REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique





Université Abderrahmane Mira de Bejaia Faculté de Technologie Département des Mines et Géologie



En vue de l'obtention du Diplôme de Master en Mines Option : Valorisation des Ressources Minérales

> Présenté par M_{r.} SEKHRI ABDERRAOUF M_{r.} SAHRAOUI KAMEL

Thème

Caractérisations physico-chimiques et valorisation des sédiments de dragage de port Bejaïa dans le domaine des géopolymères

Soutenu le 29 / 06 /2017 devant le jury composé de:

Président : Mr L.HAMMICHEM.A.AU.A.M.BPromotrice : Mme N.BOUZIDIM.C.AU.A.M.BExaminatrice: Mme T.IKHLEFM.A.AU.A.M.BCo-Promotrice : Mme K.BOUGUERMOUHDoctorante, Béjaia

Année Universitaire: 2016-2017

Sommaire

Liste des figures
Liste des tableaux
Liste d'abréviations
Introduction générale
Chapitre I : Généralités sur les sédiments de dragage
I.1.Définition des sédiments de dragage
I.2.Définition de dragage
I.3.Origine, élaboration, stockage
I.3.1.Origine
I.3.2.Élaboration4
Sédiments marins4
Sédiments continentaux
I.3.3.Stockage6
Sédiments marins
Sédiments continentaux6
I.4.Caractéristiques géotechnique et mécanique7
1.5. Matériel utilisé
I.6.Les Technique de dragage
I.6.1.Le dragage mécanique
a) Les pelles hydrauliques8
b) Les pelles araignées
c) Les pelles à godet sur pontons9
d) Les amphidredges9
e) L'aquacat9
f) Les draglines9
g) Les dragues à pelle ou à cuillère9

h) Les dragues à godets	9
i) Les dragues rétro-caveuses	9
j) Les dragues excavatrices sur ponton à chargement frontal	9
k) Les dragues à bennes traînantes	9
l)Les dragues à benne preneuse	10
I.6.2.Le dragage hydraulique	10
a) Dragues à désagrégateur à pression d'eau ou à désagrégateur rotatif	
b) Les dragues à désagrégateur horizontal	10
c) Les dragues à désagrégateur rotatif et horizontal	11
d) Les pompes immergées	11
e) Les pompes flottantes	11
f) La drague aspiratrice refouleuse stationnaire	11
g) La drague aspiratrice au point fixe	
h) La drague aspiratrice en marche	12
I.6.3.Le dragage pneumatique	
I.7.Composition et domaine de valorisation des sédiments de dragage.	
I.7.1.Eléments de nature minérale	12
I.7.2.Eau dans les sédiments	14
I.7.3.Matières organiques	14
I.7.4. La valorisation des sédiments de dragage dans différents domaine	15
I.8.Polluants dans les sédiments	16
I.8.1.Métaux lourds	16
I.8.2.Micropolluants organiques	
I.8.3.Eléments nutritifs	19
I.9.Réglementation vis-à-vis de la gestion des sédiments	
I.9.1.Sédiments fluviaux	19
Chapitre II : Généralités sur les géopolymères	22
II.1.Définition et Historique	

II.2. Terminologie et chimie des géopolymères	.23
II.2.1.La déconstruction	25
II.2.2.La polymérisation	25
II.2.3.La stabilisation	25
II.3.Structure des géopolymères	.25
II.4.Chimie des géopolymères	.25
II.4.1.La dissolution du matériau aluminosilicate par action des ions hydroxyle	27
II.4.2.Le transport, l'orientation ou encore la condensation des ions précurseurs en monomères	27
II.4.3.La polymérisation /polycondensation des monomères en structure polymérique	28
II.5. Matières premières utilisées pour élaborer les géopolymères	. 28
II.5.1.Matériaux aluminosilicates	28
II.5.2.Solutions alcalines	29
II.6.Propriétés des géopolymères	. 29
II.7.Facteurs influençant les propriétés des géopolymères	. 30
II.7.1.Température	30
II.7.2.Nature et concentration des solutions alcalines	30
II.7.3.Rapport molaire SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , Na ₂ O /SiO ₂ , H ₂ O /Na ₂ O, Na ₂ O/Al ₂ O ₃	30
II.7.4.Rapport massique solide/ liquide	31
II.8.Utilisation des géopolymères	. 33
Chapitre III: Matériels et méthodes	.36
III.1.Matériels utilisés	.36
III.2.Réactifs utilisés	.36
III.3.Matières premières utilisées	.37
III.4.Préparation et traitement mécanique de la matière première	. 39
III.5.Elaboration de géopolymères :	41
III.6.Nomenclature :	.41

III.7.Tests et analyses effectué sur les Géopolymères	
a) Absorption en eau	42
b) Le suivi du pH et conductivité	42
c) Durabilité chimique	43
III.7.1.Détermination des pertes en masse et retraits linéaires	43
III.7.2.Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)	44
III.7.3.Spectroscopie Infra Rouge à Transformé de Fourier	45
III.7.4.Diffraction des rayons X (DRX)	47
III.7.5.Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	48
Chapitre IV : Résultats et discussions	
IV.1.Caractérisation des matières premières	
IV.1.1.Caractérisation par DRX	49
1.2.Analyse Spectroscopique IR	51
IV.2. Caractérisation des géopolymères	
IV.2.1. Aspect physique des échantillons témoins (couleur, homogénéité)	53
IV.2.2 Perte en masse, retrait linéaire des échantillons	56
IV.2.3 Absorption d'eau	58
IV.2.4 Mesure du pH, conductivité, la perte en masse et lixiviation (Pb, Fe)	59
IV.2.5 Durabilité chimique	63
IV.2.6 Analyse par Diffraction à Rayon X des matériaux consolidés	67
IV.2.7 Résistance à la compression	68
IV.2.8 Caractérisation par MEB	70
Conclusion générale	72

Remerciements

Dieu merci pour nous avoir donnée la santé, la volonté et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pas été réalisé

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de génie des procédé, département de mine et géologie de la Faculté de technologie de l'Université A/Mira de Bejaia. Il a été mené grâce à l'aide de très nombreuses personnes que nous voudrions ici remercier.

Nous remercions d'abord notre promotrice Mme Bouzidi Nedjima pour les multiples conseils et encouragements, la patience et sa grande disponibilité et pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail.

Nous adressons également nos remerciements aux membres du jury composé de M^r Hammiche Laid, Mme Ait Braham Laila et Mme Bouguermouh Karima qui ont accepté de juger notre travail.

Nous remercions les ingénieurs de laboratoire de génie de procédés pour leur aide dans les analyses chimiques.

Nous remercions également les techniciennes du laboratoire de Génie des Procédès et toute l'équipe du laboratoire ainsi que toute personne qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce travail.

Nous remercions également toute l'équipe du laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés (LTMGP).

Nous remercions également toute les laboratoires qui nous a facilité d'analyse nous échantillons quel que soit ici en Alger ou en Europe.

A tous les enseignants du département de mine et géologie, pour leurs conseils et encouragements.

Dédicaces

Avant tout, je remercie Dieu de nous avoir donné la force, la chance et la patience d'en arriver jusque là.

Je dédie ce mémoire à

Mes parents

Ma mère, honorable, aimable qui a oeuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père, Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutient permanent venu de toi.

Mes frères, Ramzi et Fouad qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.

A mon collègue Kamel et sa famille ; A tous mes amis (es), pour leur soutien amical et moral, qu'ils Soient assurés de ma profonde amitié et ma sympathie.

> A tous les étudiants de notre promotion Et tous ceux qui me sont chers.

Raouf

Dédicaces

Je remercie le Bon Dieu pour le courage qu'il m'a offert durent mes études Je dédié ce Modest travail :

A ma très chère mère et à la mémoire de mon père qui a souhaité vivre pour longtemps juste pour nous voir Qu'est-ce que nous allons devenir

Pour leurs soutiens et leurs encouragements et sacrifices

Tout au long de toutes mes années d'étude.

Je prie le bon Dieu de me garder la mére en bonne santé et pour une longue vie,

Et m'aider à être toujours sa fierté.

A mon frère et ma sœur :

Samir et Karima

A ma très chère tente :

Nora

Pour leur soutien moral et matériel, et tous leurs encouragements et conseils et leur soutien permanant.

En fin, je tiens à remercier infiniment mes copains de chambre Et sans oublier mes meilleur ami(e)s et cousin(e)s : Sofiane, jugou ,Massi, raouf ,youcef ,mami Thilelli, mina, sousou Pour tout le soutien moral et physique qu'ils m'en offert durant tout Mon cursus estudiantine.

S-Kamel

Liste des figures

- Figure I.1 Drague mécanique à pelle et chaland «Combattant » associé.
- Figure I.2 Degré de décontamination en fonction de la granulométrie du Matériau.
- **Figure II.1** Structure de base du réseau sialate (tétraèdres SiO₄ et AlO₄).
- Figure II.2 Structure des poly(sialates).
- **Figure II.3** Structure de base tridimensionnelle de la notation Qⁿ(mAl).
- Figure II.4 Structure proposée pour le géopolymère K-Poly(sialate-siloxo).
- Figure II.5 Les étapes essentielles de géopolymèrisation.
- Figure II.6 Application des géopolymères dans l'élaboration du ciment Pyrament.

Figure II. 7 E-CreteTM dans un port à Melbourne, Australie: a) 25MPa trottoir à travers de Westgate Freeway extension. b) 55MPa panneaux préfabriqués à travers du pont Salmon Street.

Figure II. 8 Application des géopolymères dans l'industrie du fusible et dans la décoration.

Figure II.9 Applications des géopolymères en fonction du ratio Si/Al dans la structure poly(sialate).

- Figure III. 1 Photos du kaolin KT3 et du métakaolin MKT3.
- Figure III.2 photo de sédiment de dragage.
- Figure III .3 Photo de l'étuve.
- Figure III .4 Photo de pilon /mortier en porcelaine.
- Figure III.5 Photo du tamis.
- Figure III.6 Photo du four.
- Figure III. 7 Schéma présentant les tests et les analyses effectués sur les échantillons.
- Figure III.8 Photo d'un spectrophotomètre d'absorption atomique.
- Figure III.9 Photo d'un appareil IR.
- Figure III.10 Photo d'un appareil DRX.
- Figure III.11 Photo du MEB.
- **Figure IV.1** Diagrammes de Diffraction des rayons X de KT3 et MKT3.
- Figure IV.2 Diffractogrammes des RX du déchet
- Figure IV.3 Spectre IR de (a) : KT3, (b) : MKT3.
- Figure IV.4 Spectre IR de déchet.
- Figure IV.5 Pertes en masse des échantillons témoins.
- Figure IV.6 Retrait linéaire des échantillons témoins.

Figure IV.7 Absorption en eau des différents matériaux élaborés.

Figure IV. 8 Suivi de l'évolution du pH des solutions pendant 7 jours.

Figure IV. 9 Suivi de l'évolution de la conductivité des solutions pendant 7 jours.

Figure IV.10 Perte en masse des échantillons immergés dans l'eau distillée pendant une semaine.

Figure IV.11 % de lixiviation de Fer pendant une semaine dans l'eau distillé.

Figure IV.12 % de lixiviation de Plomb pendant une semaine dans l'eau distillé.

Figure IV.13 Spectre IR d'échantillon KG0% avant et après l'attaque HCl.

Figure IV.14 Spectre IR d'échantillon KG20% avant et après l'attaque HCl.

Figure IV.15 Spectre IR d'échantillon KG50% avant et après l'attaque HCl.

Figure IV.16 Diffractogrammes des Rayons X de différents matériaux élaborés.

Figure IV.17 Résultats de la compression sur les différents matériaux consolidés.

Figure IV.18 Photos MEB des échantillons KG50% et KG100% après broyage.

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Répartition des pratiques de dragage pour les sédiments marins, d'aprèsl'Enquête Dragage de 2009 du CETMEF

 Tableau I.2
 Classification granulométrique

Tableau I.3 Source de pollutions par les métaux lourds.

Tableau I.4 Origine des micropolluants dans les sédiments.

Tableau I.5 Teneurs limites en éléments traces dans les boues et dans les sols [21].

 Tableau I.6 Seuils indicatifs de VNF sur les éléments traces et l'indice hydrocarbure (mg/kg sèche)

Tableau III. 1 Caractéristiques physico-chimiques de KT3.

 Tableau III.2
 Composition chimique de déchet.

 Tableau IV.1
 Photos des échantillons témoins âgés de 28 jours.

Tableau IV.2 Photos et commentaires des échantillons subit un test HCL.

Tableau IV.3 Les valeurs des contraintes mécaniques des différents matériaux élaborés.

Liste d'abréviations

GPM : Grands Ports Maritimes HAP : hydrocarbures aromatiques polycycliques PCB : les poly-chloro-biphényls TBT : les tribuTyl-étain **VNF** : Voies Navigables de France RMN : résonance magnétique nucléaire MKT : métakaolin Tamazart **KT** : Le kaolin Tamazart SD : sédiment de dragage **DRX :** diffraction des rayons X **IRTF** : Infrarouge à transformé de fourrier mi : masse initiale **mf** : masse finale SAA : spectrométrie d'absorption atomique Mpa: méga pascal **Pm** : perte en masse RL : retrait linéaire MEB : Microscopie Electronique à Balayage **PDF**: Powder Diffraction Files **ICDD**: International Center for Diffraction Data

Introduction générale

La recherche de nouveaux liants plus économiques, peu énergivores et moins polluants tels que les matériaux géopolymères a été privilégiée par les impératifs de la préservation de l'environnement et dans le cadre du développement durable. Ces liants résultent de l'activation d'une source aluminosilicate par une solution alcaline. Ils sont caractérisés par leur facilité de mise en oeuvre, leurs propriétés d'usages satisfaisantes et la variété des domaines d'application tels que le génie civil, l'aéronautique, le traitement des déchets...[1]

Le développement des matériaux géopolymères a permis un regain d'intérêt pour la chimie des silicates qui a été un peu marginalisée avec l'abondance des produits pétroliers. Avec la hausse du prix du pétrole, les silicates alcalins ont regagné le marché. Ils sont utilisés dans certaines colles, peintures, mastics, détergents, dans l'industrie du bâtiment, de la verrerie, de la céramique... En plus de leur intérêt industriel, les silicates forment la majeure partie de l'écorce terrestre et participent à l'écosystème. L'étude de la chimie et de la structure des silicates présente donc un intérêt afin d'appréhender la compréhension des mécanismes de géopolymérisation [2,3].

D'autre part, les minéraux argileux sont également utilisés comme précurseurs pour la synthèse des géopolymères. Parmi ces minéraux, les argiles kaolinitiques crues ou traitées thermiquement (métakaolins) ont été largement utilisées en raison de leur pureté et leur réactivité élevées. L'utilisation d'autres argiles semble être, d'une part, un enjeu économique profitable vu la réduction des coûts des matières premières et d'autre part, un enjeu environnemental qui permet la préservation des ressources naturelles [4].

La littérature existante concernant ces matériaux est concentrée sur la versatilité des sources aluminosilicates qui peuvent être utilisées (métakaolin, cendre volante, laitier de haut fourneau...) et les propriétés d'usage des matériaux résultants. En effet, il est indispensable de contrôler la formation, la structure et les propriétés d'usage afin de les adapter aux applications visées. Ceci permettra le développement et l'industrialisation des matériaux géopolymères [5].

L'accumulation de particules sédimentaires au fond et sur les bords de cours d'eaux et de voies de navigation ainsi que dans les ports maritimes conduit à les encombrer et les obstruer. Pour les cours d'eau navigables, cela ralentit l'écoulement et empêche les activités de transport qui s'y pratiquent. Pour les cours d'eau non navigables, cette accumulation augmente le risque de crues. Afin de maintenir et de restituer ces accès, il est nécessaire de draguer ou de curer régulièrement. L'immersion en mer est la solution traditionnelle pour la gestion des sédiments marins non pollués. Toutefois, à cause des courants d'eau, une partie des matériaux évacués est redistribuée dans le milieu aquatique; celle-ci soulève des préoccupations environnementales majeures. En fonction des caractéristiques des sédiments, la valorisation peut intéresser plusieurs domaines tels que le génie des procédés par formation des géopolymères, dans le génie civil comme des liants...Ces filières de valorisation ont pour principaux avantages de limiter les volumes mis en dépôt et de faire baisser les coûts de l'opération de dragage [6].

Le but de ce travail est la valorisation du sédiment de dragage (déchet) prélevé du port de bejaia (Algérie) dans le domaine de géopolymère afin de caractérisé et analyse les matériaux qui en découlent. Le manuscrit est partagé en quatre chapitres :

- Les deux premiers chapitres sont consacrés pour une étude théorique et bibliographique : le premier chapitre présente des généralités sur les sédiments de dragage tel que leurs origines, composition, caractéristique et les techniques envisagé. Le deuxième chapitre présente des généralités sur les géopolymères et les matières premières nécessaire a la leurs formulation, leurs structures et les différentes domaines d'utilisation.
- Les deux derniers chapitres présentent la partie expérimentale: le troisième chapitre présent les différentes techniques, matériels et méthodes envisagé le dernier chapitre vise les résultats et leurs discisions des analyses et les tests désiré.

