

Effet de la variabilité des sédiments de dragage sur les propriétés mécaniques d'un mortier géopolymérisé

Lisa MONTEIRO¹, Nadia SAIYOURI¹, Jacqueline SALIBA¹ & Humberto YANEZ-GODOY¹

¹ Université de Bordeaux, UMR 5295, Institut de Mécanique et d'Ingénierie (I2M), CNRS, Esplanade des Arts et Métiers, 33405 Talence, France.

RESUME : L'objectif de ce travail est d'utiliser les sédiments de dragage vaseux du Grand Port Maritime de Bordeaux (GPMB) en tant que précurseur à la géopolymérisation pour développer un liant écologique tout en prenant en compte la variabilité de la fraction sableuse des sédiments en fonction du lieu de dragage. Afin d'étudier l'influence de la co-valorisation du sable de dragage avec le liant développé, plusieurs formulations ont été établies avec des taux de 20%, 40% et 60% de sable en fonction de la masse de sédiment. Les résultats ont montré que l'ajout de sable permet de réduire les temps de prise ainsi que le retrait important des liants géopolymères développés par amélioration du squelette granulaire et de la porosité. Cependant au-delà de 7 jours, les performances mécaniques des liants se dégradent à mesure que le pourcentage en sable augmente. Les observations faites par microscopie électronique à balayage montrent qu'avec l'ajout de sable, les quantités de gel N-A-S-H diminuent et ne suffisent pas à lier les grains de sable à la matrice, créant ainsi des zones de vides, des microfissures et des matrices hétérogènes. Ces résultats permettent de mettre en avant l'influence de la variabilité des sédiments sur les propriétés mécaniques et l'importance de la cinétique de développement du gel géopolymère.

Mots clés : Sédiments de dragage, géopolymérisation, variabilité, écologie

I. INTRODUCTION

À la veille des lois pour l'économie bleue qui interdiront le rejet en mer des sédiments et résidus de dragages pollués, il est nécessaire pour les ports de trouver de nouvelles voies de gestion des sédiments. Parmi les alternatives de valorisations existantes, l'utilisation des sédiments en tant que précurseur dans le procédé de géopolymérisation est prometteuse. Leur composition minéralogique, leur finesse ainsi que leur proportion en phase amorphe ont permis, dans une précédente étude [1], de formuler un liant écologique sans traitement chimique ou thermique préalable. Néanmoins, le retrait au séchage important du liant formulé nécessite de faire l'objet d'amélioration puisqu'il peut entraver son application. De nombreuses études à ce propos ont rapporté que les géopolymères, en comparaison avec les bétons formulés à partir de ciment, peuvent montrer une résistance élevée, d'excellentes propriétés thermiques et une très bonne

durabilité mais un retrait plus important [2-4]. En-dehors du retrait, la variabilité des propriétés physico-chimiques des sédiments peut aussi représenter un frein pour leur valorisation.

L'objectif de ces travaux est d'observer l'impact de la variabilité granulométrique des sédiments de dragage sur les propriétés mécaniques et la microstructure du liant développé mais aussi de réduire le retrait linéaire avec l'utilisation de sable de dragage présent naturellement dans l'estuaire pour limiter l'usage de sable de carrière.

II. PROGRAMME EXPERIMENTAL

A. Matériaux de l'étude et formulations utilisées

Les sédiments utilisés dans cette étude proviennent d'une campagne de dragage réalisée par le GPMB dans l'estuaire de la Garonne. L'estuaire est majoritairement composé de deux fractions granulométriques distinctes : des sédiments à forte tendance sableuses en amont de l'estuaire et des sédiments limoneux-vaseux en aval. Les sédiments limoneux-vaseux ont été récupérés à Bassens. Ils sont caractérisés par une fraction granulométrique limoneuse importante (67,8 % à 73,6%), de particules sableuses entre 28,22 % et 21,83 % et d'une faible fraction argileuse (3,98 % à 4,57 %). Ils possèdent une densité de 1,47 g/cm³ et sont composés principalement de silice (41,38 %m) et d'alumine (14,19 %m). Les sédiments sableux sont composés majoritairement de sables fins à 94,65 % avec quelques particules plus grossières. Les courbes granulométriques des sédiments sont présentées figure 1.

