même être constatés visuellement.



2 PRÉPARATION

PRÉPARATION DES ÉPROUVETTES

- Le processus de fabrication des échantillons est conforme à la norme NF EN 196-1.
- On confectionne des éprouvettes cylindriques de 160 x 320 mm ou de 110 x 220 mm, ou des prismes de dimensions 70 x 70 x 282 mm qu'on démoule après 24 heures.
- Pour les éprouvettes prismatiques, les plots nécessaires à la mesure du gonflement sont disposés aux extrémités du moule, dans l'axe longitudinal, avant la mise en place du béton.
- Jusqu'à l'âge de 28 jours, les éprouvettes sont conservées en eau à $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$.



Techniques et méthodes des laboratoires des ponts et chaussées.
Méthode d'essai ME66 - 19p - 2007. ISBN : 2-7208-2505-0

3 PROCÉDURE D'ANALYSE

PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX

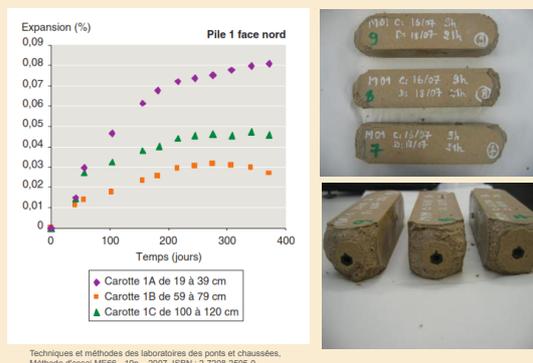
Aujourd'hui il n'existe pas de norme spécifique à l'essai de l'attaque sulfatique externe. Néanmoins, il existe des protocoles de mesure qui sont largement utilisés à cet effet. Ces protocoles d'essai consistent en une immersion totale ou des cycles d'immersion puis séchage dans une solution dosée à 5% de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Cette solution est à renouveler tous les 30 jours.

- Protocole d'immersion totale**
Immersion entière des éprouvettes dans une solution de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ dosée à 5%. C'est le protocole le plus utilisé. Après chaque mesure, l'éprouvette est remise dans la solution.
- Protocole cycles immersion/séchage à 105°C**
Les éprouvettes suivent des cycles de 24 h, étant tout d'abord plongées dans une solution de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ à 5% pendant 4h avant de subir un séchage de 20 h à 105°C .
- Protocole cycles immersion/Séchage à 60°C**
Comme pour le protocole précédent, les éprouvettes suivent un cycle de 24 h, étant tout d'abord plongées dans une solution de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ à 5% pendant quatre heures avant de subir un séchage de 20 heures à 60°C .

4 EXEMPLE DE RÉSULTAT

CRITÈRES DÉCISIONNELS

- 12 mois : gonflement moyen $< 0,04\%$ et aucune valeur individuelle $> 0,06\%$ et pente faible entre le 3ème et 12ème mois
- Si l'expansion individuelle des 3 éprouvettes est comprise entre 0,04% et 0,07% : poursuite de l'essai pendant 3 mois supplémentaires. Pente $< 0,006\%$



Techniques et méthodes des laboratoires des ponts et chaussées.
Méthode d'essai ME66 - 19p - 2007. ISBN : 2-7208-2505-0

G.6 Gel - Dégel

NF P 18-424: GEL INTERNE: GEL EN AIR – DÉGEL EN EAU

1 PRINCIPE

OBJECTIF

Mesurer l'impact des cycles gel-dégel sur la tenue du béton. L'endommagement dépend de la vitesse de refroidissement, le nombre de cycles, la température minimale atteinte et la durée du gel.

PRINCIPE DE L'ESSAI

L'essai consiste à soumettre des éprouvettes prismatiques soit à des cycles de gel dans l'eau et dégel dans l'eau soit à des cycles de gel dans l'air et dégel dans l'eau. On vient ensuite mesurer le taux de fissuration interne du béton par auscultation sonore et mesure de perte de masse.