Chapitre I :

Généralités sur les sédiments de dragage

Chapitre I : Généralités sur les sédiments de dragage

I.1.Définition des sédiments de dragage

Selon le dictionnaire de géologie, les sédiments sont définis comme un ensemble constitué par la réunion de particules plus ou moins grosses ou de matières précipitées ayant, séparément, subi un certain transport. Les particules de sédimentation peuvent provenir de l'érosion des roches, des sols ou résulter d'une précipitation chimique (précipitation des sels comme les chlorures, les sulfates) et biochimique (accumulation de squelettes d'organismes vivants, des coquilles). Les sédiments transportés dans l'eau jouent un rôle important dans le transport et le devenir des polluants. En effet, les substances toxiques peuvent se fixer aux particules de sédiments ou être absorbées par celles-ci, puis transportées et déposées dans un autre milieu. L'accumulation de sédiments dans des cours d'eau ou des lacs peut faire diminuer la profondeur de l'eau, ce qui rend la navigation difficile voire même impossible. Il se peut qu'il faille draguer une partie des sédiments pour assurer l'accès à un cours d'eau ou un port, ce qui peut libérer des contaminants dans l'environnement. C'est pourquoi, le prélèvement des sédiments pose un problème majeur pour les responsables des ports et des voies navigables [2].

I.2.Définition de dragage

On appelle dragage l'opération qui consiste à extraire les matériaux situés sur le fond d'un plan d'eau. L'objectif peut être de réaliser des travaux de génie portuaire (creusement de bassins ou de chenaux), d'entretenir les chenaux fluviaux ou maritimes empruntés par les navires lorsqu'ils ont été comblés par les sédiments, d'effectuer des opérations de remblaiement pour reconstituer les plages ou gagner des terres sur la mer ou d'extraire des granulats marins pour répondre aux besoins du secteur de la construction[2].

I.3.Origine, élaboration, stockage

I.3.1.Origine

L'appellation « sédiments de dragage » correspond aux boues formées par sédimentation dans les cours d'eau, les plans d'eau, les canaux, les barrages et les ports fluviaux ou maritimes. L'opération de dragage qui consiste à retirer une partie de ces sédiments, est souvent nécessaire afin de rétablir un tirant d'eau pour la navigation ou pour prévenir les risques d'inondation. Les sédiments de dragage sont un mélange de sables, de limons et d'argiles (hors déchets anthropiques, tels que des pneus, bouteilles, carcasses de voitures/vélos, ... et par opposition aux graves et cailloux extraits des lits de rivières comme matériaux, dans le cadre du code minier).

On distingue les sédiments marins, extraits des ports et des estuaires, des sédiments continentaux, extraits des cours d'eau, canaux, plans d'eau, retenues d'eau et zones portuaires fluviales.

Entre 1990 et 2000, les motivations de dragage des sédiments continentaux ont été : le maintien de la navigation (51% des 1483 opérations de dragage et 43% du volume de sédiments dragués), la lutte contre les inondations (23% des opérations et 32% du volume), le maintien de la bonne qualité environnementale des sites (18% des opérations et 12% du volume), l'exploitation (7% des opérations et 10% du volume) et le tourisme (1% des opérations et 3% du volume) [3].

I.3.2. Élaboration

a) Sédiments marins

La répartition de l'utilisation des techniques de dragage des sédiments marins est présentée dans le tableau ci-dessus (Le Guyader et Colin, 2012). Elle a été étudiée pour les sept Grands Ports Maritimes (GPM de Dunkerque, Le Havre, Rouen, Nantes-Saint-Nazaire, la Rochelle, Bordeaux, Marseille) et pour les autres ports français [3].

Tableau I.1 Répartition des pratiques de dragage pour les sédiments marins, d'aprèsl'Enquête Dragage de 2009 du CETMEF [3].

Ports	Pour les 7 Grands Ports	Pour les autres ports
Dragage	Maritimes Français (2009)	(2009)
Dragage hydraulique	77.5%	78.1%
Dragage mécanique	0%	18.4%
Dragage mixte (hydraulique+mécanique)	17.6%	1.6%
Dragage par injection d'eau	4.9% ^a	0%
Rotodévasage	-	1.7% ^b

^a : utilisé uniquement dans le Grand Port Maritime Nantes-Saint-Nazaire.

^b : utilisé dans le département de Charente-Maritime.

b) Sédiments continentaux

Pour les sédiments de dragage continentaux, les différents modes de dragage sont :

- Le dragage en eau, qui consiste en la remise en suspension des sédiments. Sous l'influence du courant naturel ou d'un courant artificiel entretenu, les sédiments sont éparpillés ou transférés vers une zone définie.
- Le dragage mécanique (figure I.1) qui s'effectue par l'action mécanique d'un outil (benne, godet, pelle ...) directement sur les matériaux à draguer.
- Le dragage hydraulique qui utilise des pompes centrifuges, aspirant à travers un tube d'élinde (bras mécanique), muni d'un embout (bec d'élinde), un mélange eausédiments. Ces pompes aspirent et refoulent les sédiments sous forme de boues liquides dont la teneur en eau varie autour de 85%.
- Le dragage pneumatique, qui fonctionne selon le même principe qu'avec les dragues hydrauliques, mais avec une aspiration générée par des pompes à air comprimé [7].

Le choix de la technique d'extraction est fonction des contraintes liées à l'ensemble des opérations de dragage. Le mode de dragage conditionne fortement le mode de traitement.



Figure I.1 Drague mécanique à pelle et chaland «Combattant » associé [7].

Entre 1990 et 2000, les sédiments continentaux ont été dragués par drague mécanique (57% des 1483 opérations de dragage, 41% des 31 000 000 m^3 des sédiments dragués), drague à l'américaine (23% des opérations et 34% du volume des sédiments) et drague hydraulique (6% des opérations et 17% du volume) [3].

I.3.3.Stockage

a) Sédiments marins

La grande majorité des sédiments marins sont immergés au large des côtes. Le dépôt à terre ou en mer (chambres de dépôt localisées au sein des ports) est pratiqué pour les sédiments contaminés [8].

b) Sédiments continentaux

Historiquement, les sédiments continentaux prélevés dans les différentes voies d'eau étaient déposés sous forme de régalage le long des berges ou par épandage sur des parcelles agricoles. Aujourd'hui ces pratiques deviennent plus rares en raison de la densité de plus en plus importante de zones urbaines près des voies d'eau, mais surtout en raison des

connaissances sur la qualité des sédiments et la prise en compte de l'environnement [8].

I.4. Caractéristiques géotechnique et mécanique

Des sédiments marins issus de dragages d'entretien, dragages curatifs et de dragages résultant de l'exploitation des granulats en mer ont fait l'objet d'une caractérisation géotechnique de base. Elle a porté sur la nature granulométrique (dimensions et nature des grains), sur les teneurs en eau initiales, sur les teneurs en matières organiques, carbonates de calcium et en argiles). Cette caractérisation géotechnique de base fournis les paramètres déterminants à l'entrée des filières de valorisation «matériau». Le scénario de valorisation des sédiments solidifiés/stabilisés en sous couche routière a été retenu avec suivi des indicateurs de résistance en compression et en traction directe. Selon les caractéristiques des sédiments marins, divers liants et ajouts avec des proportions variables ont été testés en vue d'améliorer les propriétés mécaniques des sédiments.

Dans le cadre de la valorisation de sédiments en technique routière, le module d'élasticité et la force de compression diamétrale ont été déterminés pour les sédiments prélevés après une expérimentation [9].

1.5. Matériel utilisé

Les travaux de dragage sont réalisés par des navires et engins spécialisés dont les caractéristiques dépendent de la nature des travaux et de l'environnement dans lequel ils doivent être effectués : drags hydrauliques ou dragues mécaniques, navires capables de manœuvrer ou simples pontons. Les matériaux extraits sont stockés à bord pour être transportés plus loin, placés dans des barges attenantes ou évacués par des canalisations. Selon ses caractéristiques, la drague effectue son travail en étant statique ou en mouvement [7].

Les dragues hydrauliques sont généralement équipées d'une élinde, sorte d'aspirateur situé au bout d'un long tube, qui remonte les sédiments stockés à bord.

- La drague à élinde traînante : principalement utilisée pour les dragages portuaires d'entretien
l'extraction de granulats et le déplacement de grosses quantités de matériaux (création d'îles,
de quai, de digues, et qui procède par aspiration.

- La drague à disque désagrégateur : ou « drague à cutter », principalement utilisée pour les dragages dans des matériaux résistants (argiles, roches, graviers consolidés).

Les dragues mécaniques sont utilisées pour obtenir un dragage précis ou sont utilisés sur des bassins de dimension réduite.

Ce sont principalement :

-La drague à godets.

-La drague à pelle.

-La drague à pelle rétro-excavatrice : pour les travaux de finition ou les travaux atypiques [8].

I.6.Les Technique de dragage

Cette section présente trois techniques traditionnelles de dragage (mécanique, hydraulique et pneumatique) en identifiant leurs caractéristiques et le type de risque qu'ils sont susceptibles de générer [10].

I.6.1.Le dragage mécanique

Ce dragage, effectué à partir d'engins à godets qui opèrent soit depuis les berges (pelle mécanique) soit depuis la surface (pelle sur pontons, dragues à godets...), est employé dans la majorité des cas pour l'extraction de sédiments pollués.

Le dragage mécanique peut engendrer, dans certains cas, une grande remobilisation des sédiments en place. Si tout ou partie de ces sédiments est polluée, les polluants peuvent se trouver à nouveau en suspension. Le coût des opérations varie de 10 à 15 euro/m³ de sédiments. Pour le dragage des cours d'eau et des ports fluviaux, différents types d'engins sont utilisés :

a) Les pelles hydrauliques

Les pelles hydrauliques sont utilisées pour le dragage de cours d'eau de faible largeur (inférieure à 15 m). Leur grande maniabilité leur permet de manœuvrer entre les arbres.

b) Les pelles araignées

Ce sont des pelles qui peuvent être utilisées dans de nombreuses situations : travail à partir de la berge, du lit de la rivière, dans le cas de petites rivières ou encore de fossés. Ce genre d'engins ne permettent pas en général de travailler dans des zones marécageuses ou à fort envasement.

c) Les pelles à godet sur pontons

Ce sont des pelles hydrauliques montées sur des barges. Généralement légèrement plus puissantes que les pelles à godet classiques, elles permettent de travailler à 20 m de distance ou de profondeur.

d) Les amphidredges

Cet appareil a été conçu pour travailler en rivière ou en zone marécageuse. Il possède une coque principale et plusieurs pattes mobiles munies de flotteurs (hydrauliques). Ces appareils sont amphibies, c'est-à-dire qu'ils peuvent effectuer sans difficultés des allées et venues de la berge à l'eau.

e) L'aquacat

L'aquacat est un appareil intermédiaire entre la pelle araignée et l'amphidredge. Il est constitué d'un flotteur principal et de trois pattes articulées. Cet engin est idéal pour les travaux et l'entretien de cours d'eau en agglomération ou pour ceux dont l'accès par la berge est impossible. Les faibles dimensions de cet appareil conduisent à ce qu'il soit souvent utilisé comme appareil d'appoint, à une pelle hydraulique, par exemple.

f) Les draglines

Ce sont les pelleteuses les plus couramment utilisées en France pour le dragage de cours d'eau de taille moyenne (jusqu'à 150 m de largeur). Pour pouvoir utiliser ce type de matériel, les berges du cours d'eau concerné doivent être déboisées. Ce genre d'engins nécessite beaucoup de place pour manoeuvrer (la flèche de l'engin pouvant atteindre 50 m). Elles nécessitent un sol stable sur lequel elles peuvent se déplacer.

g) Les dragues à pelle ou à cuillère

Elles sont utilisées dans des travaux de déroctage dans des roches tendres.

h) Les dragues à godets

Elles ne sont actuellement presque plus utilisées.

i) Les dragues rétro-caveuses

Elles sont utilisées pour les dragages le long des quais ou dans des zones peu accessibles.

j) Les dragues excavatrices sur ponton à chargement frontal

Elles conviennent bien pour le travail en zones protégées.

k) Les dragues à bennes traînantes

Ce type de matériel est principalement utilisé en Amérique du Nord.

l) Les dragues à benne preneuse

Ce type de drague est utilisé dans des dragages d'entretien sur tout type de matériaux et elle

est bien adaptée à des dragages dans des zones difficiles telles le long des quais.

La turbidité engendrée par ce mode de dragage est importante et il en résulte un encombrement important des fonds [10,9].

I.6.2.Le dragage hydraulique

Un des grands avantages de ce type de dragage est la faible remise en suspension des sédiments. Par contre, ce type de curage engendre de grands volumes de d'eau avec les sédiments extraits (un volume de sédiment pour trois volumes d'eau), il faut donc prévoir un ou plusieurs bassins de décantation en aval de l'extraction et un dispositif de rejet des eaux [11].

a) Dragues à désagrégateur à pression d'eau ou à désagrégateur rotatif

L'extraction des matériaux se fait par rotation du cutter ou par un jet d'eau sous pression. Dans les deux cas, les matériaux sont remis en suspension puis aspirés par une pompe située dans l'élinde juste derrière les têtes de désagrégation. Ces engins étant montés sur des barges ou sur châssis, leur rayon d'action est relativement important. Un des avantages de cette technique, outre la faible remise en suspension des sédiments, est que ces engins peuvent travailler sans contact avec les berges du cours d'eau. Par contre, un inconvénient est leur impossibilité à travailler dans des cours d'eau encombrés par la végétation (cette dernière pourrait colmater le désagrégateur ou la pompe).

b) Les dragues à désagrégateur horizontal

Ces dragues sont équipées de deux tarières montées sur l'extrémité d'un tube d'aspiration et destinées à s'attaquer aux sédiments. Ainsi, à chaque passage, le désagrégateur découpe les sédiments sur une largeur allant jusqu'à 2,70 m. Un bouclier est fixé au bout du désagrégateur, piégeant les matériaux remis en suspension et augmentant le rapport eau / éléments solides. Sur le bouclier peuvent être placées des dents permettant une meilleure progression dans des sédiments contenant des débris végétaux, qui doivent cependant rester en faible quantité. Ce type de drague est très efficace dans les cours d'eau à fond plat, mais devient inefficace dans des cours d'eau à fond hétérogène [12].

c) Les dragues à désagrégateur rotatif et horizontal

Sur ce type de drague sont regroupés deux désagrégateurs différents, ce qui a pour effet d'augmenter l'efficacité de chaque engin pris séparément. Le désagrégateur horizontal est généralement placé à l'avant de la barge. Il permet ainsi de soulever et d'égoutter les sédiments avant que ceux-ci ne soient ensuite aspirés par la pompe, Par contre, le désagrégateur rotatif est utilisé en appoint pour enlever des sédiments lourds ainsi que la végétation (si elle n'est pas trop importante).

d) Les pompes immergées

Le pompage des sédiments se fait à l'aide d'un agitateur rotatif. Ce type de dragage peut intervenir à des profondeurs allant jusqu'à 20 m. Ces pompes sont destinées à l'extraction de sables et graviers en rivières, au pompage de sédiments, au dragage d'appontement et de port. Ce matériel est le plus fréquemment utilisé à partir du bord des cours d'eau, par l'intermédiaire d'une grue. Si l'utilisation d'une barge est à envisager, il serait plus opportun d'utiliser une drague flottante. De plus, ce genre de matériel nécessite une source d'électricité importante à proximité de l'exploitation.

Une zone de décantation est à prévoir aussi dans ce type de dragage[13].

e) Les pompes flottantes

Ce genre de pompe est constitué d'un groupe moto-pompes monté sur un châssis tubulaire formant traîneau et muni de deux flotteurs gonflables. Le pompage s'effectue à l'aide d'une tête racleuse d'aspiration, munie d'un manche, et glissant sur la vase, la pompe suivant le travail en flottant. Les matériaux dragués sont refoulés à une distance de maximum 12 m. Pour pouvoir guider correctement la tête d'aspiration, le conducteur des travaux doit impérativement se trouver dans l'eau, à coté de la pompe. La vitesse de progression est donc relativement faible. Grâce à leur faible encombrement et à leur facilité de manipulation, ce type de pompage est idéal pour le nettoyage ou l'entretien de petits ruisseaux. Pour le dragage des ports maritimes et de deltas ou estuaires, le matériel d'aspiration diffère[14].

f) La drague aspiratrice refouleuse stationnaire

Ce type de drague est fixé sur des câbles, des chaînes ou des pieux, et aspire par papillonnage autour de sa zone de fixation. L'efficacité du dragage peut éventuellement être augmentée avec l'action complémentaire d'un désagrégateur, Les matériaux sont ensuite refoulés dans une conduite flottante ou des chalands.

g) La drague aspiratrice au point fixe

La drague est fixée dans ce cas par ses ancres et aspire par papillonnage autour de ces derniers. Ce matériel refoule ce qu'il prélève dans un puits, dans un chaland ou dans une conduite.

h) La drague aspiratrice en marche

Cet engin est le plus utilisé pour l'entretien de chenaux d'accès. Les unités les plus modernes sont équipées de deux élindes traînantes avec des pompes immergées et sont parfois munies de désagrégateurs. La capacité de stockage de ce genre d'engin se situe entre 500 et 10^4 m³ [15].