Suite à des essais menés préalablement [1], les sédiments de Bassens ont été utilisés en tant que précurseur sans traitement chimique ou thermique au préalable. Seul un séchage naturel par évaporation a permis d'utiliser les sédiments à des teneurs en eau de 30%. La solution activatrice utilisée a été préparée en mélangeant une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 4M, obtenue par dissolution de pastilles dans de l'eau déminéralisée, et du silicate de sodium (Na₂SiO₃) de la gamme Géosil fourni par Xatico Benelux France. Les ratios choisis ont été de 1,5 pour le rapport Na₂SiO₃/NaOH et de 0,3 pour le rapport Activateurs/Précurseurs. Les choix se sont basés sur des essais préliminaires ainsi que sur les rapports préconisés par Davidovits [5] tout en limitant l'utilisation des activateurs et particulièrement du silicate pour des raisons écologiques [6].

Afin d'étudier l'influence de la variabilité des sédiments sur le mortier formulé, le liant étant le géopolymère obtenu par l'activation des sédiments limoneux vaseux avec la solution activatrice, trois formulations ont été définies. Le choix des pourcentages de sable s'est basé sur la répartition granulométrique présente naturellement dans l'estuaire de la Garonne représentée sur la figure 1. Ainsi, 3 formulations ont été établies : 20S80A avec 20% de sable et 80% d'argile (vase limoneuse-argileuse), 40S60A avec 40% de sable et 60% d'argile et 60S40A avec 60% de sable et 40% d'argile.