2 PRÉPARATION

PRÉPARATION DES ÉPROUVETTES

- ❑ Les essais sont réalisés sur trois éprouvettes prismatiques 10 cm × 10 cm × 40 cm, conformes à la NF EN 12390-1.
- ❑ Les plots nécessaires à la mesure du gonflement sont disposés aux extrémités du moule, dans l'axe longitudinal, avant la mise en place du béton.
- ❑ Les éprouvettes sont fabriquées et conservées pendant les premières 24 h, selon NF EN 12390-2 et FD P 18-457.
- ❑ Jusqu'à l'âge de 28 jours, les éprouvettes sont conservées en eau à (20 ± 2) °C.
- ❑ Aussitôt après la période de conservation de 28 jours, sortir les éprouvettes du bac de conservation, puis les essuyer.
- ❑ Mesurer la longueur initiale entre les repères et la fréquence de résonance.
- ❑ Placer les éprouvettes dans la cuve, l'éprouvette de contrôle étant positionnée au centre de la cuve.

Les dégradations par le gel/ dégel: mécanisme

Température du béton $< -3^{\circ}\text{C}$ → Gel de l'eau présente dans la porosité du béton
 Eau état liquide à l'état solide (Glace) → Augmentation de volume (+9%)
 → Pression hydraulique
 → Fissuration du béton dans la masse

3 PROCÉDURE D'ANALYSE

MODE OPERATOIRE

Le cycle:

Cycle	Refroidissement	Gél	Dégel
4 à 6 heures	(6 ± 1) °C entre -3°C et -15°C	(-18 ± 2) °C ≥ 30 min	$(+9 \pm 3)$ °C ≥ 30 min

Déroulement de l'essai

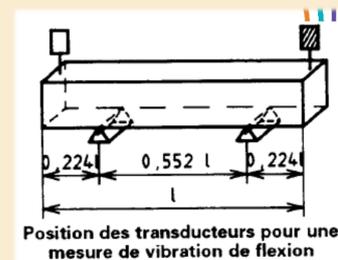
- ❑ Commencer les cycles par la phase de refroidissement
- ❑ L'essai est poursuivi pendant 300 cycles, sauf arrêt prématuré
- ❑ Tous les 30 cycles ou au moins une fois par semaine, retirer les éprouvettes, les essuyer avec un chiffon humide, puis les conserver pendant 90 min
- ❑ La mesure des critères d'évaluation, est réalisée entre 1 h 30 min et 3 h après la sortie des éprouvettes de l'enceinte
- ❑ En cas d'interruption accidentelle des essais, les éprouvettes sont conservées en salle humide à (20 ± 2) °C, HR > 95 %, ou conditionnées dans des sacs étanches et maintenus à (20 ± 2) °C
- ❑ La conservation dans l'eau est proscrite. Une nouvelle série de mesures est réalisée, avant réintroduction des éprouvettes dans l'enceinte

4 EXEMPLE DE RÉSULTAT

Mesures à faire après 300 cycles:

- Déformation longitudinale $\Delta l/l$
- Fréquence de résonance f_1^2/f_0^2

La fréquence de résonance est mesurée suivant la norme P 18 - 414.



Critères	Etude et convenance	Contrôle
Allongement relatif	$\leq 400 \mu\text{m}/\text{m}$ Soit l'allongement imposée en contrôle $500 \mu\text{m}/\text{m} \times 0,8$	$\leq 500 \mu\text{m}/\text{m}$
Rapport des carrés des fréquences de résonance	≥ 75 Soit la valeur imposée en contrôle $60 : 0,8$	≥ 60

RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES DES TESTS PAR ATG

H.1 Sur les séries MSB

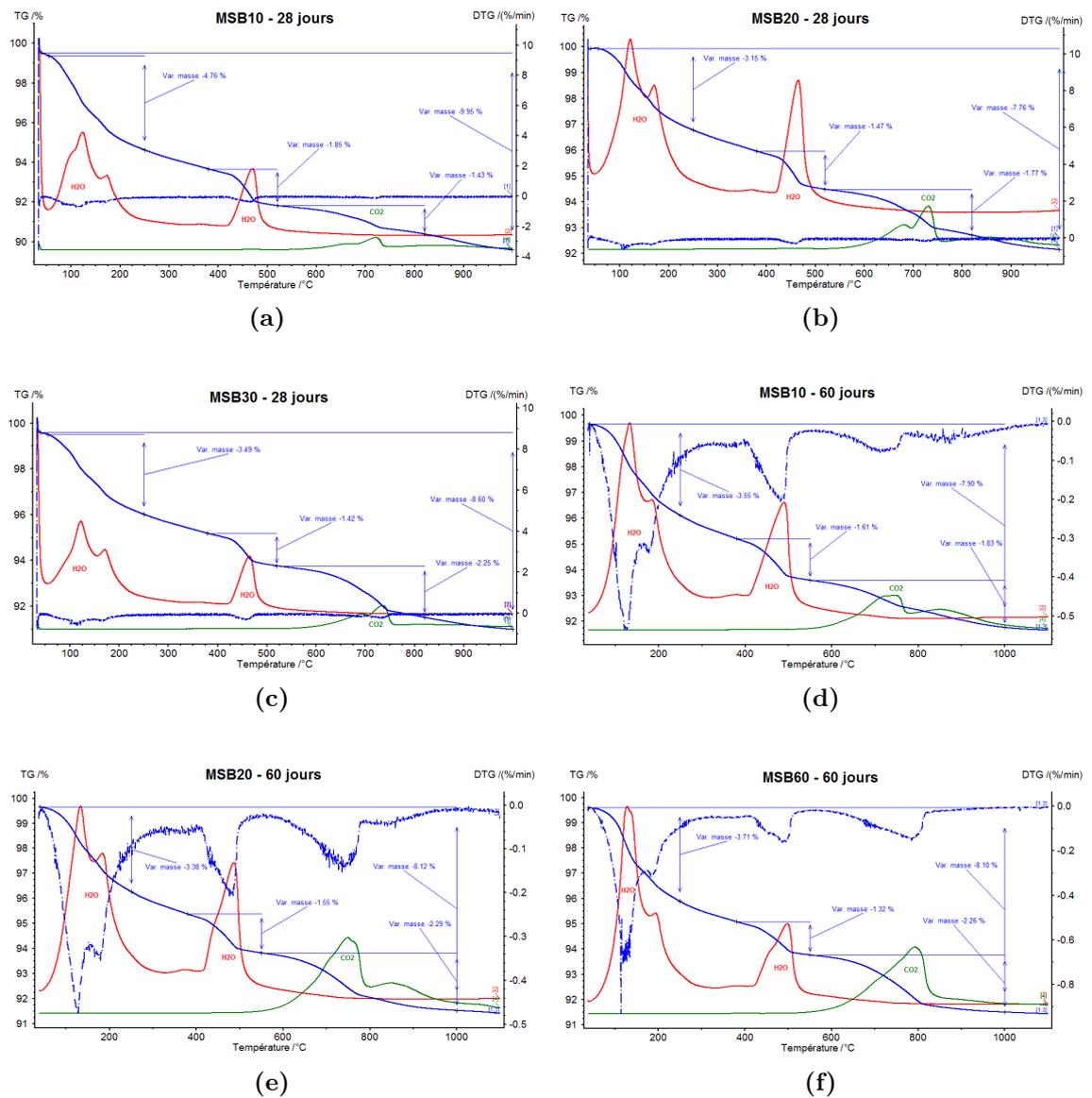


Figure H.1 – Résultats du test ATG sur les mortiers à base de SB à 28 et 60 jours