I.6.3.Le dragage pneumatique

Ce type de dragage est utilisé dans les ports maritimes essentiellement. Le procédé consiste à injecter de l'air comprimé dans les sédiments pour pouvoir ensuite aspirer le mélange eau et sédiments [15].

I.7. Composition et domaine de valorisation des sédiments de dragage

La composition des sédiments est variée. On discute ici de la constitution des éléments de nature minérale, de l'eau et des matières organiques ainsi que leurs influences sur les propriétés géotechniques du sédiment [16].

I.7.1. Eléments de nature minérale

Les éléments de nature minérale influencent essentiellement les caractéristiques physiques et mécaniques des sédiments. Ils sont classés en fonction de leur taille, on distingue ainsi : les argiles, les limons, les sables, les graviers et les cailloux.

Dénomination	Argile	Limon	Sable	Gravier	Cailloux
Diamètre (mm)	d < 0,002	0,002 <d 0,063<="" <="" th=""><th>0,063 <d 2<="" <="" th=""><th>2 <d 20<="" <="" th=""><th>d>20</th></d></th></d></th></d>	0,063 <d 2<="" <="" th=""><th>2 <d 20<="" <="" th=""><th>d>20</th></d></th></d>	2 <d 20<="" <="" th=""><th>d>20</th></d>	d>20

Tableau I.2 Classification granulométrique [16].

Les résultats de l'analyse granulométrique et la connaissance de la répartition des contaminants en fonction de la distribution granulométrique sont des indicateurs pour la décontamination. Par exemple, les travaux de recherche menant à la caractérisation des sédiments du port de Hambourg ont démontré que la fraction grossière de ces sédiments comportait une contamination pratiquement nulle alors que la fraction fine (argile et limon) contenait presque la totalité de la contamination. De même, les analyses réalisées sur des sédiments d'une zone portuaire de Montréal ont démontré qu'environ 70% des contaminants inorganiques présents étaient situés dans la portion fine (< 45 μ m). La figure ci-dessus montre que dans le cas de contaminants inorganiques, la décontamination dépend étroitement de la granulométrie du matériau.



Figure I.2 Degré de décontamination en fonction de la granulométrie du

Matériau [16].

L'origine de la composition minérale est diverse, on peut citer ci-dessous selon leur provenance :

 Les cailloux et les graviers sont des sédiments terrigènes, c'est-à-dire, issus de l'érosion des sols. Leur composition pétrographique dépend de la nature des terrains érodés.

- Les sables renferment essentiellement du quartz avec présence ou non de micas, voire de feldspaths. Ils comportent souvent des minéraux lourds dont la nature dépend des formations érodées. On trouve également des sables calcaires.
- Les particules les plus fines, limons, boues et vases, sont composées de minéraux argileux d'origine terrigène, et aussi des squelettes d'organismes d'origine endogène [16,15].

I.7.2. Eau dans les sédiments

La teneur en eau dans la vase est très variable (de l'ordre de 100% à 300%), elle dépend de la méthode de dragage, de la position de dépôt. Généralement, on peut distinguer l'eau libre, l'eau capillaire, l'eau colloïdale et l'eau pelliculaire.

- L'eau libre n'est pas liée à la matrice solide et peut donc circuler librement entre les particules. Elle s'élimine facilement par une simple décantation.
- L'eau capillaire est liée à la matrice solide par des forces de capillarité qui créent entre les grains des forces d'attraction. Elle s'élimine par des procédés mécaniques de séparation solide-liquide (filtration).
- L'eau colloïdale permet l'hydratation des colloïdes. De même que l'eau capillaire, elle peut être éliminée par des procédés mécaniques de séparation solide-liquide.
- L'eau absorbée et pelliculaire est liée à la surface des particules et constitue un film autour d'elles. Cette dernière n'est séparable de la matrice solide que par des moyens thermiques.
- L'eau de constitution entre dans les formules chimiques des substances pour former les substances hydratées. Comme l'eau pelliculaire, elle peut être éliminée uniquement par des moyens thermiques [17].

I.7.3. Matières organiques

L'origine des matières organiques est très diverse, il s'agit soit de débris végétaux, soit des micro-organismes, ou encore de colloïdes humiques. La composition de ces matières est généralement identique à un sédiment de cours d'eau et elle est constituée d'environ 60% de composés humiques. On peut considérer que la fraction organique comprend deux catégories :

- Les substances non humiques : ce sont des composés relativement simples et de structure connue appartenant à la chimie classique: agents pathogènes, acides organiques, acides aminés, protéines, glucides.
- Les substances humiques: constituent une famille de macromolécules organiques d'origine naturelle. Elles proviennent de l'évolution des matières organiques fraîches sous des processus chimiques et enzymatiques. Elles peuvent constituer entre 85 et 90% de la fraction organique totale du sol. Selon la solubilité en fonction du pH, on peut différencier trois fractions dans les substances humiques : Les acides humiques insolubles dans l'acide mais solubles en milieu alcalin. Les acides fulviques solubles dans les acides et les bases. Ils peuvent constituer jusqu'à 85 % du carbone organique total. L'humine insoluble dans les acides et les bases. Au niveau de la structure, il n'existe pas de séparation nette entre ces trois fractions, mais plutôt une transformation continue évoluant dans le sens suivant:

Acides fulviques — humines humines

Dans le corps des sédiments, les substances humiques se regroupent avec les particules minérales pour former des associations organo-minérales selon deux façons :

- soit par simple physisorption de la substance humique (liaisons hydrogènes), ce qui favorise l'agglomération des particules entre elles.
- soit par complexation mixte d'un même ion métallique entre le composé organique et la particule minérale (argile). Ce complexe est suffisamment stable pour dissocier l'ion métallique de la particule minérale. Cela entraîne une dissolution de la particule si l'ion métallique fait partie d'une structure assurant la cohésion de la particule minérale [15].

I.7.4. La valorisation des sédiments de dragage dans différents domaine .

La valorisation des sédiments devient une phase importante dans la méthodologie de gestion des ports. Cette phase doit permettre d'aider les ports à évacuer ces matériaux, tout en prenant en compte des critères économiques et environnementaux, fixés par les gestionnaires et les décideurs (Etat, région ...), parmis les domaines de valorisation des sédiments de dragage on site :

Remblaiement pour un aménagement ou le comblement d'anciennes carrières, ou de réseaux inutilisés.

En tant que composant de produits manufacturés, telles que les briques. Dans ce cas, la teneur en eau doit être basse afin de limiter les gonflements. On peut aussi les retrouver sous forme d'agrégats synthétiques après incinération à 1200°C, ou dans la composition de ciments par exemple. Ces derniers choix sont fonction de la proximité d'usine aux environs des zones de dragage. D'autres solutions concernent la fabrication de carreaux de verre, de laines de verre et autres composés à l'aide de torches à plasma.

En génie littoral, pour la remise en état de digues, par exemple ; méthode peu coûteuse qui demande l'emploi de matériaux non contaminés.

Le Génie Civil utilise une quantité de matériaux importante, en particulier en ce qui concerne les sables et graviers. L'industrie routière, quant à elle, grande consommatrice de matériaux, a recours à une fraction granulométrique plus large : comme les limons en remblai ou couche de forme, et au-dessus de la couche de forme, la mise en place de graves/sables, traités ou non traités[21].

D'autres voies de valorisations, comme le coulis de remblaiement de tranchées, sont en cours d'études, dans le cadre d'un programme plus vaste mené par les équipes de l'Ecole des Mines de Douai, l'Université d'Artois, et l'Université de Sherbrooke. Ces matériaux, faiblement dosés en ciment ne nécessitent pas de compactage ni de vibration, et peuvent être essorables ou non essorables.

Aussi possible d'utiliser les sédiments pour la réhabilitation de zones sensibles tels que les habitats aquatiques ou terrestres de la faune ou, de part leur faible perméabilité, dans la mise en place de barrières ou de couvertures étanches des centres de stockage de déchets. Les matériaux ne doivent pas être contaminés pour permettre ce type de solution [20].

I.8.Polluants dans les sédiments

Les activités anthropiques autour d'une rivière, comme les activités industrielles, les surfaces agricoles, les zones de baignade et de pêche engendrent des nuisances et des pollutions par des composés de nature organique (HAP, PCB, TBT,...) et inorganique (métaux) qui vont s'accumuler dans les sédiments [16].

I.8.1.Métaux lourds

Les métaux peuvent provenir en partie de l'altération de la roche mère du sous-sol. Cependant la plupart du temps leur origine est liée à l'activité humaine : stockage de déchets industriels et urbains, pratiques agricoles, pollution due aux retombées atmosphériques par l'utilisation de combustibles fossiles, d'essences au plomb, de poussières des industries métallurgiques, d'incinération des ordures ménagères. Les sources détaillées de la pollution par des métaux lourds sont synthétisées dans le tableau suivant :

Tableau I.3 Source de pollutions par les métaux lourds [16].

Métaux	Iux Sources de polluants		
Cadmium	Engrais phosphatés; industries de traitement de surface des		
	métaux; industrie de stabilisation des matières plastiques;		
	fabrication des accumulateurs et des radiateurs automobiles;		
	fabrication de colorants.		
Cuivre	Fils électriques; radiateurs automobiles; appareils de chauffage;		
	traitements de surface.		
Zinc	Produits pharmaceutiques ou domestiques; conduites d'eau; peintures;		
	piles; galvanisation; traitements de surface.		
Nickel	Fabrication d'aciers et d'alliages spéciaux; recouvrement de		
	surface par électrolyse; hydrogénation des huiles et		
	substancesorganiques; fabrication de peintures; de laque et de produits		
	cosmétiques.		
Mercure	La fabrication et l'usage de catalyseurs; de fongicides; de		
	pigments et composés mercuriels; les piles au mercure; la		
	fabrication de chlore par électrolyse sur cathode de mercure; le		
	traitement des minerais non ferreux; l'incinération de déchets et la		
	combustion du charbon.		
Chrome	L'extraction de la chromite, minerai de fer et de chrome; la métallurgie		
	; la technologie des matériaux réfractaires et l'industrie de		
	traitement de surface.		
Plomb	La fabrication de batteries; peintures; additifs pour l'essence;		
	industries pharmaceutiques et sidérurgiques; ateliers photographiques;		
	télévisions.		
Sélénium	Fabrication de peintures et colorants; verre; semi-conducteurs;		
	insecticides; alliages.		
Arsenic	L'extraction, le transport et le traitement métallurgique ; les rejets		
	urbains; la combustion du charbon; production de trioxyde		1.7
	d'arsenic pour les pesticides en agriculture et les traitements des bois.		1)

La plupart des métaux sont indispensables au métabolisme. Une fois, un seuil de tolérance dépassé, les métaux sont considérés comme toxiques. Ils sont alors incompatibles avec les phénomènes vitaux et certains d'entre eux ont des propriétés cancérigènes et mutagènes . Parmi eux, le mercure (Hg), le plomb (Pb), l'arsenic (As) et le cadmium (Cd) sont les plus toxiques sur la santé humaine. Par exemple : le mercure a un effet négatif sur les reins, le système nerveux et il est un agent tératogène. Le plomb retarde le développement de l'intelligence chez l'enfant par altération probable de la neurotransmission glutamatergique, impliquée dans la mémorisation et l'apprentissage. L'arsenic peut engendrer l'apparition de taches de pigments sur la peau, ainsi que le cancer de la peau, des poumons, de la vessie ou des reins. Le cadmium métallique et ses composés sont classés cancérogènes chez l'homme (selon le Centre international de recherche sur le cancer) [8].

I.8.2. Micropolluants organiques

Ce sont les produits actifs organiques susceptibles d'avoir une action toxique à des concentrations infimes. Ils représentent le troisième grand groupe de contaminants (les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les poly-chloro-biphényls (PCB), les tributyl-étain (TBT). Les HAP ont une structure chimique comportant plusieurs noyaux. Ils constituent une large classe de contaminants en fonction du nombre de noyaux aromatiques dans leur particule. Ils ont une faible solubilité dans l'eau, mais une forte affinité pour les solvants organiques et une adsorption élevée sur les matières en suspension et sur les colloïdes. En raison de ces propriétés, les HAP présentent une forte affinité pour se concentrer dans les sédiments et les organismes vivants. Les PCB désignent un ensemble de composés organochlorés ayant pour formule chimique $C_{10}H(_{10-n})Cl_n$. Ils constituent 209 congénères (CB) qui se différencient par le nombre d'atomes de chlore fixé sur la molécule. Il y a presque 20 ans, les PCB ont été retirés du marché. Toutefois, sur les 120 millions de tonnes de PCB produits dans le monde, environ 40 millions de tonnes se trouvent dispersés dans l'environnement. Le milieu aquatique, par son rôle de réceptacle, est un compartiment privilégié d'accumulation des PCB (environ la moitié des PCB présents dans l'environnement). Les TBT font partie de la famille des composés organostanniques ou étain organique (MBT, DBT, TBT). Ils sont très toxiques pour les mollusques à des concentrations extrêmement faibles. Pour des teneurs voisines du ng/l, on observe des modifications significatives de la sexualité des gastéropodes. Sur le Tableau ci-dessus, l'agence de l'eau Artois Picardie en collaboration avec le Pôle de Compétence des sites et sols pollués ont cité certaines sources principales de micropolluants organiques :

Micropolluants	Sources				
НАР	Biosynthèse par des organismes vivants; Pyrolyse des matières organiques à haute température; Usines de production d'Aluminium; Raffineries de pétrole; Rejets urbains; Utilisation des carburants fossiles (charbon, pétrole)				
PCB Pertes lors de remplissage et retraitement de systèmes clos(transformateurs, condensateurs); Activités liées àla ré des matériaux ferreux; Rejets urbains et déchargesde 1 usagé (additifs dans les peintures, les encres et les apprêts aux revêtements muraux).					
TBT	Matière active des peintures antisalissures de bateau				

Tableau I.4 Origine des micropolluants dans les sédiments [8].

I.8.3. Eléments nutritifs

Il s'agit essentiellement du phosphore et des composés azotés comme l'ammoniaque qui constitue un véritable engrais pour les plantes aquatiques. Un certain nombre de sources naturelles et anthropiques contribuent aux apports de nutriment. Il s'agit notamment des apports d'eau usée, de l'agriculture, ainsi que des émissions dues au brûlage des combustibles et aux véhicules automobiles par exemple [17].

I.9. Réglementation vis-à-vis de la gestion des sédiments

Il est évident que les sédiments contenant des matières polluantes doivent subir une transformation ou un traitement, mais à partir de quels seuils limites et dans quelles conditions?

I.9.1.Sédiments fluviaux

Actuellement, le texte juridique avec lequel il est possible de caractériser la dangerosité des sédiments qui définit un seuil limite en éléments traces et en composés, traces organiques dans les boues de station d'épuration et dans les sols qui réceptionnent ces boues. Néanmoins,

cette norme ne restreint l'utilisation de ces produits que dans l'épandage sur les terres agricoles [22].

	Valeurs limites	Flux maximal	Valeurs limites
	dans		
Eléments	les boues (mg/kg	apporté par les	dans les sols
		boues	
	MS)	en 10 ans (g/m ²)	(mg/kg MS)
Cadmium	< 10	< 0,015	< 2
Chrome	< 1000	< 1,5	< 150
Cuivre	< 1000	< 1,5	< 100
Mercure	< 10	< 0,015	< 1
Nickel	< 200	< 0,3	< 50
Plomb	< 800	< 1,5	< 100
Zinc	< 3000	< 4,5	< 300
Chrome + cuivre	< 4000	< 6	/
+nickel +zinc			
PCB*	< 0,8	< 1,2	/
Fluoranthène	< 5	< 7,5	/
Benzo	< 2,5	< 4	/
fluoranthène			
Benzo pyrène	<2	< 3	/

Tableau I.5 Teneurs limites en éléments traces dans les boues et dans les sols [21].

En absence de valeurs guides, des acteurs de gestion des curages/dragages ont été amenés à développer leurs propres valeurs guides. On cite ici des consignes de caractérisation des sédiments fluviaux des Voies Navigables de France (VNF). Selon lesquelles, trois catégories de sédiments ont été établies :

- Catégorie 1 : La valorisation des produits de dragage est recommandée, elle peut être faite sur des terres agricoles alimentaires ; il n'existe aucune restriction dans le devenir de ces produits.
- Catégorie 2 : Il est possible de valoriser ou de stocker les produits de dragage de cette catégorie, seul le régalage sur des terres agricoles est à proscrire.
- Catégorie 3 : La valorisation ou le stockage des produits nécessite la mise en place d'une étude de faisabilité relative à la destination du produit de dragage.