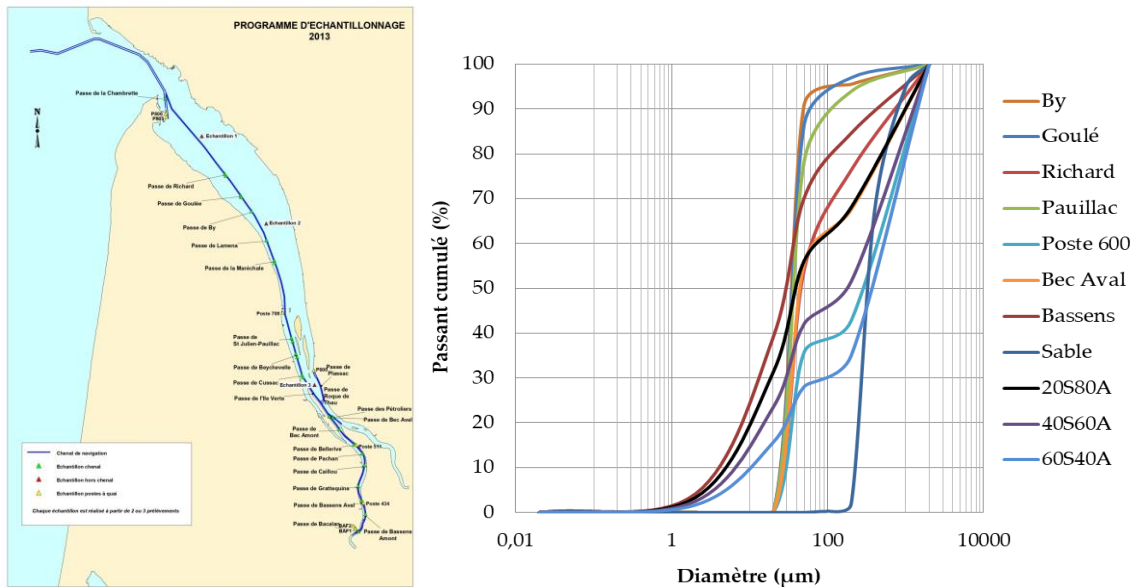


Figure 1. Répartition granulométrique des sédiments présents dans l'estuaire

Le tableau 1 présente les formulations testées dans l'étude. Un rapport Eau/Liant, prenant en compte l'eau présente dans les sédiments et les solutions activatrices, de 0,5 a été appliqué pour toutes les formulations. Les mortiers ont été confectionnés selon la norme NF EN 196-1 dans un malaxeur de 5L. Ils ont été versés dans des moules standards de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ puis vibrés avec une table à choc. Les éprouvettes ont été démoulées au bout de 24h puis conservées dans une salle de conservation à 20 °C et à une humidité relative supérieure à 60 %.

Tableau 1. Formulations utilisées dans l'étude

Reference	Proportions (g)				Ratios	
	Vase	Sable	NaOH	Na ₂ SiO ₃	Sable/Sédiments	Eau/Liant
20S80A	776,53	155,31	108,05	158,83	0,2	0,5
40S60A	728,9	291,9	101,6	149,3	0,4	0,5
60S40A	689,6	414,5	96,2	141,4	0,6	0,5

B. Méthodes d'essais

Les temps de prise des mortiers ont été déterminés avec l'appareil Vicat manuel selon la norme NF EN 196-3 dès la fin du malaxage. Le retrait de séchage linéaire des éprouvettes a été évalué dès démoulage grâce à des comparateurs de 3 µm de précision avec des mesures de perte de masse en parallèle jusqu'à 28 jours. Les mesures de la résistance à la compression et à la flexion ont été réalisées selon la norme NF EN 1015-11 avec une presse électromécanique d'une capacité de 100 kN à une vitesse de chargement constante de $0,6 \text{ mm/min}$. Les éprouvettes ont été testées à 7, 28 et 90 jours. La porosité accessible à l'eau a été mesurée en appliquant la technique de saturation sous vide suivant la description donnée dans NF P 18-459. Les caractérisations

chimiques par microscopie électronique à balayage (MEB) et par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) ont été réalisées avec un microscope MEB EVO 50 à l'aide de la Plateforme Aquitaine de Caractérisation des Matériaux (PLACAMAT).

II. RESULTATS ET DISCUSSIONS

A. Résultats macroscopiques

a. Temps de prise

La figure 2.a présente les résultats de temps de prise des mortiers formulés. L'ajout de sable permet de réduire drastiquement les temps de prises. L'éprouvette 20S80A possède un début de prise et une fin de prise de $24\text{h} \pm 1\text{h}$ et de $48\text{h} \pm 1\text{h}$. L'ajout de sable à hauteur de 40 % à 60 % a permis de réduire le début de prise de 66,7 % à 79,1 % et la fin de prise de 50 % à 62,5 % respectivement. De plus, une augmentation de la densité à l'état frais a été observée à mesure que le pourcentage de sable augmente. Globalement, les premières observations réalisées témoignaient de temps de prise trop élevés dû à un rapport Eau/Liant important qui ralentissait le processus de géopolymérisation. En effet, si l'eau permet de fournir un milieu réactionnel à la géopolymérisation, celle-ci n'est pas absorbée comme lors du processus d'hydratation pour les ciments menant ainsi à une présence importante d'eau lentement évaporable retenue dans la porosité du géopolymères [7]. Les diminutions des temps de prise peuvent ainsi être liées à l'augmentation de la densité des mortiers qui va s'accompagner d'une pression de compactage plus importante dans les éprouvettes menant à la réduction de la porosité par remplissage des pores par les grains de sable [8]. La figure 2.b montre une diminution de la porosité à 90 jours avec l'augmentation du pourcentage en sable. L'augmentation du ratio Sable/Sédiments permet de réduire la porosité de 14,52 % et de 29,74 % avec l'ajout de 40% à 60% de sable respectivement. L'amélioration des temps de prise peut être expliquée avec la diminution de la porosité par remplissage des vides par les sables.