H.2 Sur les séries MSF

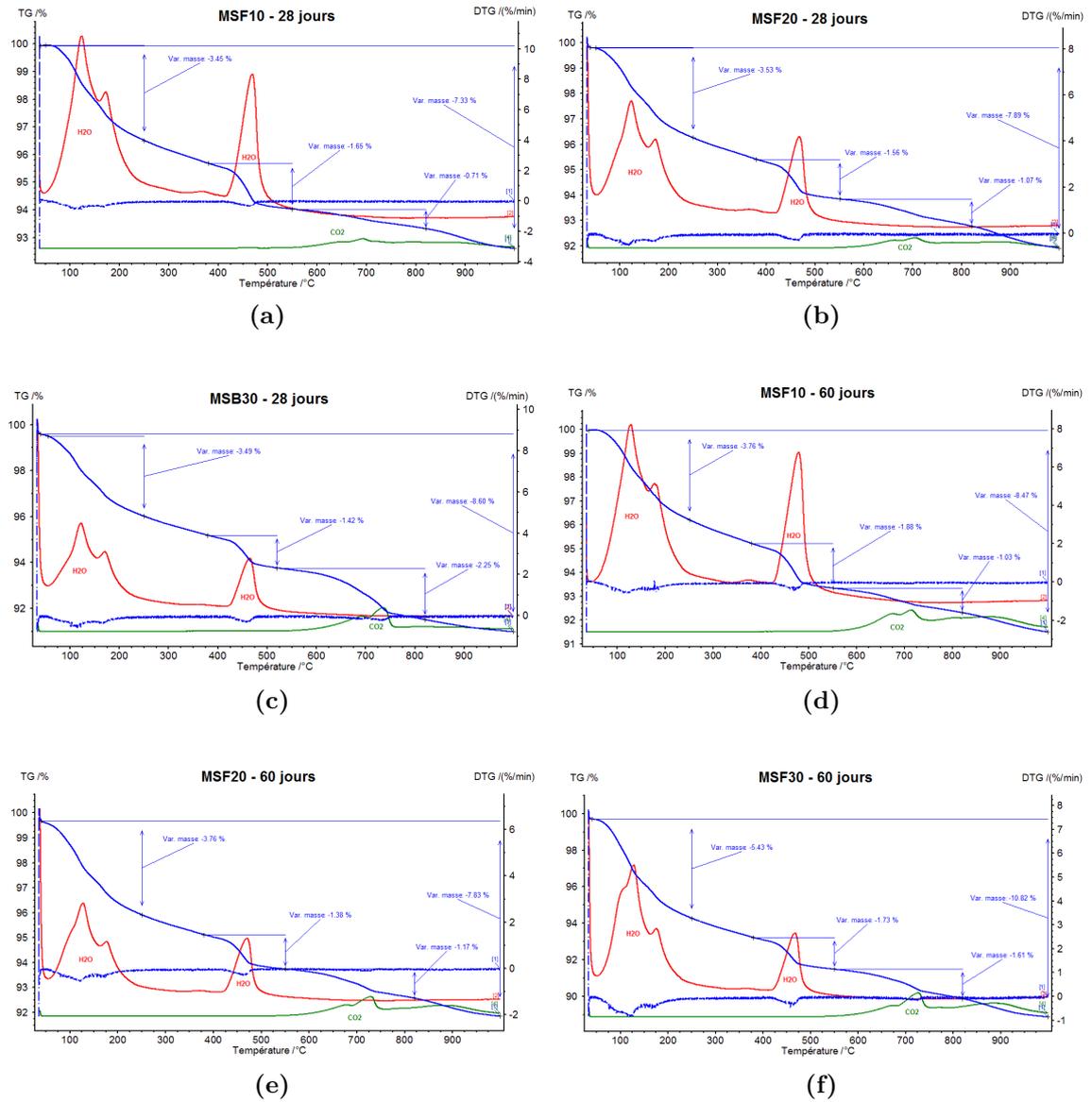


Figure H.2 – Résultats du test ATG sur les mortiers à base de SF à 28 et 60 jours