Tableau I.6 Seuils indicatifs de VNF sur les éléments traces et l'indice hydrocarbure (mg/kgsèche) [21].

Eléments	Catégorie 1	Catégorie 2	Catégorie 3
Arsenic	< 20	de 20 à 45	> 45
Cadmium	< 2	de 2 à 6,4	> 6,4
Chrome	< 150	de 150 à 250	> 250
Cuivre	< 100	de 100 à 300	> 300
Mercure	< 1	de 1 à 3	> 3
Nickel	< 50	de 50 à 150	> 150
Plomb	< 100	d100 à 367,5	> 367,5
Zinc	< 300	d300 à 500	> 500
Indice hyd. CH ₂	< 100	d100 à 2500	> 2500

Chapitre II :

Généralités sur les géopolymères

Chapitre II : Généralités sur les géopolymères

Avec la prise de conscience de la menace liée aux émissions de CO_2 au début des années 90, plusieurs recherches évoluent vers le développement de nouveaux matériaux plus économiques et plus écologiques. Les géopolymères apparaissent comme une alternative prometteuse aux matériaux traditionnels de par, leur stabilité hydrothermale et résistance aux milieux acides et/ou réducteurs. Les aluminosilicates alcalins communément appelés géopolymères par Davidovits, sont des "gels" de silicoaluminates amorphes, très denses obtenus par attaque d'une solution alcaline de silicate sur un minerai contenant de l'alumine et éventuellement de la silice [1].

II.1.Définition et Historique

Le terme « Géopolymère », désigne des polymères minéraux synthétiques à structure tridimensionnelle de la famille des aluminosilicates, cette expression a été introduite pour la première fois, en 1979 par Joseph Davidovits.

Les géopolymères sont une classe de matériaux aluminosilicates semi-cristallins, généralement synthétisés à la température ambiante ou légèrement élevée par une réaction chimique entre une poudre d'aluminosilicate amorphe et une solution alcaline très concentrée. En effet, suite aux multiples incendies catastrophiques survenus en France dans la période allant de 1970 à 1973 et dont la gravité est attribuée pour la plupart aux matériaux de décoration de type polyester utilisés, il est devenu impératif de produire sur le marché de nouveaux matériaux plastiques qui résistent au feu, des matériaux ininflammables et incombustibles. C'est dans ce contexte que « Davidovits » décide d'orienter ses travaux vers la conception de nouveaux matériaux. Dans cette quête, il remarque une similarité dans les conditions de synthèse de certains matériaux plastiques organiques d'une part, et de minéraux feldspathoïdes et zéolites résistants au feu d'autre part. Ces deux types de synthèse se déroulent en milieu alcalin concentré, à la pression atmosphérique et à une température inférieure à 150° C.

Enfin, la revue de la littérature montre qu'à cette période, l'exploitation de la géochimie de ces minéraux pour l'élaboration de liants et des polymères minéraux n'est pas encore assez investiguée. Ceci a conduit à l'élaboration, dans la période allant de 1973 à 1976, aux premiers géopolymères et leur application dans le domaine des matériaux de construction. Ce sont des panneaux géopolymères agglomérés résistants au feu, sorte de matériau composite
constitué d'une matrice de copeaux de bois recouverte par un géopolymère. Ce géopolymère était synthétisé à partir d'un mélange de kaolinite, de quartz et d'une solution d'hydroxyde de sodium, à une température variant de 130 à 200° C.

La stabilité thermique des géopolymères a amené l'équipe de recherche de « Davidovits » à orienter ses travaux dans le domaine de l'aéronautique et de la transformation des thermoplastiques. Par souci d'innovations, les recherches s'orientent vers l'élaboration d'une nouvelle gamme de ciment. En 1983 ceci a abouti à l'élaboration d'un ciment possédant des propriétés mécaniques intéressantes et résistant aux acides. Ce ciment présente notamment une résistance à la compression de 20 MPa, quatre heures après un maintien à 20° C.

Les propriétés intéressantes des géopolymères ont dès lors suscité de nombreux travaux scientifiques pour leur potentielle application industrielle. Ces matériaux sont actuellement considérés comme des alternatifs aux matériaux traditionnels (plastiques, céramiques, ciment portland) et des efforts croissants de recherche sont entrepris à travers le monde pour leur possible utilisation dans divers domaines [4].

II.2. Terminologie et chimie des géopolymères

Les géopolymères résultent d'une réaction chimique entre les matériaux aluminosilicates et les solutions alcalines concentrées; encore appelées solutions activantes. Le nom chimique utilisé pour désigner les géopolymères est poly(sialate). Sialate est une abréviation de silicon-oxo-aluminate et le réseau sialate est constitué des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 liés alternativement par la mise en commun de tous les atomes d'oxygène [5].



Figure II.1 Structure de base du réseau sialate (tétraèdres SiO₄ et AlO₄) [5].

les poly(sialates) ont pour formule empirique: $Mp[(SiO_2)zAIO_2] p.wH_2O$ où M désigne un cation, P est le degré de polycondensation, z valant 1, 2 ou 3 et w décrivant l'hydratation du composé. Les poly(sialates) sont décrits comme étant des chaînes et des anneaux de polymères avec des cations Si⁴⁺ et Al³⁺ en coordination, avec des anions O²⁻. La figure ci-dessus présente la structure de ces polymères [5].



Figure II.2 Structure des poly(sialates) [5].

La structure sialate comporte une charge négative qui est compensée par un cation, tels que : Na⁺, K⁺, Li⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, NH⁴⁺ ou H₃O⁺, Les poly(sialates) n'autorisent pas la formation des liaisons Al-O-Al. Bien qu'elles soient thermodynamiquement défavorables, elles ne sont pas impossibles. Quelque temps après que « Davidovits » ait utilisé la nomenclature poly(sialates) pour décrire la structure des géopolymères, de nombreuses études sur les zéolites et les minéraux aluminosilicates ont été menées. Une nouvelle notation a été introduite par « Engelhardt », pour décrire les squelettes des aluminosilicates alcalins , la notation Qⁿ(mAl), où n est le nombre de coordination de l'atome central de silicium (Si) avec des atomes de Si ou d'aluminium (Al) comme seconds voisins, m étant le nombre de Al second voisin, avec 0 = m = n = 4, La figure ci-dessus présente la structure de base tridimensionnelle de la notation Qⁿ(mAl) où n est égal à 4, correspondant à la valeur observée dans la matrice géopolymère [6,35].



Figure II.3 Structure de base tridimensionnelle de la notation Qⁿ(mAl) [6].

Le mécanisme de la réaction de géopolymérisation n'est pas encore entièrement élucidé, les travaux sur le processus de cette réaction étant encore récents par rapport à la découverte des géopolymères. La majorité des mécanismes proposés dans un premier temps consistait en deux étapes, une dissolution du minéral d'aluminosilicate dans la solution alcaline activatrice, suivie d'une polycondensation conduisant à un gel amorphe. Des études plus récentes proposent un mécanisme de réaction selon trois étapes :

II.2.1.La déconstruction

Il s'agit de la dissolution de l'aluminosilicate dans la solution alcaline, c'est-à-dire la rupture des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al pour former des précurseurs réactifs $Si(OH)_4$ et $Al(OH)_4$ dans la solution [11].

II.2.2.La polymérisation

Les monomères $Si(OH)_4$ et $Al(OH)_4$ réagissent entre eux pour donner les oligomères $AlSi_2O_2(OH)_8$ d'aluminosilicates qui se condensent en un gel [11].

II.2.3.La stabilisation

Le gel formé subit probablement une réorganisation pour donner un grand réseau [11].

II.3.Structure des géopolymères

La majorité des géopolymères synthétisés à partir des diverses sources de matières premières, sont des mélanges de particules cristallines et/ou semicristallines d'aluminosilicates avec un gel amorphe d'aluminosilicate. Selon Davidovits, les géopolymères ont une structure macromoléculaire semblable à celle des zéolites mais sans un ordre régulier sur une grande distance [34].

En se référant au modèle poly(sialate) proposé par Davidovits, le rapport atomique Si/Al influence la structure des géopolymères. Un ratio faible de Si/Al (1, 2, 3) confère un réseau 3D qui est très rigide. L'augmentation du rapport Si/Al fournit un caractère polymérique au matériau, La figure ci-dessus présente la structure proposée par Davidovits pour le géopolymère K-Poly(sialate-siloxo). Dans cet édifice, les tétraèdres SiO₄ et AlO₄ s'enchaînent

de façon aléatoire en offrant une structure désordonnée qui possède des cavités occupées par des cations alcalins [5,11].



 $Q^{4}(1Al) / Q^{4}(3Al) / Q^{4}(2Al)$

Figure II.4 Structure proposée pour le géopolymère K-Poly(sialate-siloxo) [11].

II.4. Chimie des géopolymères

La méthode utilisée pour la synthèse des géopolymères est le procédé sol-gel qui permet de former par polymérisation aux températures proches de l'ambiante un réseau d'oxyde, Elle est une méthode de synthèse des matériaux à partir de précurseurs moléculaires 13 en solution aqueuse.

Le principe de ce procédé repose sur la condensation et l'hydroxylation de précurseurs moléculaires. L'idée de base consiste à gélifier une solution, l'on obtient ainsi des espèces de plus en plus condensées qui forment un gel, ce gel qui peut être rigide (gel de silice) ou élastique, crée progressivement un réseau tridimensionnel d'oxyde par un traitement thermique . Cette technique a été largement utilisée, d'abord pour fabriquer des combustibles nucléaires dans les années 60 puis pour élaborer des catalyseurs, des verres ordinaires, des céramiques, des dépôts en couche mince, des fibres, etc.

Cette méthode de synthèse a été utilisée pour les avantages qu'elle a pu offrir par rapport à la méthode traditionnelle, car elle permet d'obtenir des matériaux à de plus basses températures [37].

Chapitre II : Généralités sur les géopolymères

La viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes des plus variées, couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs, matériaux obtenus avec une grande pureté et une meilleure homogénéité. Ce procédé, connu pour la synthèse des gels de silice et des verres comprend les étapes suivantes :

- l'hydrolyse et la condensation des espèces silicatées.

- le vieillissement du gel.

- le traitement post-gélation.

Le processus de formation des géopolymères proposé respectivement par « Davidovits », (1994) puis « Xu et van Deventer » (2000) peut être résumé selon trois principales étapes : la dissolution/ hydrolyse ; le transport, l'orientation ou encore la condensation des ions précurseurs en monomères (la diffusion, la polymérisation, la formation du gel) et la polymérisation/polycondensation des monomères en structure polymérique. La cinétique de chaque étape dépend du type d'aluminosilicate, du type de solution alcaline, de la concentration en silicate, en alcali et de la quantité d'eau utilisée lors de la préparation de la liqueur liante [12].

Ces trois étapes peuvent être décrites ainsi qu'il suit :

II.4.1.La dissolution du matériau aluminosilicate par action des ions hydroxyle

La géopolymèrisation commence avec hydratation du matériau aluminosilicate. S'ensuit la phase de dissolution, c'est-à-dire la rupture des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al pour former des précurseurs réactifs $[SiO(OH)_3]^-$ et $[Al(OH)_4]^-$ dans la solution [13].

II.4.2.Le transport, l'orientation ou encore la condensation des ions précurseurs en monomères

Les précurseurs aluminosilicatés dans la solution alcaline sont mobiles et se comportent de manière thermodynamiquement stable, avant d'être gélifiés. La condensation se produit entre les ions aluminates et les espèces silicatées formées et dépend de la concentration du silicium dans le milieu. Si le mélange est fait avec un rapport faible de Si /Al = 1, la condensation se produit entre l'ion aluminate et les espèces silicatées ; on obtient un polymère appelé poly(sialate) ; pour un rapport Si/Al >1, les espèces silicatées formées par réaction avec la silice ont tendance à former les oligomères silicatés et ces derniers se condensent à leur tour avec l'ion aluminate pour former un réseau 3D rigide de poly(sialate-siloxo) ou poly(sialatedisiloxo) [13].

II.4.3.La polymérisation /polycondensation des monomères en structure polymérique

Lors de la réaction de polycondensation, les oligomères formés se condensent pour donner un réseau tridimensionnelle (3D) de poly(sialate-siloxo) et poly(sialate-disiloxo). Lorsque la concentration en précurseur devient supérieure à la concentration de saturation, la polymérisation des Al³⁺ et Si⁴⁺ est immédiate [13].



Figure II.5 les étapes essentielles de géopolymèrisation [13].

II.5. Matières premières utilisées pour élaborer les géopolymères

Les matières premières utilisées pour synthétiser les géopolymères sont de deux types : les matériaux aluminosilicates et les solutions alcalines [14].

II.5.1.Matériaux aluminosilicates

La kaolinite et la métakaolinite ont été les premières à être utilisées comme sources d'aluminosilicate pour la synthèse des géopolymères. Les travaux ont montré qu'en plus de la kaolinite ou de la métakaolinite, un grand nombre de matériaux naturels aluminosilicates peuvent être potentiellement utilisés pour la synthèse des géopolymères. Nous pouvons citer entre autres : la stilbite, la sodalite, l'augite, l'andalusite, l'illite, et l'anorthite. En plus de ces minéraux naturels, de nombreux autres matériaux riches à la fois en oxydes de silice (SiO₂) et en alumine (Al₂O₃) peuvent être utilisés : les cendres volantes, les scories volcaniques, les laitiers des hauts fourneaux, les pouzzolanes et les cendres des cosses du riz. Notons qu'il reste impossible de prédire quantitativement si un matériau aluminosilicate est indiqué pour la géopolymérisation [14].

II.5.2.Solutions alcalines

Les solutions alcalines (solution activatrice) utilisées pour la synthèse des géopolymeres, sont des mélanges d'hydroxydes alcalins (NaOH ou KOH) avec le silicate de sodium ou de potassium (Na₂SiO₃, K₂SiO₃). Des travaux ont montré que la réaction de géopolymérisation est plus rapide lorsque la solution alcaline contient le silicate de sodium ou de potassium comparé à celle ne contenant que l'hydroxyde alcalin, De même l'utilisation d'une solution d'hydroxyde de sodium par rapport à celle d'hydroxyde de potassium favorise la géopolymérisation et améliore la résistance à la compression des géopolymères [18].

II.6. Propriétés des géopolymères

La synthèse des géopolymères à partir de diverses sources de matières premières aluminosilicates offre la possibilité d'obtenir des matériaux possédant des propriétés physiques et/ou chimiques variables.

En effet la réaction de géopolymérisation a lieu à une température inférieure à 100 °C. En fonction des conditions de synthèse, les produits obtenus peuvent acquérir 70% de leurs propriétés mécaniques finales durant les quatre premières heures, En particulier, certains ciments géopolymères présentent une résistance à la compression de l'ordre de 20 MPa après 4 heures de maintien à 20°C. Après 28 jours, l'on obtient une résistance à la compression de l'ordre de 70 à 100 MPa, Par ailleurs les géopolymères résistent assez au feu et aux attaques acides, présentent un faible retrait et une bonne résistance aux cycles gel-dégel.

Plusieurs travaux, montrent que la structure des géopolymères présente une faible perméabilité, favorisant leur utilisation pour l'immobilisation des métaux toxiques. D'après Davidovits, l'utilisation du ciment géopolymère dans le génie civil pourrait réduire les émissions de CO_2 de l'industrie cimentière actuelle de 80 % [19,23].

II.7.Facteurs influençant les propriétés des géopolymères

Plusieurs facteurs ont été identifiés comme paramètres importants affectant les Propriétés des matériaux géopolymères.

II.7.1.Température

La température est un accélérateur de réaction dans la géopolymérisation. Elle affecte significativement les résistances mécaniques, la durée de gâchage et le type de liquide alcalin. Il a été montré qu'une température de traitement élevée et un temps de gâchage long donnent un matériau géopolymère avec une résistance à la compression élevée. La teneur en eau et les conditions de calcination de l'argile kaolinitique affectent les propriétés des géopolymères. Cependant, un traitement à une température trop élevée fait apparaître des craquelures et a un effet négatif sur les propriétés chimiques et mécaniques du matériau [23,33].

II.7.2.Nature et concentration des solutions alcalines

Les alcalis, les solutions de sodium ou de potassium silicates ou encore un mélange de ses solutions pour la production des ciments géopolymères à base du métakaolin ont fait l'objet d'études. Le liquide alcalin (solutions de sodium ou de potassium silicates) contenant les silicates solubles accroît la vitesse de la réaction, comparé aux solutions alcalines qui contiennent seulement de l'hydroxyde de sodium ou de potassium [32]. Cependant, lorsqu'on augmente la température du milieu de synthèse et la concentration des alcalis (NaOH, KOH), les propriétés mécaniques des géopolymères croissent exponentiellement. Ont étudié les propriétés des géopolymères en utilisant la solution de NaOH comme activatrice. Ils ont reporté que les propriétés des géopolymères dépendent de la concentration de la solution de NaOH. Les résistances à la compression, les résistances à la flexion et la densité apparente des géopolymères augmentent avec la concentration de la solution de NaOH. Ces résultats sont attribués à l'augmentation du degré de géopolymérisation dans le milieu réactionnel[24].