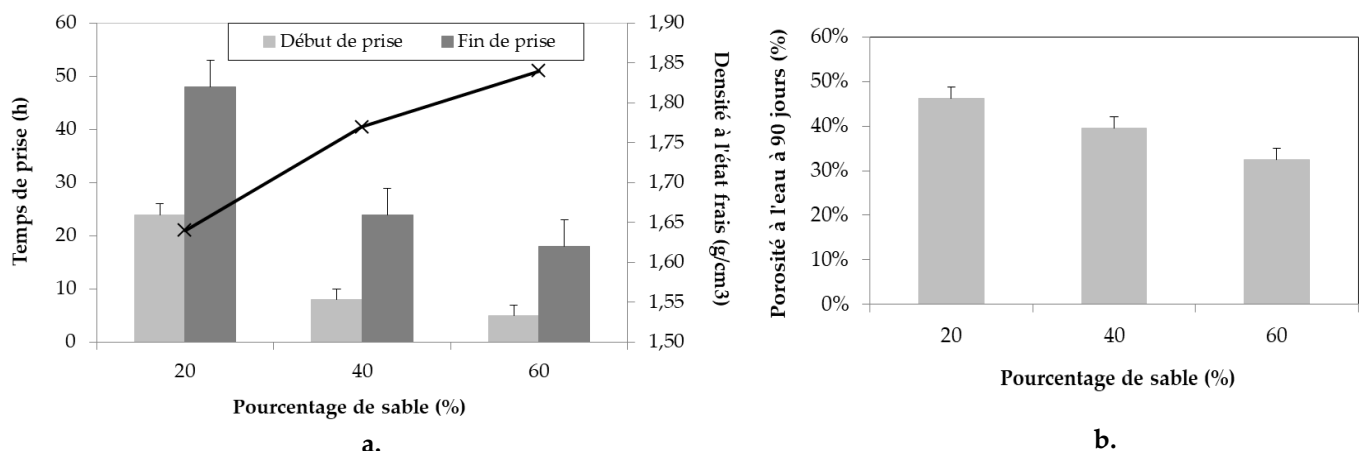


Figure 2. Effet du pourcentage de sable sur les temps de prise, la densité (a) et la porosité à 90 jours (b)

b. Retrait de séchage

La figure 3 illustre les résultats du retrait linéaire et de la perte en eau des éprouvettes en fonction du temps. Le retrait linéaire des éprouvettes a diminué avec l'ajout de sable de dragage. Le retrait commence beaucoup plus rapidement pour l'éprouvette pour la formulation 60S40A. Ceci peut être expliqué par une vitesse d'évaporation plus importante comme le montre les courbes de perte de masse indiquant un réseau poreux différent avec des pores de plus grandes tailles [9]. L'ajout de sable a réduit de 20 % le taux de retrait de séchage en comparaison avec l'éprouvette 20S80A. Néanmoins l'augmentation du pourcentage de sable de 40 % à 60 % ne permet pas de réduire de façon importante le retrait au séchage. A 28 jours, l'ajout de 40 % de sable permet une réduction de 9,47 % du retrait et l'ajout de 60 % permet une réduction encore plus importante du retrait de 15,15 %. La réduction du retrait peut être expliquée par l'amélioration de la rigidité du squelette solide qui favorise la consolidation et par évaporation d'eau plus rapide. Ainsi la matrice du mortier est suffisamment dense pour résister aux pressions de capillarité induites par la perte d'eau [9].