H.3 Sur les séries MSC

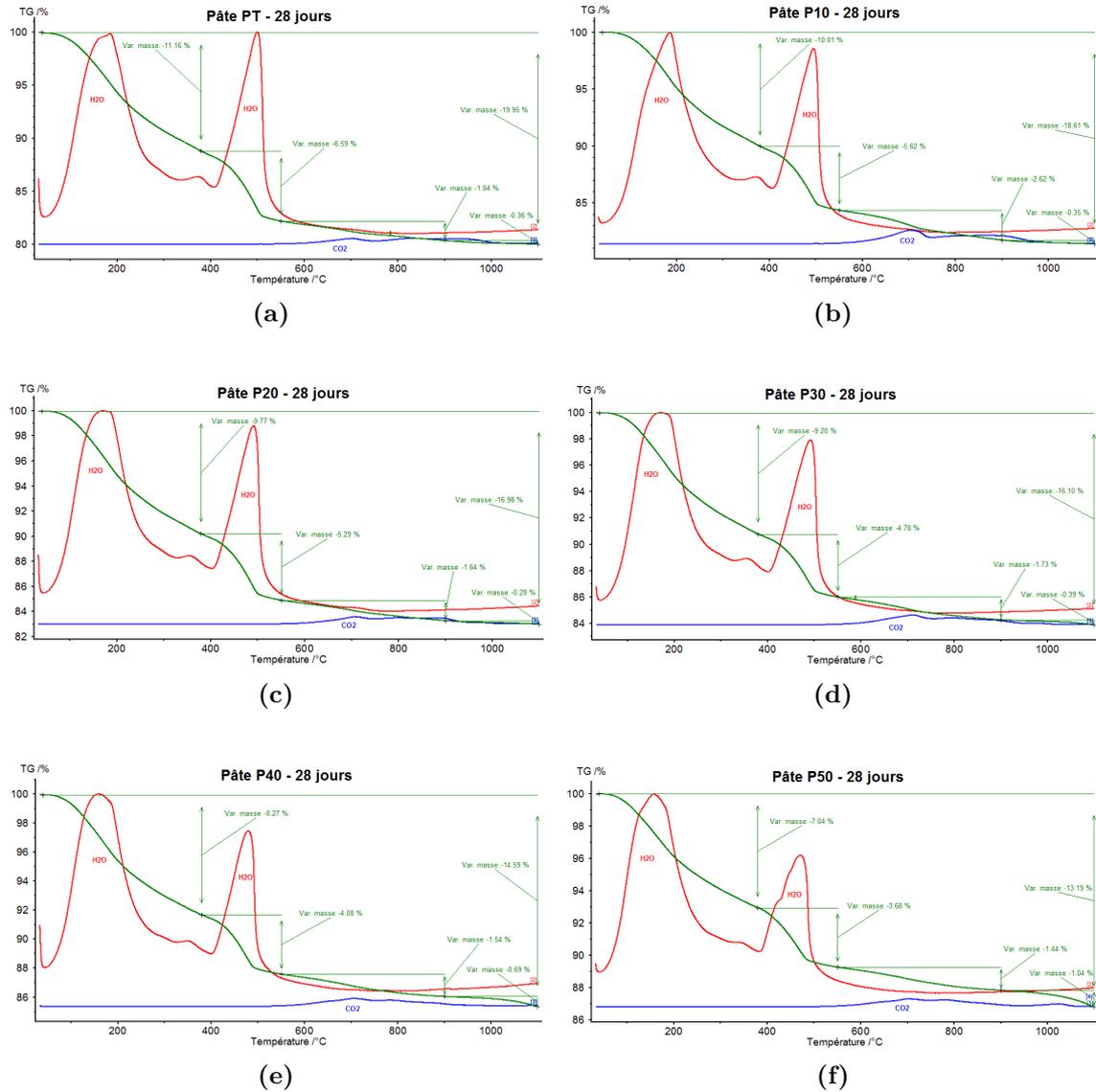


Figure H.3 – Résultats du test ATG sur les pâtes à base de SC à 28 jours

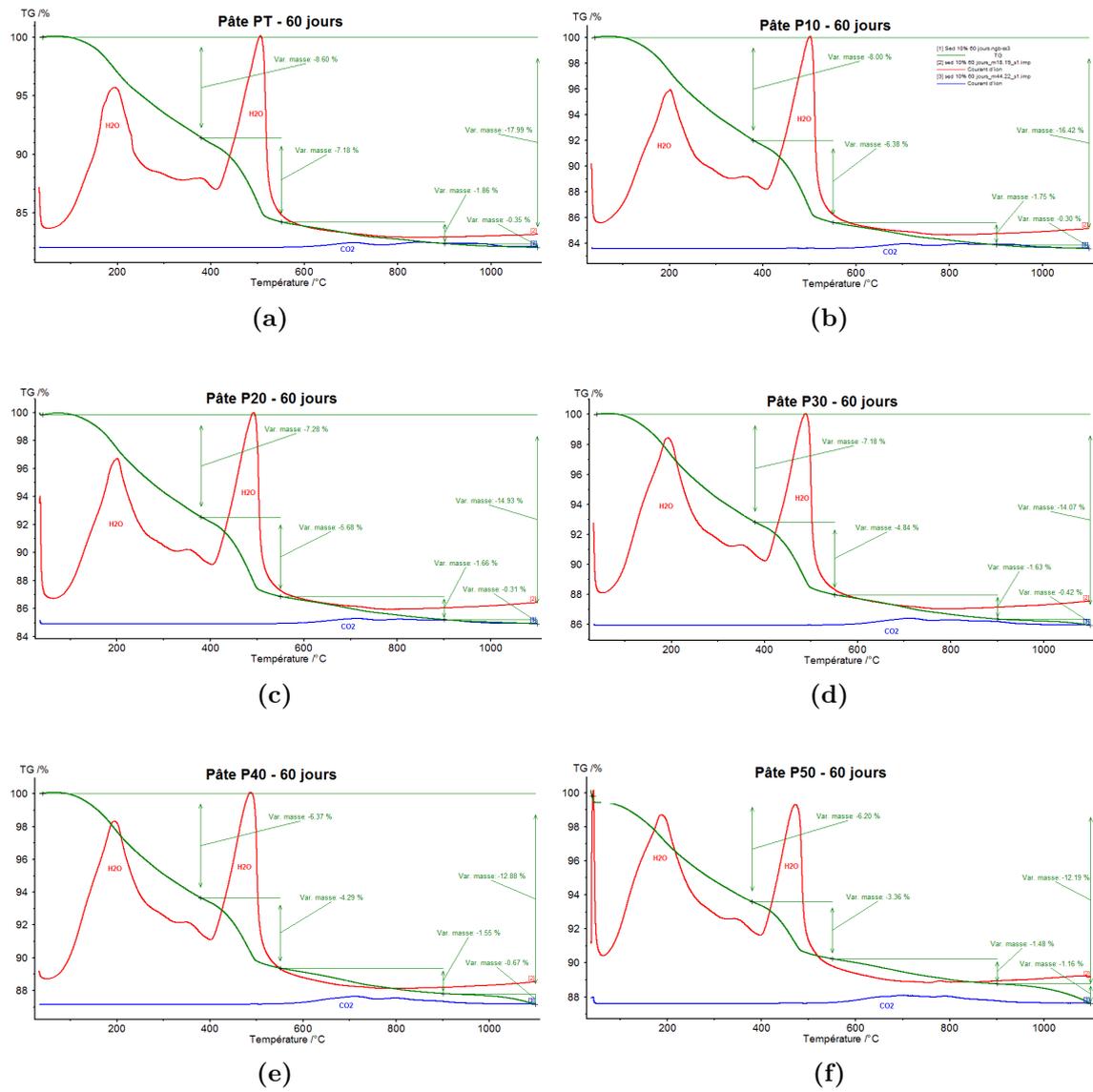


Figure H.4 – Résultats du test ATG sur les pâtes à base de SC à 60 jours

RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES DU TEST DE POROSITÉ MERCURE

I.1 Sur les séries MSB

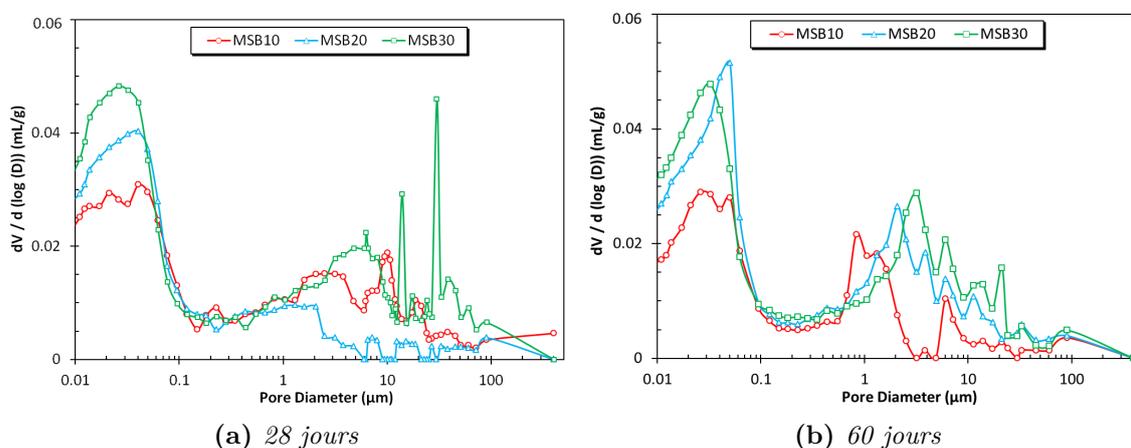


Figure I.1 – Résultats du test de porosité mercure sur les mortiers MSB à 28 et 60 jours