II.7.3.Rapport molaire SiO₂ /Al₂O₃, Na₂O /SiO₂, H₂O /Na₂O, Na₂O/Al₂O₃

L'étude statistique des paramètres permettant d'obtenir des géopolymères à base du métakaolin montre que la composition molaire des oxydes contenus dans le matériau aluminosilicate joue un rôle très important. Ainsi, certains auteurs estiment que la

composition optimale est obtenue lorsque le ratio Na₂O /SiO₂ est de 0,25 et celui de H₂O $/Na_2O$ de 10. Les effets du rapport molaire SiO₂/Al₂O₃ sur la résistance à la compression et la microstructure des géopolymères à base du métakaolin activé par les alcalis ont été étudiés par plusieurs auteurs (van Jaarvel and van Deventer, 1989; Rahier et al., 2003), la meilleure résistance est obtenue en faisant un mélange ayant un rapport molaire SiO₂ /Al₂O₃ qui varie de 3,0 à 3,8 couplé à un rapport Na₂O/Al₂O₃ proche de 1 . Les facteurs tels que le pourcentage en CaO, K₂O et le rapport molaire de Si/Al dans le matériau influent de manière significative sur la résistance à la compression des ciments géopolymères. Une étude sur la cinétique de la géopolymérisation conclue qu'une augmentation du rapport molaire SiO₂ /Al₂O₃ augmente le temps de prise. Pour des rapports molaires SiO₂ /Al₂O₃ se situant dans l'intervalle [3,4 ; 3,8] (1,7 < Si/Al < 1,9), on observe un gain de résistance à la compression aux temps plus longs. De plus, des modifications mineures du rapport SiO₂ /Al₂O₃ peuvent altérer fortement les propriétés des géopolymères. Sagoe-Crentsil et Weng (2007) et (Weng et al., 2007) ont étudié le processus de dissolution du métakaolin et la réaction de condensation pendant la géopolymérisation, et plus précisément le mécanisme de spéciation de l'aluminium par RMN MAS du Al. Pour des rapports Si/Al < 1, la présence d'aluminates [Al(OH)₄]⁻ est détectée aux premiers instant de la réaction. La présence de ces mêmes espèces n'est pas détectée. Cette observation suggère, selon Sagoe-Crentsil et Weng (2007), que la réaction de condensation entre les aluminates [Al(OH)₄]⁻ et les silicates en solution est assez rapide, et qu'ils sont consommés dès qu'ils sont formés. Mais comme le temps de condensation augmente avec le rapport Si/Al, Sagoe-Crentsil and Weng (2007) et (Weng et al 2007) suggèrent que le processus de condensation se déroule en deux étapes : une condensation rapide entre les espèces aluminates et silicates suivie d'une condensation lente impliquant exclusivement des espèces silicatées [25].

II.7.4.Rapport massique solide/ liquide

La résistance à la compression décroît lorsque le rapport massique solide/ liquide (S/L) augmente. Ce rapport est analogue au rapport eau/ciment lors de la fabrication des pâtes, mortiers et bétons à partir des ciments Portland. Les travaux de Yao et al. (2009) ont montré que lorsque le rapport S/L est grand, la viscosité de la pâte est faible et lorsque ce rapport est faible, la viscosité de la pâte est élevée et par conséquent, le degré de la réaction de polycondensation est élevé. D'autre part, Zuhua et al. (2009) ont montré que la vitesse de dissolution du matériau aluminosilicate est améliorée lorsque le rapport massique S/L est

faible. Kong et al. (2007) ont montré que la résistance à la compression des géopolymères à base du métakaolin est optimale lorsque le rapport massique S/L est égal à 0,8 car ce rapport donne une bonne maniabilité de la pâte. Alors que la maniabilité de la pâte est faible lorsque ce rapport est plus grand que 0,8 et par conséquent, baisse les propriétés mécaniques du géopolymère [27].

Ces dernières années, dans le souci de comprendre le mécanisme de la géopolymérisation, plusieurs études ont été menées sur les facteurs influençant les propriétés des géopolymères.

« Xu et Van Deventer » ont étudié la géopolymérisation de 15 minéraux naturels d'aluminosilicates. Il ressort de ces travaux qu'une solubilité accrue de ces minéraux dans la solution alcaline, améliore la résistance à la compression des géopolymères obtenus. Par ailleurs, cette étude montre que la résistance à la compression des géopolymères est influencée par des facteurs tels que : le pourcentage de CaO et de K₂O, le rapport molaire Si/Al dans le minéraux, le type de solution alcaline (NaOH ou KOH) et le ratio Si/Al de la solution activatrice [26,36].

Les travaux de « Davidovits » ont montré que la réaction de géopolymérisation est plus rapide lorsque la solution activatrice contient le silicate de sodium ou de potassium comparée à celle ne contenant que de l'hydroxyde alcalin [28].

« Rovnanik » a étudié l'effet de la température sur les propriétés des géopolymères à base de métakaolinite. Il ressort de ses travaux que l'augmentation de la température de synthèse des géopolymères améliore leur propriété mécanique et augmente la taille et le volume total des pores. Une étude similaire réalisée par « Muniz-V », a montré qu'il existe une température optimale de traitement (60°C) à laquelle les géopolymères présentent de meilleures propriétés mécaniques et physiques.

« Shindhunata » a montré que l'augmentation de la température de traitement accroit la dissolution des précurseurs et le taux de polycondensation dans la réaction de géopolymérisation.

« Van Jaarseld » a montré qu'une vitesse de chauffe et/ou une température élevée font apparaître des craquelures et ont un effet négatif sur les propriétés physiques des géopolymères à base du mélange cendres volantes/kaolinite.

« Duxson » a étudié l'évolution des propriétés mécaniques et de la microstructure des géopolymères à base de métakaolinite pour des rapports Si/Al compris entre 1,15 et 2,15. Il obtient une meilleure résistance à la compression pour un rapport Si/Al égale 1,90. Les

analyses microstructurales montrent que les matériaux présentent une porosité importante et sont peu structurés pour Si/Al = 1,40, tandis que pour Si/Al = 1,65 les matériaux ont des pores de l'ordre du micron et sont plus homogènes.

« De Silva » a étudié le rôle de la silice (SiO_2) et de l'alumine (Al_2O_3) dans la cinétique de la géopolymérisation. Ils ont remarqué que le temps de prise augmente avec le ratio SiO_2/Al_2O_3 [29].

II.8.Utilisation des géopolymères

Compte tenu des propriétés physiques et chimiques des géopolymères, des progrès technologiques ont été faits dans le sens du développement de leurs applications : génie civil, automobile, aérospatiale, métallurgie, fonderie non-ferreuse, plastiques, gestion des déchets, architecture, restauration des bâtiments, décoration...etc

Dans le génie civil, on note l'élaboration de nouveaux ciments géopolymeres à l'instar du ciment américain PYRAMENT ultra rapide et à haute performance, commercialisé aux États-Unis depuis 1988. Il est un produit idéal pour la réparation et la construction des pistes d'atterrissage en bétons [30].



Figure II.6 Application des géopolymères dans l'élaboration du ciment Pyrament [18].



Figure II. 7 E-CreteTM dans un port à Melbourne, Australie: a) 25MPa trottoir à travers de Westgate Freeway extension. b) 55MPa panneaux préfabriqués à travers du pont Salmon Street [19].

Dans l'aérospatiale, on note l'utilisation des moules et des outils en géopolymeres réfractaires pour le coulage en toute sécurité des alliages très corrosifs Aluminium/Lithium à l'état liquide.

Dans le domaine automobile, on note l'utilisation des composites carbone/ géopolymères pour la protection thermique des voitures de courses.



Figure II. 8 Application des géopolymères dans l'industrie du fusible et dans la décoration [19].

Dans le domaine du traitement des déchets, on note l'utilisation des ciments géopolymeres pour l'encapsulation des déchets toxiques et radioactifs[18].

La figure ci-dessus résume les applications des géopolymères en fonction du ratio Si/Al dans la structure poly(sialate).



Figure II.9 Applications des géopolymères en fonction du ratio Si/Al dans la structure poly(sialate) [27].

Chapitre III:

Matériels et méthodes

Chapitre III: Matériels et méthodes

Ce chapitre décrit les matières premières utilisées pour la synthèse des différents échantillons géopolymères et leur méthode d'élaboration ainsi que l'ensemble des techniques de caractérisation physico-chimique.

III.1.Matériels utilisés

pH-mètre : Le pH et la température des différentes solutions ont été contrôlé à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque HANNA HI221 muni de deux électrodes combinées, une en verre pour la mesure du pH et l'autre en acier pour la mesure de la température.

Conductimètre : La conductivité des solutions a été contrôlé à l'aide d'un conductimètre à affichage numérique de marque HANNA EC215 muni d'une électrode en verre pour la mesure de la conductivité.

Balance analytique : Toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque ACS 220-4 de pois maximum 220g et d'une précision de ± 0.1 mg.

Une plaque chauffante VELP scientifique : La plaque chauffante électrique est un uniforme de la chaleur dispositif utilisé en laboratoire menée d'un agitateur. La machine utilisé haute qualité fils d'alliage à chauffage, avec des fonctionnalités de propre et pratique.

Pied à coulisse : Le pied à coulisse est un instrument utilisé pour mesurer l'épaisseur ou la profondeur d'objets de faibles dimensions ainsi que les diamètres tant intérieurs qu'extérieurs de nos échantillons.

III.2.Réactifs utilisés

- Hydroxyde de potassium KOH (85 % de pureté).
- Acide nitrique HNO₃.
- Acide chlorhydriqueHCl.
- Solution de silicate de potassium (SiK) dont Si/K est de 1,7 mol.

III.3. Matières premières utilisées

• Kaolin

Le kaolin présenté sur la figure (III.1) est un kaolin de Tamazert nommé KT3 utilisé dans notre étude car il est trop riche en kaolinite soit 65%. La composition chimique du kaolinest donnée dans le Tableau (III.1), Dans cette étude le kaolin est utilisé après calcination pour avoir un métakaolin nommé MKT3 [35].

Caractéristiques	Paramètres	KT3		
physico-chimiques				
	SiO ₂	48,50		
	Al ₂ O ₃	33,90		
Composition	Fe ₂ O ₃	2,25-2,50		
chimique	TiO ₂	0,21		
(teneurs en %	CaO	0,08		
massique)	MgO	0,39		
	K ₂ O	2,75-3,10		
	Na ₂ O	0,08		
	PF	10,50		
	Kaolinite	65-70		
Composition	Micacés	15-22		
minéralogique	Argile grésante	10		
(teneurs en %)	Quartz	6-10		
	Feldspath	3,4		

Tableau III. 1 Caractéristiques physico-chimiques de KT3 [35].



Figure III. 1 Photos du kaolin KT3 et du métakaolin MKT3.

La composition chimique du kaolin KT3 (en % massique) déterminées par fluorescence X est reportée dans le tableau (III.1). Il est composé essentiellement de silice 48,50 % et d'alumine 33,9 %. On peut remarquer que les teneurs en cations alcalins de type potassium est relativement élevée. Il est à noter la présence d'hématite (Fe_2O_3) relativement importante (2,25-2,50 %) ce qui est responsable de la couleur beige

• Le sédiment de dragage

Les déchets utilisés utilisés dans notre étude sont des poudres des sédiments de dragages, produits non toxiques (figure III.2) issu des travaux de dragage de port de Bejaïa.



Figure III.2 photo de sédiment de dragage.

Composition	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Cl	SO ₃	CaO	PAF
Teneur (%)	5.24	1.97	11.40	41.15	1.449	1.209	0.118	0.34	14.13	22.81

 Tableau III.2
 Composition chimique de déchet [35].

D'après les résultats de la composition chimique du tableau III.2 on remarque que le sédiment de dragage contient comme composition majeur SiO_2 , CaO et Al_2O_3 , ainsi une composition miners Fe₂O₃, MgO, Na₂O et K₂O on note des éléments trace Cl, SO₃

III.4. Préparation et traitement mécanique de la matière première

• Séchage à l'étuve

Cette étape sert à réduire le taux de l'humidité dans les échantillons solides et poudres de kaolin pour faciliter le broyage et le tamisage [29].



Figure III .3 Photo de l'étuve.

• Broyage

Cette opération sert à réduire les dimensions des grains de la matière première et des matériaux élaborés, à une granulométrie assez fine de l'ordre de quelques micromètres à l'aide d'un broyage manuel en utilisant un mortier et un pilon en porcelaine(Figure III.4)[38].



Figure III .4 Photo de pilon /mortier en porcelaine

• Tamisage

Le tamisage est le passage d'un produit solide ou d'une suspension à travers un tamis de (figure III.5) pour réaliser la séparation et éventuellement l'analyse granulométrique de certains éléments, l'écartement des mailles du tamis est généralement compris entre quelques millimètres et quelques micromètres[39].



Figure III.5 Photo du tamis.

• Calcination

La calcination est un traitement thermique effectué en présence de l'air sur des corps solides utilisée en métallurgie pendant, pour transformer les métaux en leurs oxydes ou la transformation du calcaire en chaux et la destruction totale de la matière organique, qui en présence d'oxygène, conduit à sa volatilisation sous forme de dioxyde de carbone. La calcination consiste à introduire une quantité de poudre de kaolin (Figure III.6) à 750°C pendant 3H [40].



Figure III.6 Photo du four.

III.5.Elaboration de géopolymères :

• Mode opératoire

Le mélange réactif est obtenu en dissolvant d'abord l'hydroxyde de potassium dans le silicate de potassium, puis la poudre de métakaolin MKT3 mélangé préalablement avec la poudre du sédiment de dragage issu du port de Bejaïa est ajouté et mélanger pendant 15 min. La pâte ainsi obtenu est versée dans des tubes cylindriques en polystyrène (33 mm de diamètre et 30 mm de hauteur) puis conservés à l'étuve à 70°C pendant 24 heures[41].

III.6.Nomenclature :

Plusieurs nomenclatures ont été adoptées pour désigner les différentes argiles et les matériaux géopolymères. Le kaolin est désigné par KT3. Le kaolin après calcination est désigné par MKT3. Les matériaux consolidés synthétisés à base du métakaolin MKT3, de sédiment de dragage de port de Bejaïa et solutions silicate alcalines de potassium par KG%SD avec :

K: Potassium.
G : Géopolymère.
KT3 : Kaolin.
%SD : Pourcentage massique du sédiment de dragage.

Exemple :

Mélange : solution silicate de potassium alcalin + 20% sédiments de dragage. Nomenclature : KG20%.

III.7. Tests et analyses effectué sur les Géopolymères

Le schéma de la figure III.8 montre les tests et les analyses effectués sur différents échantillons KG%SD.Dans notre étude on a travaillé des proportions de sédiment de dragage de KG0 %, KG20 %, KG30%, KG50% et KG100%.Pour cela deux lots d'échantillons ont été identifiés :

- Echantillons témoins (lot 01) désignés par KG0%, KG20%, KG30%, KG50 et KG100% destinés pour la mesure de la perte en masse, retrait linéaire et le changement de l'aspect physique (couleur, craquelures....) ainsi que l'analyse structurale à savoir la DRX et IRTF.
- Lot 02 : Echantillons destinés pour effectuer :

a. Absorption en eau

L'essai d'absorption en eau a été effectué sur les matériaux géopolymères; Cet essai consiste à peser des échantillons de forme cylindrique précédemment chauffés à 105°C dans une étuve de laboratoire et enregistrant la masse initiale (mi), puis émergé dans l'eau distillée et porté à l'ébullition pendant 2 heures pesant alors les échantillons après essuyage avec du papier absorbant, on note ainsi la masse finale (mf). Le calcul du % d'absorption en eau selon l'équation III.1[42] :

%Abs=((mf-mi)/mf)×100......III.1

b. Le suivi du pH et conductivité

Un morceau d'échantillon de chaque composition est pesé puis immergé dans l'eau distillé pendant une semaine (7 jours) avec un rapport Liquide/Solide est de 10 L/1 kg et suivre l'évolution du pH et conductivité durant les premières heures d'immersion puis chaque jours. Après 7 jours, les solutions sont filtrés et leurs pHest ajusté à pH<2 afin de doser le Fe, Pb et Zn [43].

c. Durabilité chimique

Consiste à immerger les échantillons préalablement pesés dans des solutions HCl (pH=2)et laisser sous agitation magnétique pendant une semaine (7 jours)[44].

Après une semaine les solution sont filtrées puis ajusté avec HNO₃ afin de doser Fe, Pb et Zn.



Figure III.8 Schéma présentant les tests et les analyses effectués sur les échantillons.