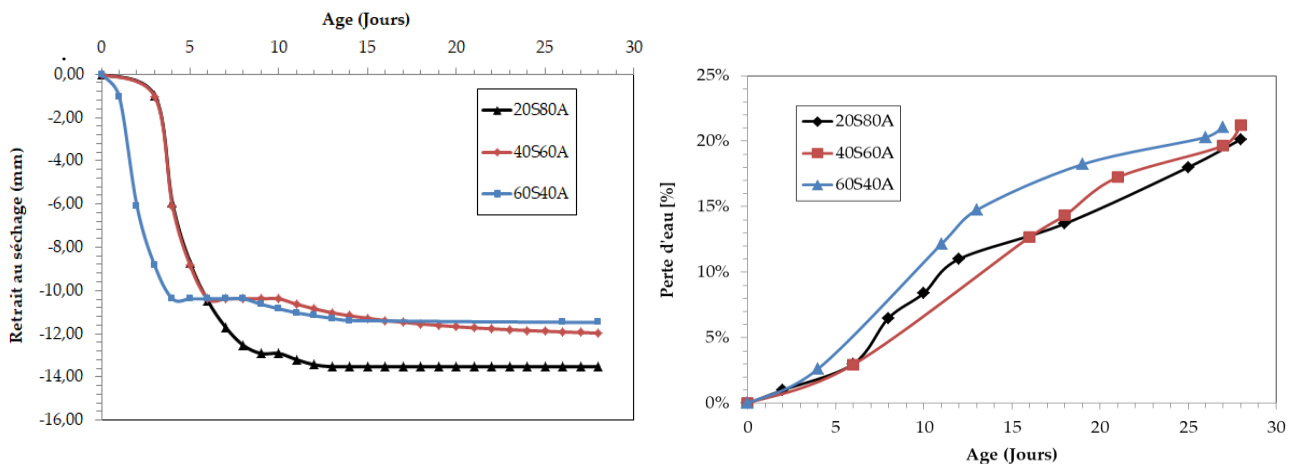


Figure 3. Effet du pourcentage de sable sur le retrait au séchage et la perte en eau en fonction du temps

c. Résistance mécanique

L'évolution des résistances mécaniques en fonction du pourcentage de sable est présentée sur la Figure 4.a. A 7 jours, l'ajout de sable permet d'améliorer la résistance à la compression. Comme vu avec les résultats précédents, l'ajout de sable améliore la rigidité du squelette solide permettant ainsi une diminution de la quantité d'eau dans les matrices au jeune âge ce qui accélère la prise des liants. Néanmoins, à 28 jours cette tendance n'est plus vérifiée puisqu'au-delà de 40 % d'ajout de sable, la résistance diminue. Lorsque le ratio Sable/Sédiments est de 0,4, un gain de résistance de 26,53 % est observé contre une perte de résistance de 16,79 % avec un ratio de 0,6. A 90 jours, un autre comportement est observé, l'ajout de sable à hauteur de 40% à 60% ne permet pas d'atteindre une meilleure résistance mécanique que l'éprouvette 20S80A. Si la plupart des études ont souligné un gain de résistance dans les matrices géopolymères avec l'ajout de sable [10], d'autres au contraire, montrent une diminution à mesure que le ratio optimal d'ajout de sable est