I.2 Sur les séries MSF

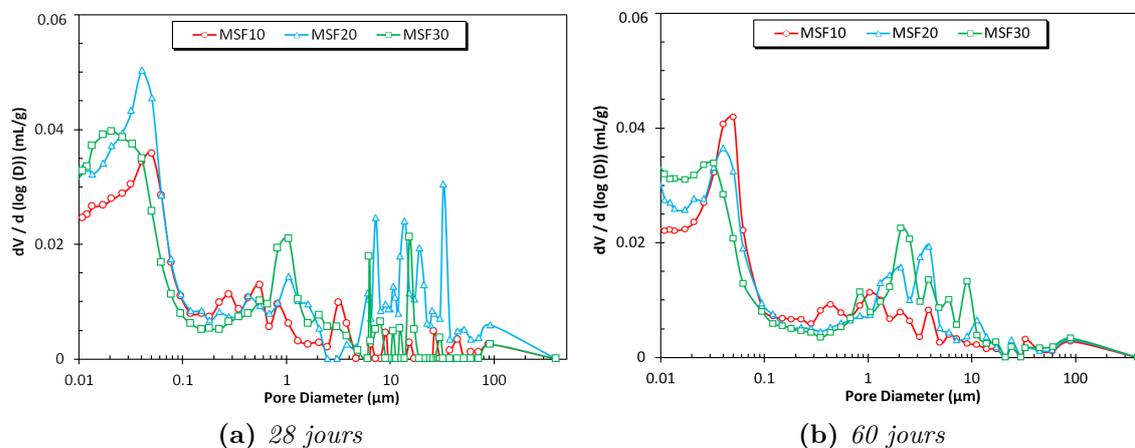


Figure I.2 – Résultats du test de porosité mercure sur les mortiers MSF à 28 et 60 jours

RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES DES TESTS ENVIRONNEMENTAUX

J.1 Sur les séries MSB et MSF

Éléments	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Zn	Hg
MSB10	≤0,020	71.010	≤0,001	0,050	0,280	0,080	0,040	0,060	≤ 0,100	≤0,010	0,04	≤ 0,100
MSB20	≤0,020	63.520	≤0,001	0,060	0,330	0,100	0,100	0,070	≤ 0,100	≤0,100	≤0,004	≤ 0,100
MSB30	≤ 0,020	49,890	≤0,001	0,050	1,500	0,090	0,160	0,080	≤ 0,100	≤0,100	≤0,004	≤ 0,100
MSF10	≤0,020	68.50	≤0,001	0,050	0,490	0,100	0,010	0,050	≤0,100	≤0,100	≤0,004	≤ 0,100
MSF20	≤0,020	59.310	≤0,001	0,050	1,800	0,110	≤0,010	0,070	≤0,100	≤0,100	0,020	≤ 0,100
MSF30	≤0,020	46.660	≤0,001	0,050	1,100	0,170	≤0,010	0,090	≤0,100	≤0,100	0,004	≤ 0,100
ISDI	0,5	20	0,04	0,5	2	0,5	0,4	0,5	0,06	0,1	4	0,01

Tableau J.1 – Analyse des éléments chimiques dans le lixiviat ($L / S = 10$) des mortiers MSB et MSF à 60 jours (Valeurs en mg/Kg de MS)

Éléments	MSB10	MSB20	MSB30	MSF10	MSF20	MSF30	ISDI
Chlorures	300	370	450	280	370	440	800
Sulfates	30	33	70	46	24	32	1000
Fluorures	5.5	7	9.9	≤ 5	≤ 5	≤ 5	10

Tableau J.2 – Teneur en chlorure, fluorure et sulfate des mortiers MSB et MSF à 60 jours (en mg/Kg de MS)

INDEX

- activité, 85–88, 90, 94, 99, 126, 143, 146, 151, 168–171, 173, 175, 176, 178, 180, 181, 187, 188, 194, 198, 245
- addition, 86, 88, 90, 92, 94, 97, 99–101, 106, 109, 188, 189
- additions, 85, 87, 88, 90, 97–99, 105, 107, 188
- analyse, 123–128, 130, 131, 133, 137, 140, 141, 143, 144, 149, 151, 152, 166
- argile, 58, 59, 71
- arrêté, 53, 54
- C-S-H, 60–62, 65, 66, 102–104
- calcination, 44–50, 149–153, 162
- caractérisation, 122, 123, 125, 131, 133, 166
- chaux, 87, 90–94, 99, 101, 105
- chimique, 59, 61, 62, 71, 99, 101, 118
- chimiques, 58–60, 62, 97, 99, 100
- compacité, 127, 128, 136, 153
- compression, 168–170, 192, 194–196, 200, 202–206, 208, 212
- courbes, 207, 208, 211, 214
- détermination, 121–123, 131, 143, 145, 151, 165
- densité, 143, 144
- durabilité, 220, 224, 227, 229, 231
- eau, 123, 127–130, 135–138, 161, 162, 164, 166, 244
- expérimentale, 202, 211, 212
- filler, 97, 100
- finesse, 97, 99–101, 105, 122, 127, 138, 139, 141, 143–146, 148
- flash, 47–50
- formulation, 200, 206–208, 211, 213, 216
- fraction, 123, 125, 130, 131, 138–142, 144, 149, 161–163, 166
- granulométrie, 122, 127, 128, 140, 144
- impact, 85, 97, 103, 109, 188
- impacte, 101
- matériaux, 27
- matrice, 85, 97, 102, 109
- matrices, 97, 98, 102
- maturation, 200, 206
- mortier, 24, 26, 27, 29
- mortiers, 200, 202, 204, 212, 213, 216
- organique, 34, 41, 43–45, 47, 51, 54, 68, 273
- physique, 66, 98–100
- physiques, 62, 100
- porosité, 204, 206, 224, 227–230, 237, 242
- portlandite, 60, 62, 63, 66, 99, 102, 168, 170, 182, 184, 189, 190, 198, 245
- pouzzolane, 90–92, 94, 99
- pouzzolanité, 177–179
- pouzzolanique, 88, 90, 92, 93, 99, 101, 126, 139, 153
- pouzzolaniques, 59, 99
- réaction, 87, 90, 92, 100, 102
- réactions, 58, 60, 99, 101, 102, 118
- réactivité, 138, 149, 153
- résistance, 58, 61, 63–65, 71, 97, 99–103, 109, 200, 202–208, 211–213, 220, 224–229, 237
- sédiments, 22–27, 29, 30, 121, 122, 125, 126, 131–135, 137–139, 141–143, 146–150, 152, 163, 165, 168–172, 176,