III.7.1.Détermination des pertes en masse et retraits linéaires

Les mesures de perte en masse (Pm) et de retrait linéaire (RL) des échantillons témoins sont effectuées à l'aide d'une balance analytique (marque KERN ACS 220-4 de pois maximum 220g et d'une précision de \pm 0.1mg) et d'un pied à coulisse respectivement sur les

échantillons géopolymères cylindriques récupère après le démoulage maintenues à la température ambiante du laboratoire. Pour chaque échantillon, La perte en masse et le retrait linéaire sont calculé par les relations (III.2) et (III.3) :

 $Pm = ((m_i - m)/m_i)*100....(III.2)$

 $RL = ((L_i - L)/L_i) * 100....(III.3)$

En désignant par :

m_i : la masse de l'échantillon au démoulage (g).

m : la masse de l'échantillon à une date déterminée (g).

L_i : la longueur de l'éprouvette au démoulage (mm).

L : la longueur de l'éprouvette à une date déterminée (mm).

III.7.2.Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)

La SAA est une méthode d'analyse quantitative des solutions aqueuses ou organique repose sur des mesures d'absorption d'une radiation lumineuse, réalisées sur une substance ramenée à l'état d'atomes libre, elle nous permet de déterminer les quantités des éléments chimiques dans une solution suivant la relation de beer-lambert [45] :

Log I₀/I= K.L.C..... III.4 En désignant par :

- I_0 :intensité de courant du flux incident.
- I : intensité de courant du flux après absorption.
- K : constante dépendant de la fréquence caractéristique de l'élément à doser.
- C : concentration de l'élément à doser.
- L : longueur du trajet optique dans la flamme contenant l'élément à doser.

L'appareil utilisé est de marque SHIMADZU type AA6501F (Figure III.9).



Figure III.9 Photo d'un spectrophotomètre d'absorption atomique.

Cependant en pratique, cette relation n'est pas toujours vérifiée. On n'obtient pas toujours une droite d'étalonnage. C'est le cas si la concentration devient trop élevée. La gamme de dosage est le domaine dans lequel la droite d'étalonnage est pratiquement une droite. Il est limité pour les faibles concentrations par la limite de détection et pour les fortes concentrations par l'erreur sur la fidélité, à une très forte variation de la concentration correspond une faible variation de l'absorbance. La gamme de dosage est généralement donnée par le constructeur. Elle dépend de la raie de dosage utilisée [38].

III.7.3.Spectroscopie Infra Rouge à Transformé de Fourier

L'étude par transformée de Fourier Infra Rouge permet de définir les différents types de liaisons d'un échantillon. Les différentes molécules ou groupements constitutifs de la matière possèdent des niveaux de vibrations qui correspondent à des énergies précises. Lorsque l'on excite une molécule à son énergie de vibration propre, celle-ci absorbe l'énergie incidente. Ce phénomène physique est utilisé dans l'étude par transformée de Fourier Infra Rouge [46].

La spectroscopie infrarouge est basée sur le phénomène d'absorption qui se produit lorsqu'un rayonnement infrarouge traverse le matériau à étudier. Celui-ci est alors absorbé sélectivement, en fonction des vibrations excitées dans l'échantillon. En effet, chaque molécule ou groupement constituant le matériau possède des niveaux de vibrations correspondant à des énergies précises. Lorsque la molécule est excitée à son énergie de vibration propre, elle absorbe l'énergie incidente, permettant ainsi l'étude des différentes liaisons présentes dans le matériau. Les matériaux consolidés sont principalement composés des éléments silicium, aluminium et d'un cation alcalin. La présence de ces trois éléments va induire un grand nombre de liaisons possibles (Si-O-Si, Si-O-Al, Si-O, Si-O-M, O-Si-O avec M = K), possédant chacune différents modes vibrationnels [47].

Les matériaux étudiés (matières premières brutes et après calcination ainsi que les matériaux géopolymères avant et après attaque chimique) ont été finement broyés, mélangés à 90% en masse de KBr puis pressés afin d'obtenir des pastilles transparentes dans l'Infra Rouge. Un faisceau incident infra-rouge est envoyé à travers l'échantillon que l'on souhaite analyser, seules les longueurs d'ondes correspondant à une énergie égale aux niveaux de vibration des molécules de l'échantillon sont absorbées. Les spectres obtenus présentent des bandes d'intensités plus faibles que la ligne de base du signal reçu. Ces bandes correspondent aux bandes d'absorption caractéristiques des différentes liaisons présentes dans l'échantillon.

Les études Infra Rouge ont été réalisées sur un interféromètre à transmission de Fourier de marque SHIMADZUE IRAFINTY-1[37].

L'ensemble des composés synthétisés a été analysé par FTIR afin d'obtenir une étude systématique des liaisons présentes dans nos matériaux



Figure III.10 Photo d'un appareil IR.

III.7.4.Diffraction des rayons X (DRX)

La DRX est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X par la matière. Lorsque la longueur d'onde λ d'un rayonnement incident et du même ordre de grandeur que les distances inter-réticulaires (dhkl) d'un cristal ou d'une poudre, il y a interaction rayonnement-matière suivant la relation de Bragg [34] :

En désignant par :

n : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

 λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm).

d : distance entre les plans réticulaires d'une même famille désigné. Conventionnellement par les indices de Miller *h*, *k*, l(Å).

 θ : angle de diffraction.

Les différents diffractogrammes des poudres présentés ont été obtenus sur un appareil Brucker D 8 de type Debye-Sherrer utilisant la radiation Cu K α ($\lambda K\alpha = 1,5406$ Å) et un monochromateur arrière en graphite. La gamme d'analyse est comprise entre 5 et 60° avec un pas de 0,02° et un temps d'acquisition de 8 s. Les phases cristallines présentes dans le matériau sont identifiées par comparaison avec les standards PDF (Powder Diffraction Files) de l'ICDD (International Center for Diffraction Data) (Figure III.11) [48].



Figure III.11 Photo d'un appareil DRX.

III.7.5.Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique est un moyen de produire une image avec un signal détectable et résultant de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon cible. Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. La microscopie électronique à balayage donne des informations sur les caractéristiques microstructurales d'un matériau. Ces caractéristiques permettent de prédire le comportement mécanique du matériau [49].

Dans notre travail, les échantillons ont été observés au MEB type Quanta 200, il est équipé d'un système de microanalyse (EDS) spectroscopie d'énergie dispersive (Figure III.12).



Figure III.12 Photo du MEB.

Chapitre IV :

Résultats et discussions

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Caractérisation des matières premières

IV.1.1.Caractérisation par DRX

Les différents diffractogrammes des poudres présentés ont été obtenus sur un appareil Brucker D 8 de type Debye-Sherrer utilisant la radiation Cu K α (λ K α = 1,5406 Å) et un monochromateur arrière en graphite. La gamme d'analyse est comprise entre 5 et 60° avec un pas de 0,02° et un temps d'acquisition de 8 s. Les phases cristallines présentes dans le matériau sont identifiées par comparaison avec les standards PDF (Powder Diffraction Files) de l'ICDD (International Center for Diffraction Data). Les résultats obtenus sont représentés dans les figures IV.1 et IV.2.



Figure IV.1 Fiche ASTM de Diffraction des rayons X de KT3 et MKT3. K: Kaolinite (00-001-0527), Q : Quartz (00-001-0649), Mu : Muscovite (00-002-0467), Gi: Gibbsite (00-003-0145), Ab : Albite (00-009-0466), T: Anorthite (00-041-1486).

Les diffractogrammes (Figure IV.1) montrent que le kaolin KT3 constituée essentiellement de Kaolinite, Muscovite, Quartz et beaucoup moins de d'Albite, Anorthite. Après calcination à 750°C, on note la disparition des pics correspondant à la kaolinite ce qui prouve son passage de l'état cristallin à l'état amorphe (métakaolinite) ou la déhydroxylation de la kaolinite. De plus, il est observé des rais de diffraction correspondant au quartz, muscovite, albite et anorthite dans l'échantillons d'origine de Tamazert. Le diffractogramme de MKT3 montre en plus des phases cristallines, la présence d'un dôme qui s'étend entre 18 et 33° (20). Ce dôme exprime l'existence des phases amorphes [50- 51]. Ce matériau, du fait de la présence de phases amorphes dans son sein se prête donc bien comme matière première destinée à la synthèse des géopolymères.



Figure IV.2 : Diffractogrammes des RX du déchet

Les résultats montrent aussi que le déchet sédiment de dragage (figure IV.2) est constitué essentiellement de muscovite et calcite.

IV.1.2. Analyse Spectroscopique IR

Les longueurs d'onde sont dans une fourchette de 400 à 4000 cm⁻¹. Les spectres Infrarouges obtenus pour le kaolin et métakaolin sont représentés sur la figure IV.3.



Figure IV.3. Spectre IR de (a) : KT3, (b) : MKT3.

Les analyses par spectrométrie infrarouge permettent d'identifier les différentes liaisons chimiques existantes. Après observation des spectres IR du kaolin KT3 et métakaolin MKT3, les principaux groupements fonctionnels qui existent sont :

- La présence des bandes correspondant aux vibrations de valence de groupements OH. On note que KT3 présente deux bandes localisés à 3615 cm⁻¹ et 3615 cm⁻¹, après calcination le métakaolin présente seulement une seule et large bande entre 3200 cm⁻¹ et 3600 cm⁻¹ ce qui prouve la déshydroxylation [52,53].
- La bande à 909 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de déformation des hydroxyles internes de la couche alumineuse Al-OH. La disparition de cette bande dans le métakaolin indique la perte de cette liaison [54] dus à la calcination.

- La bande à 1120 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons entre le silicium et les oxygènes (Si-O) [55]
- La bande observée à 752 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison Si-O-Al^{IV} [56].
- La bande à 541cm⁻¹ et caractéristique de vibration de déformation de liaison
 Si-O-Al^{VI} [57].
- Les bandes à 471 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de déformation de la liaison Si-O [59,52].
- La bande à 1644 cm⁻¹ est attribuée à la liaison H-O-H de l'eau [60].



Figure IV.4 : Spectre IR de déchet.

D'après la figure IV.4 nous remarquons que la poudre de déchet (sédiment de dragage) renferme des liaisons correspondants à :

La bande vers 3622 cm⁻¹ correspond à l'élongation d'intensité variable et fine de valence de groupements OH et une bande à 3427cm⁻¹ attribuée à la liaison N-H d'une intensité moyenne [52].

- La bande d'absorption située à 1433 cm⁻¹ et 791 cm⁻¹ correspondent à la vibration de la liaison C-O du carbonate $(CO_3)^{2-}$ [61].
- La bande à 1034 cm^{-1} est attribuée à la calcite CaCO₃ [62].
- La bande à 471 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations Si-O-Al [63].
- La bande à 541cm⁻¹ présente la vibration de déformation de la liaison Si-O-Al [60].
- La bande à 1097cm⁻¹ présente une élongation variable de liaison C-O[64].
- Les bandes à 706 cm⁻¹ correspondants à la vibration de liaison Al-OH [62].
- La bande à 869 cm⁻¹ est attribuée à la vibration asymétrique de Si-O-Al [65,66].

IV.2. Caractérisation des géopolymères

IV.2.1. Aspect physique des échantillons témoins (couleur, homogénéité)

Les échantillons témoins sont laissés à température ambiante pendant 28 jours. Au cours de cette période on a suivi les changements physiques qu'ils subissent. Pour se faire des photos ont été prise à l'aide d'un appareil photo de marque LG 16 Mpixel chaque semaine. Les résultats sont récapitulés dans le tableau IV.1

Après 24h d'élaboration

La couleur des différents échantillons n'est pas la même: elle est Rouge Brique pour KG0%. L'échantillon homogène et on remarque la formation d'une fine couche blanche de gel.

Rouge Brique pour KG20% qui est totalement consolidé avec une fine couche de gel sur la surface.

Marron chocolat pour KG30%, consolidé et homogène avec une couche de gel transparent.

Marron chocolat pour KG50%, consolidé et homogène avec une couche transparente de faible épaisseur.

Gris ciment pour KG100% avec formation d'un gel marron de faible épaisseur en surface.

Jours Echantillons	7 jours	21 jours	28 jours
KG0%			6
KG 20%			
KG30%		1	
KG50 %	CO CO		
KG100%			

Tableau IV.1Photos des échantillons témoins âgés de 28 jours.

Après 7 jours d'élaboration

On note un changement de couleur des échantillons; on remarque une couleur rose crevette pour KG0%, beige pour KG20%, crème pour KG30% avec formation d'une fine croute sur la surface, marron chocolat pour KG50% avec apparition de fissure horizontal en bas de l'échantillon et gris souris pour KG 100% avec un grand retrait de la couche du gel et une grande fissure horizontal au milieu de l'échantillon.

Après 14 jours d'élaboration

La couleur de KG0% est devenu plus foncé alors que celle de K20% n'a pas changé, elle est toujours beige et celle de KG 30% est devenu beige foncé tandis que KG50% devient plus claire (marron) et KG 100% plus foncé (gris foncé).

Après 21 jours d'élaboration

Les échantillons KG0%, KG20%, KG30 % sont de couleur plus homogère, par contre KG50% devient marron. L'échantillon KG100% ne semble pas subir aucun changement de couleur avec le temps; il est toujours gris foncé.

Après 28 jours d'élaboration

La couleur des échantillons KG0%, KG20%, KG30%, KG50 % et KG100% reste toujours la méme avec le temps et sont totalement homogènes par rapport aux jours précédents.

Le changement de couleur dans KG0% est dû à la présence des impuretés telles que Fe_2O_3 . L'état de valence de Fe^{2+} et Fe^{3+} accentue la couleur du beige à température ambiante au rouge brique après calcination [67]. Les autres matériaux présentent une sont de couleur gris à gris marron selon le % d'incorporation du s&diment de dragage dus également à la présence d'impuretés tels que le Zinc et le Plomb.

On observe à la surface de certain échantillons géopolymères une couche blanchâtre et sur d'autres quasiment rien. Cette couche blanche est caractéristique de l'efflorescence [68]. L'efflorescence est un dépôt de sels solubles qui apparait généralement comme une poudre cristalline blanche sur la surface d'un mur lorsque s'évapore l'eau interne. Pour les géopolymères, ce phénomène a lieu avec les matériaux ayant un rapport molaire Na/Al élevé, et correspond à la réaction entre l'excès de sodium ou potassium et n'ayant pas réagit au

cours de la géopolymérisation avec le CO_2 de l'air [69]. Ces sels n'ayant pas participés à la réaction diffusent à la surface du matériau au cours de séchage à travers les pores laissés par l'élimination de l'eau [70].

IV.2.2 Perte en masse, retrait linéaire des échantillons

Les pertes en masse et les retraits linéaires des géopolymères témoins de différents pourcentages de déchets sont enregistrés chaque semaine pendant 28 jours.

Perte en masse

Les géopolymères perdent leurs masses de plus en plus avec le temps, cela est dû à l'évaporation de l'eau [69].



Figure IV.5 Pertes en masse des échantillons témoins.

On remarque qu'après une semaine, le pourcentage de perte en masse des géopolymères KG0%, et KG30% est presque le même (~26%) juste une légère différence par rapporte à KG20%, par contre KG50% et KG100% ont moins de perte en masse soit 21.14 % et 17.79 % respectivement.
Après 14 jours, le pourcentage de perte en masse évolue pour les cinq matériaux surtout pour KG100% (25.29%) alors que KG0%, KG20%, KG30% et KG50% ont une augmentation d'ordre (4%).

Après 21 jours, on note une augmentation très légère du pourcentage de perte en masse de l'ordre de 1% pour KG0%, KG20% et KG30% et KG50% et 2% pour KG100%.

Après 28 jours, on note une très légère augmentation du pourcentage de perte en masse et la plus faible valeur est enregistré pour KG20% soit 28,67 %.

Retrait linéaire

Le retrait est la diminution des dimensions du matériau par rapport à ses dimensions initiales. Il peut être expliqué par la présence de forces de tractions (capillaires) qui se développent par formation de ménisques lorsque l'eau contenue dans les capillaires est évacuée [71].

Les résultats du retrait linéaire des géopolymères élaborés sont donnés dans la figure (IV.6).



Figure IV.6 Retrait linéaire des échantillons témoins.

Après 7 jours d'élaboration et laisser à l'air ambiant, on remarque que les matériaux KG0% et KG100% ont un retrait linéaire d'environ (3%) par contre on note aucun changement dans KG20% et on remarque une légère augmentation du retrait linéaire qui est important dans le cas de KG50% et KG30% qui est de l'ordre de (7%).

Après 14 jours, le pourcentage de retrait linéaire augmente pour les cinq matériaux particulièrement pour KG20%.

Après les 21ièmes et 28 ème jours, le pourcentage de retrait linière se stabilise pour les cinq mat ériaux consolidés et le plus faible retrait est enregistré pour KG20% soit 3.57%.