182, 188, 190, 191, 193, 195, 196,
198, 245, 247

substitution, 88, 89, 98–100, 102, 107–109

test, 224, 227, 229, 242

traitement, 24, 26, 27, 29

valorisation, 22–24, 26, 27, 29, 43, 68

Fin du manuscrit



ABSTRACT

In France, construction sector annual needs for granular materials are close to 400 million tons, of which 96% are natural origin. Therefore it becomes highly necessary to find alternatives solutions, particularly in the valorisation of industrial by-products (IBP) such as dredging sediments. Marine sediments are designated as a secondary raw material in this study. However, the latter may present varying levels of pollution, with the presence of organic matter (5% to 30%), relatively high water content (50% to 200%) and a fairly fine granulometry ($\leq 300\mu m$). Currently, research target to use them as a supplementary mineral addition in concrete after efficient methods of treatment that improve some physico-chemical properties. The aim of this study is to establish a profitable methodology for the use of sediments in cementitious matrix. In this report, we present first a bibliographical review on this subject. At the experimental level, a physico-chemical characterization was carried out, determining the major parameters to be considered, the effects of the treatment on material properties, the likely impact of the presence of sediments in the cementitious matrix, and an experimental methodology to quantify these various effects. The cementitious materials formulated will be analysed and characterized at four scales : physico-chemical, mechanical, durability and the environmental impact. The analysis of the mechanical results makes possible to assess the activity of this material and to implement adapted formulation laws.

Key words : Dredged sediments - Characterization - Treatment - Formulation - Durability

RÉSUMÉ

En France, les besoins annuels en matériaux granulaires pour le secteur du BTP sont proches de 400 Millions de tonnes dont 96 % sont d'origine naturelle. Il est donc inéluctablement nécessaire de trouver des solutions alternatives dites éco-responsables notamment par la valorisation de sous-produits industriels (SPI) tels que les sédiments de dragage. Les sédiments de dragage marins sont désignés comme matière première secondaire dans le cadre de cette étude. Cependant, ces derniers peuvent présenter des niveaux de pollution variables, avec présence de matières organiques (5% à 30%), une teneur en eau relativement élevée (50% à 200%) et une granulométrie assez fine ($\leq 300\mu m$). Ce qui requiert, de mettre en place en vue d'une utilisation efficiente, des procédés de traitement qui permettront in fine d'améliorer certaines propriétés physico-chimiques du matériau. L'objectif de nos travaux porte sur le traitement physique et thermique des sédiments de dragage puis leur valorisation dans les matrices cimentaires. Nous présentons dans ce présent rapport, une étude bibliographique autour de la problématique posée. Au plan expérimental, une caractérisation physico-chimique a été effectuée, déterminant ainsi les paramètres majeurs à considérer, les effets du traitement sur les propriétés des sédiments, l'impact probable de la présence des sédiments dans les matrices cimentaires ainsi qu'une méthodologie expérimentale pour quantifier ces divers effets. Les matériaux cimentaires formulés seront par la suite analysés et caractérisés à quatre échelles : physico-chimique, mécanique, durabilité et environnementale. Une analyse des résultats mécaniques permet de suivre l'activité des sédiments et d'implémenter des lois de formulation adaptées.

Mots clés : Sédiments de dragage - Caractérisation - Traitement - Formulation - Durabilité