IV.2.3 Absorption d'eau

L'absorption en eau reflète la capacité d'un matériaux à capter de l'eau dans son réseau de pores par effet de capillarité. Cette caractéristique est à considérer pour les usages où les éléments en pierre sont susceptibles d'entrer en contact avec l'eau. C'est bien sûr le cas de toutes les applications extérieures, mais, pour celles-ci, il est important de ne pas établir de lien entre l'absorption d'eau et la durabilité [56].



Figure IV. 7 Absorption en eau des différents matériaux élaborés.

D'après les résultats de la figure IV. 7 on note que l'absorption en eau évolue proportionnellement avec l'augmentation du % massique du déchet dans les échantillons et les valeurs les plus faibles sont enregistrés pour KG0% et KG20% soit 8% par contre une absorption très élevé pour KG100% d'ordre 60 % et il apparait que ce dernier présente une porosité plus élevé par rapport aux autres échantillons et en revanche KG0% est le moins poreux.

IV.2.4 Mesure du pH, conductivité, la perte en masse et lixiviation (Pb, Fe)

• Evolution de PH

Un morceau d'échantillon de chaque composition est pesé puis immergé dans l'eau distillé pendant une semaine (7 jours) avec un rapport Liquide/Solide de 10 L/1 kg puis on a suivit l'évolution du pH et conductivité durant les premières heures d'immersion puis chaque jours jusqu'a (7 jours). Les résultats obtenus sont présentés dans les figures ci- dessous :



Figure IV. 8 Suivi de l'évolution du pH des solutions pendant 7 jours.

D'après la figure IV. 8 on remarque que le pH augmente et se stabilise quel que soit le % du d'incorporation du déchet et atteint 12 dès les premières 15 minutes d'immersion ce qui correspond au pH naturel des géopolymères.

• Mesure de conductivité

D'après la figure IV. 9 qui montre les résultats de suivi du conductivité on remarque une augmentation de la conductivité (∂) dans tous les milieux avec l'augmentation du % d'incorporation du sédiment. On note pour l'échantillon KG0% une augmentation qui atteint la valeur de 8 ms/cm à partir le 2ème jour d'immersion ensuite elle se stabilise par contre KG20% et KG30% ont presque la même évolution stabilisant à partir 2ème jour à partir de 11.5 ms/cm. Dans le cas de KG50% la conductivité augmente et atteint 16 ms/cm aux 3èmes jours ensuite elle se stabilise alors que dans le cas de l'échantillon KG100% la conductivité augmente très rapidement et atteint 22.5 ms/cm dès le 2èmes jours d'immersion. La conductivité augmente traduisant le passage des ions métalliques vers la solution [72].



Figure IV. 9 Suivi de l'évolution de la conductivité des solutions pendant 7 jours.

Perte en masse des échantillons immergés dans l'eau distillée

D'après la figure IV.10 on remarque que la perte en masse des échantillons augmente avec l'augmentation du % d'incorporation du sédiment du dragage massique et la valeur la plus faible est enregistré pour KG0% soit une perte en masse de 29% perte et la plus grande valeur est de 100% dans le cas de KG100% d'où sa dissolution totale dans l'eau. KG50% et KG100% sont les échantillons les plus susceptible de perdre leurs masse ce qui justifie les résultats de conductivité.



Figure IV.10 Perte en masse des échantillons immergés dans l'eau distillée pendant une semaine.

• Le taux de lixiviation de Fer et Plomb par (SAA)

D'après les résultats de la spectroscopie d'absorption atomique de lixiviation de fer provenant du sédiment de dragage présentés sur la figure IV.11 on remarque que le % du Fer dans la solution augmente avec l'augmentation du % d'incorporation du déchet et une valeur de 0 % est enregistré dans le cas de KG0% car il ne contient pas de sédiment puis une légère augmentation pour KG20% et KG30 % soit 4,89 % et 3,84 % respectivement et les valeurs les plus élevés sont notés dans le cas des échantillons KG50 % et KG100 % soit 54,6 % et 100 % respectivement. Il apparait que le passage du Fer vers la solution est total dans l'échantillon KG100% par rapport aux autres dus à sa grande porosité et sa dissolution complète dans l'eau. En résumé, les résultats de lixiviation du Fer est en parfaite accord avec ceux de l'absorption en eau c-à-d le % de lixiviation est proportionnelle aux % de l'absorption en eau.



Figure IV.11 % de lixiviation de Fer pendant une semaine dans l'eau distillé.

D'après Les résultats de la spectroscopie d'absorption atomique de lixiviation de Plomb présentés sur la figure IV.12 on remarque une valeur nulle concernant le KG0% puis des valeurs très faibles sont enregistrés soit 0,005% , 0,004 % et 0.0025% et 0,001 % pour KG20 %, KG30% et KG50% et KG100% respectivement. Le % du lixiviation du Plomb est inversement proportionnelle à l'augmentation du % massique du déchet dans les échantillons



Figure IV.12 % de lixiviation de Plomb pendant une semaine dans l'eau distillé.

IV.2.5 Durabilité chimique

Pour tester la durabilité des matériaux élaborés, on procède à une attaque des échantillons avec de l'acide chlorhydrique pH=2. Le volume de la solution dans laquelle le géopolymère doit être immergé dépend de la masse de l'échantillon selon le rapport :

l'attaque consiste à immerger les échantillons préalablement pesés dans des solutions HCl (pH=2) et laisser sous agitation magnétique pendant une semaine (7 jours) [73].

Les différentes remarques sur les changements physique des échantillons et solutions d'immersions le premier et le septième jour sont notés dans le tableau IV. 2.

Jours Echantillon	1jour	7 ^{ème} jours
KG0%	Apparition d'une fine couche de poussière à la base de flacon	 Apparition d'une fine couche sur le coté Apparition d'une couche blanche au dessus de liquide
KG 20%	Pas de changement	-Hétérogénéité (liquide + poussière) -Apparition d'une couche blanche au dessus de liquide
KG 30%	Pas de changement	 Apparition d'une couche blanche au dessus de liquide + impuretés blanche
KG50 %	Apparition d'une fine couche de poussière a la base de flacon	-Liquide hétérogène avec des impuretés + quelque grains a la base de flacon
KG100%	-Changement de couleur de solution (marron) -Gonflement superficiel -Dégradation de l'aspect physique	 Hétérogénéité et apparition de poussière sur les parois -Gonflement superficiel et dégradation d'aspect physique

Tableau IV.2. Photos et commentaires des échantillons subit un test HCL.

• Spectroscopie IR des échantillons avant et après attaque acide

La spectrométrie IR, permet de reconstituer la nature chimique d'un produit par identifications des bandes d'absorption. Cette méthode permet d'analyser une pastille formée d'un mélange intime de poudre avec du bromure de potassium KBr. Le mélange homogène est pressé dans un moule, à quelques MPa [74]. Des pastilles sont réalisées pour permettent l'obtention d'un spectre infra rouge. La transmittance T en % est exprimée en fonction de la fréquence U en cm⁻¹. Les longueurs d'onde sont dans une fourchette de 400 à 4000 cm⁻¹. Les spectres Infrarouges obtenus pour les matériaux consolidés KG0%, KG20% et KG50 % avant et après attaque acide sont représentés sur les figures IV. 13, 14 et 15.



Figure IV.13 Spectre IR d'échantillon KG0% avant et après l'attaque HCl.



Figure IV.14 Spectre IR d'échantillon KG20% avant et après l'attaque HCl.



Figure IV.15 Spectre IR d'échantillon KG50% avant et après l'attaque HCl.

Les analyses par spectrométrie infrarouge présentés sur les figures IV.13, 14 et 15 permettent d'identifier les différentes liaisons chimiques existantes. Après observation des spectres IR des matériaux avant et après immersion dans la solution HCl les principales bandes de transmittance correspondent à :

- Les bandes situées vers 3200-3600 cm⁻¹ sont caractéristiques des vibrations de liaisons –OH[52].
- La bande localisée à 1652 cm⁻¹ correspond déformation des liaisons H-O-H des molécules d'eau [53].
- La bande située à 1386 cm⁻¹ est attribuée à la présence de CO₃²⁻ [70] sous forme de K₂CO₃ [75].
- Les bandes à 1018 cm⁻¹ et 1034 cm⁻¹ sur le spectre IR des géopolymères expriment la vibration d'élongation asymétrique des liaisons Si-O-M (M : Si, Al, Na) caractéristique de la géopolymérisation [71].
- Les bandes à environ 878 cm⁻¹, 784 cm⁻¹ et 706 cm⁻¹ sont attribuées à la vibration asymétrique de Si-O-Al [76].
- Les bandes localisées à 565 cm⁻¹ et 557 cm⁻¹ expriment les vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al [71].
- La bande à environ 471 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de déformation des liaisons Si-O [63,77].

En comparant les résultats de la spectroscopie IR des échantillons avant et après attaque acide on constate que dans tous les cas la bande localisé à 1386 cm⁻¹ correspondant à la présence de K_2CO_3 est presque disparus dus à la dissolution de ces espèces dans l'environnement acide. On note également que dans le cas de KG50% la bande localisé à 1034 cm⁻¹ avant attaque acide est déplacé vers une fréquence inférieure soit 1018 cm⁻¹ ce qui prouve que la structure de base de ce matériau a été affecté par l'attaque acide.

IV.2.6 Analyse par Diffraction à Rayon X des matériaux consolidés

Les résultats de la Diffraction à rayon X des différents échantillons élaborés présentés sur la figure IV. 16

La DRX des géopolymères indiquent qu'il est plus difficile de dissoudre les composants cristallisés dans les matières premières et par conséquent ces cristaux non réactifs jouent le

rôle de charge. Les échantillons KG0%, KG20%, KG30% et KG50% présentent une large bosse entre 22-32°20, qui est le modèle typique de DRX pour un géopolymère amorphe. Cependant, en raison de la persistance des pics correspondant au quartz, muscovite et calcite la bosse est moins évidente.

Quelques pics de la matière première sont présents sur les diffractogrammes à RX des géopolymères mais avec une intensité réduite, cela est attribuée aux phases cristallines qui ne sont pas réagit au cours du processus de la géopolymérisation, tel que le quartz autour de $20^{\circ}20$ et $26^{\circ}20$, et la muscovite autour de $35^{\circ}20$ [78]. Il en est déjà montré que le quartz est non réactif [51] la persistance de ces phases cristallines indique qu'elles ne participent pas au processus de géopolymérisation, mais leurs intensités est réduites due à un effet de dilution [79,80].



Figure IV.16 Diffractogrammes des Rayons X de différents matériaux élaborés.

IV.2.7 Résistance à la compression

La résistance à la compression permet de déterminer le niveau de sollicitation admissible en compression pour une pierre dans un ouvrage, compte tenu de coefficients de sécurité adaptés. La connaissance de cette caractéristique est indispensable pour des applications structurelles où la pierre sera utilisée dans des éléments porteurs ainsi qu'elle est utilisée comme caractéristique d'identification d'une pierre ou en comparaison avec des valeurs de référence, comme indicatrice d'une altération après vieillissement [60].



Figure IV.17 Résultats de la compression sur les différents matériaux consolidés.

Afin d'évaluer les propriétés mécaniques des matériaux consolidés à base du sédiment de dragage de, des essais de compression sont réalisés sur cinq échantillons cylindriques. L'évolution de la Force exercée en fonction de l'allongement après 21 jours d'élaboration des différentes formulations est présentée sur la Figure IV.17

D'après les résultats présentés sur la Figure IV.17 on note que touts les échantillons ont un comportement élastique ductile avec une phase de ramollissement forte avant la rupture caractérisant la résistance des matériaux à la propagation soudaine des fissures [81,82].

On note également que la phase de ramollissement ou allongement est proportionnelle au % d'incorporation du sédiment de dragage par contre la force exercé est au contraire; elle diminue avec l'augmentation du déchet utilisé.

D'après les résultats du tableau IV.3 la contrainte mécanique diminue avec l'augmentation du % d'incorporation du sédiment de dragage et la valeur la plus élevé est enregistré pour l'échantillon géopolymère KG0% soit 13,3 MPa.

Tableau IV.3 Les valeurs des contraintes mécaniques des différents matériaux élaborés.

Echantillons	Contrainte (MPa)
KG0%	13,3
KG20%	4,4
KG30%	4,2
KG50%	1,6
KG100%	0,5

IV.2.8 Caractérisation par MEB

Les micrographies MEB des échantillons KG50% et KG100% sont illustrés sur la figure IV.18

Les résultats obtenus par micrographie MEB montrent que KG50% montre une morphologie qui correspond à de géopolymère avec la présence de composant de la matière première tels que la calcite, quartz entouré de goethite et muscovite ce qui prouve que ces espèces n'ont pas participé à la réaction de géopolymérisation [83]. Par contre dans le cas de KG100%, l'observation au microscope électronique montre uniquement la présence de la calcite, quartz et muscovite.

KG50%



KG100%



Figure IV.18 Photos MEB des échantillons KG50% et KG100% après broyage. A: Calcite, B: Quartz entouré de géothite, C: géopolymère, D: Muscovite, E: Quartz, F : Muscovite, G: Calcite,

Conclusion générale

Cette étude a comme objectif la possibilité d'utiliser les sédiments de dragage comme matière première aluminosilicate au cours de la synthèse des géopolymères. L'incorporation de ce déchet a permis d'optimiser certaines caractéristiques des matériaux élaborés. La synthèse de ces matériaux a nécessité plusieurs étapes : caractérisation des matières premières aluminosilicates, élaboration de nombreuses formulations et détermination de certaines caractéristiques des produits de synthèse. D'après cette étude on est arrivés aux conclusions suivantes :

- Les résultats de la DRX des matières premières montrent que le Kaolin KT3 est composé essentiellement de Kaolinite, Muscovite et Quartz par contre la Calcite et la Muscovite sont les phases minéralogiques principales du sédiment de dragage.
- Les résultats de la DRX des matériaux consolidés élaborés ont montré qu'il est plus difficile de dissoudre les composants cristallisés dans les matières premières et par conséquent ces cristaux non réactifs jouent le rôle de charge et cela est en parfait accord avec les résultats du MEB. Les échantillons KG0%, KG20%, KG30% et KG50% présentent une large bosse entre 22-32°20, qui est le modèle typique de DRX pour un géopolymère amorphe.
- Le suivi des changements physique à température ambiante pendant 28 jours des échantillons témoins montre que KG20% présente peux de changement par rapport aux autres.
- Les résultats du suivi du pH pendant une semaine de l'immersion dans l'eau distillée montrent que le pH augmente et se stabilise quel que soit le % du d'incorporation du déchet et atteint 12 dès les premières 15 minutes d'immersion ce qui correspond au pH naturel des géopolymères.
- La conductivité du milieu d'immersion qui traduit le passage des ions métalliques vers la solution augmente avec l'augmentation du % d'incorporation du sédiment cela est en parfaite accord avec les résultats du % d'absorption en eau.
- La spectroscopie IRTF des géopolymères avant et après attaque montre dans tous les cas la bande localisé à 1386 cm⁻¹ correspondant à la présence de K_2CO_3 est presque disparus dus à la dissolution de ces espèces dans l'environnement acide. On note également que dans le cas de KG50% la bande localisé à 1034 cm⁻¹ avant attaque

acide est déplacé vers une fréquence inférieure soit 1018 cm⁻¹ ce qui prouve que la structure de base de ce matériau a été affecté par l'attaque acide

- Les échantillons KG0% et KG20% ne présente pas de changement au niveau de la bande principale localisé à 1034 cm⁻¹ après attaque acide ce qui prouve que la structure de base n'a pas été affecté par l'acide chlorhydrique.
- La compression sur les différents matériaux consolidés montre que les échantillons ont un comportement élastique ductile avec une phase de ramollissement forte avant la rupture caractérisant la résistance des matériaux à la propagation soudaine des fissures. On note un allongement proportionnelle au % d'incorporation du sédiment de dragage par contre la force exercé est au contraire, elle diminue avec l'augmentation du déchet utilisé par contre.
- La contrainte mécanique diminue avec l'augmentation du % d'incorporation du sédiment de dragage.

Références bibliographique

[1] Raouf Achour « valorisation et caractérisation de la durabilité d'un matériau routier et d'un béton à base de sédiments de dragage » thèse doctorat, Lille 1, 11 décembre 2013.

[2] Raphaëlle Pouhet « Formulation and durability of metakaolin-based geopolymers» ,thése Doctorat , Toulous , 25 juin 2015 .

[3] Vincent Dubois « Etude du comportement physico-mécanique et caractérisation environnementale des sédiments marins» thèse doctorat , Université d'Artois , 31 janvier 2006 .

[4] M.Harrat, « contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique étude sur site : unité Maghreb céramique de Touggourt ». Mémoire magister de l'université de Kasdi Merbah de Ouargla, 31/01/2007.

[5] M.koneshloo « Caractérisation, estimation et valorisation de gisements d'argiles kaoliniques du bassin des charentes » Thèse de doctorat de l'école des mines de Paris, 16/11/2007.

[6] Anger B « Caractérisation de sédiments fins de retenues hydroélectriques en vue d'une orientation vers des filières de valorisation matière » Thèse de doctorat, Caen, 2014 .

[7] Zentar R, Abriak N, Tran N, « Caractérisation et étude de l'impact sur l'environnement de sédiments dragués dans le nord de France » *vol 2*,2009.

[8] Tran Ngoc Thanh, Valorisation de sédiments marins et fluviaux en technique routière , thèse doctorat , Université d'Artois , 16 février 2009.

[9] Franck Agostini « Inertage et valorisation des sédiments de dragage marins » thèse doctorat, L'Ecole Centrale de Lille, Le 19 Juin 2006.

[10] Vincent Dubois « Etude du comportement physico-mécanique et caractérisation environnementale des sédiments marins» thèse doctorat, Université d'Artois, 31 janvier 2006. [11] Souhila Kribi, Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage, thèse doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 23 septembre 2005.

[12] Jocelyn Ramaroson, Calcination des Sédiments de Dragage Contaminés. Etudes des Propriétés Physico-chimiques, thése doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 13 mars 2008.

[13] C. Alzieu. Impact des dragages : programme de recherche IFREMER, Journées techniques et scientifiques du CETMEF, 2001, Paris

[14] Zentar R , Dubois , Abriak N.E « Les sédiments marins dans le domaine routier » Symposium TREMTI (Traitement et Retraitement des Matériaux pour Travaux d'Infrastructures), Paris (France), 24-26 octobre 2005.

[15] Maroua Zerzouri . «Valorisation de quelques argiles Marocaines pour, l'élaboration de matériaux géopolymères» Memoire de fin d'etudes Université de Limoge 2014-2015.

[16] C Alzieu., C Andral., P Bassoullet., B Boutier. Bioévaluation de la qualité environnemental des sédiments portuaires et des zones d'immersion. Plouzane edition Ifremer, 2003, 247p

[17] Najet essaidi « Formulation de liant aluminosilicaté de type géopolymère à base de différentes argiles Tunisiennes » thése doctorat , Limoges , 12 Décembre 2013.

[18] Huynh Hieu Thao , IFSTTAR, Département Matériaux et Structures (MAST) / Laboratoire Formulation, Microstructure, Modélisation et Durabilité (FM2D) , 2ème Séminaire Français sur les Géopolymères , 21-22 nov 2013 .

[19] Elodie Prudhomme « Rôles du cation alcalin et des renforts minéraux et végétaux sur les mécanismes de formation de géopolymères poreux ou denses » thèse doctorat , Limoges , 20 septembre 2011.

[20] Bourlon, Arnaud « Physico-chimie et rhéologie de géopolymères frais pour la cimentation des puits pétroliers » thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2010.

[21] J.Delatte et G.Facy « Des bétons antiques aux géopolymères. Arts et Métiers» Magazine, vol.180, p.8-16, (1993).

[22] L. Weng, K. Sagoe-Crentsil, «Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis Low Si/Al ratio systems» vol. 42, p. 2997-3006, (2007).

[23] Duxson, Peter « The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers » thèse doctorat, University of Melbourne , 2006 .

[24] F. Gridi Bennadji. « Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblages muscovite – kaolinite ». Thèse de doctorat, Université de Limoge.
Département Matériaux Céramiques et Traitements de Surface, (2007).

[25] Rees, Catherine Anne « Mechanisms and kinetics of gel formation in geopolymers » thèse doctorat , The University of Melbourne, 2007 .

[26] Jacques Richard Mache «minéralogie et propriétés phisiqco-chimique des smectit de Bana et Sabgha (Cameron). Utilisation dans la décoloration d'une huile végétale alimentaire » thèse en COTUTELLE présentée à l'Université de Liège. Ecole doctorale du Département de Géologie (2013).

[27] A. Michot. « Caractéristiques thermo physiques de matériaux à base d'argile, évolution avec des traitements thermiques jusqu'à 1400°C». Thèse de Doctorat. (GEMH). ENSCI Limoges (2008).

[28] H. Henon. « Elaboration de matériaux poreux géopolymères à porosité multi-échelle et contrôlée», Thèse de doctorat de l'université de limoges (2012).

[29] V. M. S.Muniz, R. A.Manzano, B. S. Sampieri, G-T. J. Ramon, A. J. L.Reyes, Perez-B. J. J. Apatiga L. M. Zildivar-C. A. and B. V. AMIGO «The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer». Materials Letters, vol. 65, p. 995-998, (2011).

[30] M. Pentrak, J. Madejova, P. Komadel «Acid and alkali treatment of kaolins». Clay Minerals, vol. 44, p. 511-523, (2009).

[31] J.Davidovits « Geopolymer Chemistry and Applications », 3e éd, Institut Géopolymère, France, p. 3-32, (2011).

[32] M. Reinholdt «Synthèse en milieu fluoré et caractérisation de Phyllosilicate de type Montmorillonite. Etude Structurale par Spectroscopies d'Absorption des Rayons X et de Résonance Magnétique Nucléaire » Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace, (2001).

[33] S.Caillerre, S.Henin, M.Rautueau «Minéralogie des argiles, classification et nomenclature». Masson, Paris, p 1-189, (1982).

[34] J. Davidovits «Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. Journal of Thermal Analysis» vol. 37, p.1633-1656, (1991).

[35] H.belkacem «Caractérisation et valorisation du kaolin de Tamazert » thèse de Doctorat, Université A. Mira de Béjaia, (2007).

[36] R, Lakhdar, « Etude thermodynamique de matériaux frittés à base du kaolin Tamazert » Mémoire de magistère, Université de Mentouri-Constantine, (2006). [37]M. Rozalen, F.J. Huertas, P.V. Brady «Experimental study of the effect of pH and temperature on the kinetics of montmorillonite dissolution». Geochimica and Cosmochimica Acta, vol. 73, p. 3752-3766, (2009).

[38] F.Zibouche « phénomène physico-chimiques liés aux transformations des kaolins». Thèse de doctorat de l'université de boumerdes, 08/02/2009.

[39] Xu H. et J.S.J. Van Deventer «Geopolymerisation of multiple minerals» Minerals Engineering, vol. 15, no 12, p. 1131-1139, 2000.

[40] Pouliot N. et al « Comportement de fondations stabilisées au ciment et au bitume dans un climat de grand froid » Congrès annuel de l'Association des Transports du Canada, Québec 2004.

[41] J. Davidovits « First international conference of alkaline cements and concretes Properties of geopolymer cements». Kiev (Ukraine), p. 131-149, (1994).

[42] D. Wetshondo Osomba « Caractérisation et valorisation des matériaux argileux de la Province de Kinshasa (RD Congo) » Thèse de Doctorat, university of Liege, 2012.

[43]M. Rozalen, F.J. Huertas, P.V. Brady, «Experimental study of the effect of pH and temperature on the kinetics of montmorillonite dissolution». Geochimica and Cosmochimica Acta, vol. 73, p. 3752-3766, (2009).

[44] J. G. S.Van Jaarsveld « The effect of composition and temperature on the properties of fly ash and kaolinite-based geopolymers». Chemical Engineering Journal, vol. 89, p 63-73, (2002).

[45] T.cherifi, K.Harbi « Analyses physico-chimiques des sous-produits du kaolin GW1 et GW2 du complexe d'El Milia ».Mémoire de fin d'étude de l'université de Béjaia, 2005/2006.

[46] N.S.Soro « Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite ».Thèse de doctorat de l'université de Limoges, 12/06/2003.

[47] D.Lima de Sousa, (2005) « Etude pétrologique et cristallochimique du kaolin de laRivière Capim pour implications industrielles ». Thèse de doctorat, RP2E, Institut NationalPolytechnique de Lorraine, Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy.

[48] E.Galan, P.Aparicio, I.Gonzalez, A.LA Iglesia « Influence of associated components of kaolin on the degree of disorder of kaolinite as determined by XRD », dans: «Geologica Carpathica Clays». Vol. 3, N° 2, p. 59-75,(1994).

[49] Delineau T. «Les argiles kaoliniques du bassin des Charentes (France): Analyses typologique, cristallochimique, spéciation du fer et applications », Thèse de doctorat (Sous la direction de J. Cases), Institut National Polytechnique de Lorraine, Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy, (1994).

[50] P. Silva, K. Sagoe-Crenstil and V. Sirivivatnanon «Kinetic of géopolymérisation: role of Al₂O₃ and SiO₂». Cement and Concrete Research, vol.37, p.512-518, (2007).

[51] S.G. Acebal, A. Mijovilovich, E. Rueda, M.E. Aguirre, C. Saragovi, Iron-oxide «mineralogy of a Mollisol from Argentina: A study by selective-dissolution techniques, X-ray diffraction, and Mössbauer spectroscopy» Clays and Clay Minerals, 2000, vol.48, p. 322-330.

[52] T. Léonel « Géopolymères obtenus a partir d'une argile kaolinite » mémoire de master en chimie, Université de youndé I, 2011-2012.

[53] P. Steins, A. Poulesquen, F. Frizon, O. Diat, J. Jestin, J. Cause, D. Lambertin and S. Rossignol. «Effect of aging and alkali activator on the porous structure of a geopolymer». J of Appl Cryst, vol. 47. P. 316–324, (2014).

[54] F.ZIBOUCHE « phénomène physico-chimiques liés aux transformations des kaolins» Thèse de doctorat de l'université de boumerdes, 08/02/2009.

[55] X.X Michaud, E. Joussein, S. Rossignol. Gao, P «Behavior of metakaolin-based potassium geopolymers in acidic solutions» Journal of Non-Crystalline Solids 380 (2013) 95–102.

[56] M. Zhang, T. El-Korchi, G. Zhang, J. Liang, M. Tao, «Synthesis factors affecting mechanical properties. Microstructure and chemical composition of red mud–fly ash based geopolymers» Fuel. Vol. 134, p. 315–325, 2014.

[57] S.Srivastava, R. Chaudhary et D. Khale «Influence of pH, curing time and environmental stress on the immobilization of hazardous waste using activated fly ash» Hazardous Materials, 2008, vol. 153, p. 1103-1109.

[58] F.ZIBOUCHE « phénomène physico-chimiques liés aux transformations des kaolins» Thèse de doctorat de l'université de boumerdes, 08/02/2009.

[59] X.X Michaud, E. Joussein, S. Rossignol. Gao, P «Behavior of metakaolin-based potassium geopolymers in acidic solutions» Journal of Non-Crystalline Solids 380 (2013) 95–102.

[60] R.R.LLoyd, J.L.Provis, J.S.J.Van Deventer «Acid resistance of inorganic polymer binders. 1. Corrosion rate » Materials and Structures, in press, DOI 10.1617/s11527-011-9744-7, 2011.

[61] L. Mahtout « Influence de la consommation des réactifs de flottation sur la séléctivité des métaux Pb/Zn (MINE AMIZOUR) » thèse de doctorat, Université de Béjaia, 2009.

[62] S.leila «Caractérisation et valorisation des rejets issus du traitement du minerai Pb/Zn (mine d'Amizour)» mémoire de magister de l'université de béjaia (2011-2012).

[63] Diaz E.I, Allouche E.N, klund S « Factors affecting the suitability of fly ash as source material for geopolymers» Fuel: 89 (2010) 992–996.

[64] J.N.Djobo Yankwa « effets de l'incorporation d'adjuvants minéraux sur les propriétés de ciments géopolymères à base de scories volcaniques» Année 2013.

[65] T. N Leonel «Comportement thermique des géopolymère obtenus a partir d'une argile kaolinite» Thèse de master de l'université de Yaoundé I 2013.

[66] O. Castellein « Influence de la vitesse du traitement thermique sur le comportement d'un Kaolin, application au frittage rapide» Thèse de l'Université de Limoges n° 60, 2000.

[67] C.A. Ress, J.L. Provis, G.C. Luckey, J.S.J, Van Deventer « Attenuated total reflectance Fourier transform infrared analysis of fly ash geopolymer gel aging» Langumir 2007, vol. 23, p. 8170-9.

[68] N. Bouzidi, S. Aissou, N. Concha-Lozano, P. Gaudon, G. Janin, L. Mahtout, D. Merabet, Research Color and ApplicationVolume (39) issue (5) pp 499-505 Octobre (2014).

[69] A. Autef, E. Joussein, A. Poulesquein, G. Gasgnier, S. Pronier, S. Rossignol, Influence of metakaolin purities for the potassium geopolymer formulation : the existence of several networks, Journal of Colloid and Interface Science.

[70]B. Innocent, D. Pasquier, F. Ropital, F. Hahn, J.M. Léger, K.B. Kokoh« FTIR spectroscopy study of the reduction of carbon dioxide on lead electrode in aqueous medium, Appl. Catal. B Environ» p 94, 2012.

[71] C.A. Ress, J.L. Provis, G.C. Luckey, J.S.J. Van Deventer« In situ ATR-FTIR study of the early stages of fly ash geopolymer gel formation» Langmuir, 2007, vol. 23, p. 9076-9082.

[72] J. Song X, M. Marosszeky, M. Brungs et Z-T. Chang, «Response of geopolymer concrete to sulphuric acid attack», proceeding, 4th InternationalConference on Geopolymers, Juin 26.-Aout 1, Saint Quentin, France, 4 p, (2005).

[73] S.Srivastava, R. Chaudhary et D. Khale «Influence of pH, curing time and environmental stress on the immobilization of hazardous waste using activated fly ash» Hazardous Materials, 2008, vol. 153, p. 1103-1109.

[74] T.W.Cheng, J.Chiu, (2003), « Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag». Minerals Engineering, 16, 205-210.

[75]A. Allahverdi, F. Skavara« Nitric acid attack on hardened paste of geopolymeric cements » part 1, Ceram.-Silik. 45 (2001) 81–88.

[76] E. Prud'homme, A. Autef, N. Essaidi, P. Michaud, B. Samet, E. Joussein, V S.Rossignol, «Defining existence domains in geopolymers through their physicochemical properties, Applied Clay Science» vol. 73, p. 26-34, 2012.

[77] A. Autef « Formulation géopolymère: influence des rapports molaires Si/K et Si/Al sur les réactions de polycondensation au sein de gels aluminosilicatés ». Thèse de l'université de Limoges, 2013.

[78]M. Zhang, T. El-Korchi, G. Zhang, J. Liang, M. Tao. «Synthesis factors affecting mechanical properties, microstructure, and chemical composition of red mud–fly ash based geopolymers» Fuel, vol. 134, p. 315–325, 2014.

[79]A. Elimbi, HK. Tchakoute, D. Njopwouo « Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements» Constr Build Mater, vol. 25, p. 2805–2812, 2011.

[80]M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo « study of the effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash» Cem Concr Res, vol. 37, p. 671–9, 2007.

[81] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, S.W. Mallicoat, W. M. Kriven, J.S.J. van Deventer « Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. Colloids and Surfaces a Physicochemical». Eng. Aspects, 2005, vol. 269, p.47–58.

[82] K. Ishikawa, T. Yoshioka, T. Sato, A. Okuwaki « Solubility of hematite in LiOH, NaOH and KOH solutions, Hydrometallurgy » vol. 45, p. 129-135,1997.

[83] F. Gouny « Nouveau système constructif multi matériaux bois/liant géopolymères/brique de terre crue: formulation, caractérisation et transfert d'échelle ». Université de Limoges, 2013.

Résumé

Le but de ce travail est la valorisation d'un sédiment de dragage issu du port de Bejaia dans le domaine de géopolymère. Pour se faire différents pourcentages massiques soient : 0%, 20%, 30%, 50% et 100% du sédiment sont introduit à la pâte de géopolymère à base de métakaolin. Plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser les matériaux après consolidation comme la DRX, IRTF et MEB. L'étude des changements physique pendant 28 jours montre que l'échantillon KG20% est stable. Les résultats de IRTF sur les échantillons après attaque acide montre que KG0% et KG20% ne présente pas de changement au niveau de la bande principale localisé à 1034 cm⁻¹ ce qui prouve que la structure de base n'a pas été affecté par l'acide chlorhydrique. L'étude des propriétés mécanique après 21 jours d'élaboration montre que la contrainte mécanique diminue avec l'augmentation du % d'incorporation du sédiment de dragage.

Mot clés : Géopolymère, métakaolin, sédiment de dragage, valorisation.

Abstract

The aim of this work is the valorization of a dredged sediment from the Bejaia port in the field of geopolymer. Different mass percentages of the sediment: 0%, 20%, 30%, 50% and 100% are introduced into the metakolin-based geopolymer paste. Several techniques have been used to characterize the materials after consolidation such as XRD, FTIR and SEM. The study of physical changes during 28 days shows that KG20% sample is stable. The FTIR results on samples after acid attack show that KG0% and KG20% show no change in the main band located at 1034 cm⁻¹, which proves that the basic structure was not affected by hydrochloric acid. The study of the mechanical properties after 21 days of elaboration shows that the mechanical stress decreases with the increase of the % incorporation of the dredged sediment.

Keywords: Geopolymer, metakaolin, dredged sediment, valorization.