dépassé. Arellano-Aguilar et al. [11] ont déclaré que l'ajout de sable dans les mortiers géopolymères peut réduire la résistance du mortier dû à une faible liaison entre le liant géopolymère et les agrégats. Guades et al. [12] observent une chute de résistance à mesure que la quantité de sable augmente dû à une quantité de gel insuffisante formée lors du processus de géopolymérisation qui ne permet pas de d'adhérer tous les grains de sables à la matrice du mortier. Dans leur article, Li et al [13] observent aussi une diminution des résistances pouvant être corrélées avec la formation de gel. A mesure que le ratio Sable/Sédiments augmente, la quantité de gel formé lors de la géopolymérisation peut ne pas être suffisante pour lier toutes les particules de sable à la matrice. La non-liaison des particules peut conduire à des pertes de résistances lors du chargement en compression. Si l'amélioration des temps de prise et du retrait peut être expliquée avec la diminution de la porosité par remplissage des vides par les sables, les résultats présentés dans cette partie mettent en avant l'importance de la formation du liant géopolymère qui serait l'un des facteurs clés de la résistance mécanique du mortier. L'ajout de sable augmente la proportion de grains dans la matrice géopolymère ce qui nécessite une quantité de liant géopolymère plus importante pour les recouvrir et les lier [13]. Si la quantité de liant géopolymère n'est pas suffisante pour lier ces particules ensemble et que l'ajout de sable diminue la quantité de précurseur, cela peut conduire à une diminution de la résistance à la compression. L'effet de remplissage des particules de sables reste un mécanisme possible pour expliquer le développement de résistance du mortier géopolymère au jeune âge mais au-delà de 7 jours, l'influence de la formation de gel semble prédominer. Dans notre étude, la perte de résistance serait ainsi expliquée par une quantité de géopolymère non suffisante pour créer une matrice uniforme. Ainsi, l'utilisation de sédiments avec une fraction sableuse supérieure à 20% nécessiterait l'ajout de matériaux supplémentaires comme le métakaolin ou les cendres volantes pour assurer une quantité suffisante de liant et ainsi permettre de compenser les pertes de résistances dû à l'ajout de sable. La figure 4.b présente les résultats de résistance à la flexion des éprouvettes. Jusqu'à 28 jours, les résultats de résistances sont comparables malgré l'augmentation du ratio Sable/Sédiments contrairement aux résultats en compression.

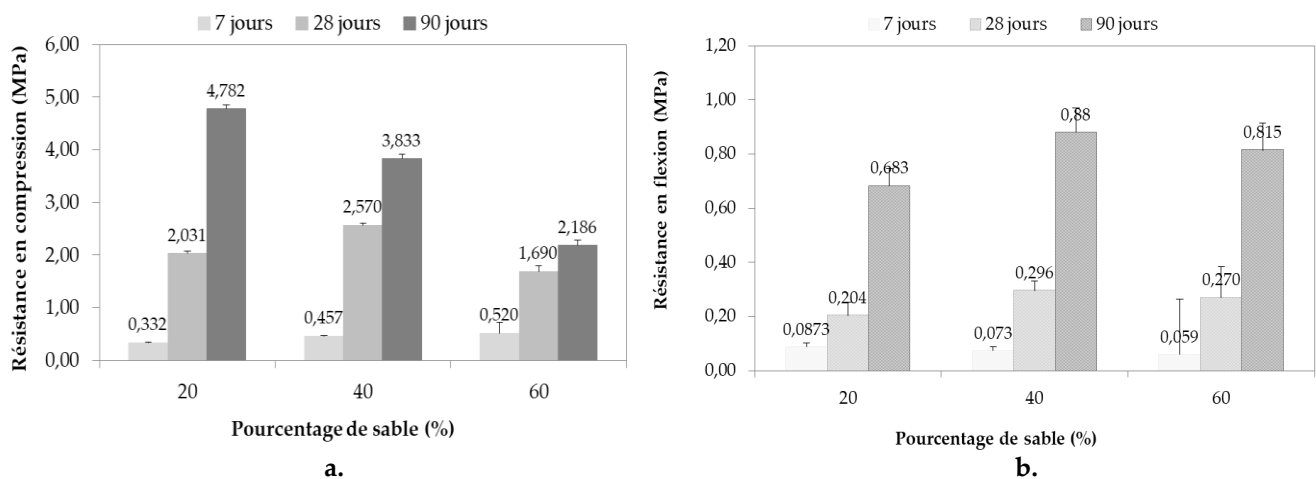


Figure 4. Effet du pourcentage de sable sur les résistances mécaniques à la compression (a) et à la flexion à 28 jours (b)

B. Résultats microscopiques

a. Observations MEB/EDS

Des analyses MEB et EDS ont été menées sur les éprouvettes afin de déterminer le lien entre la microstructure et les résultats observés macroscopiquement. Les résultats sont présentés sur la Figure 6. Les images MEB montrent la présence de quartz cristallin, identifiable par leur forme irrégulière et leur surface lisse, entouré d'une matrice gélifiée.

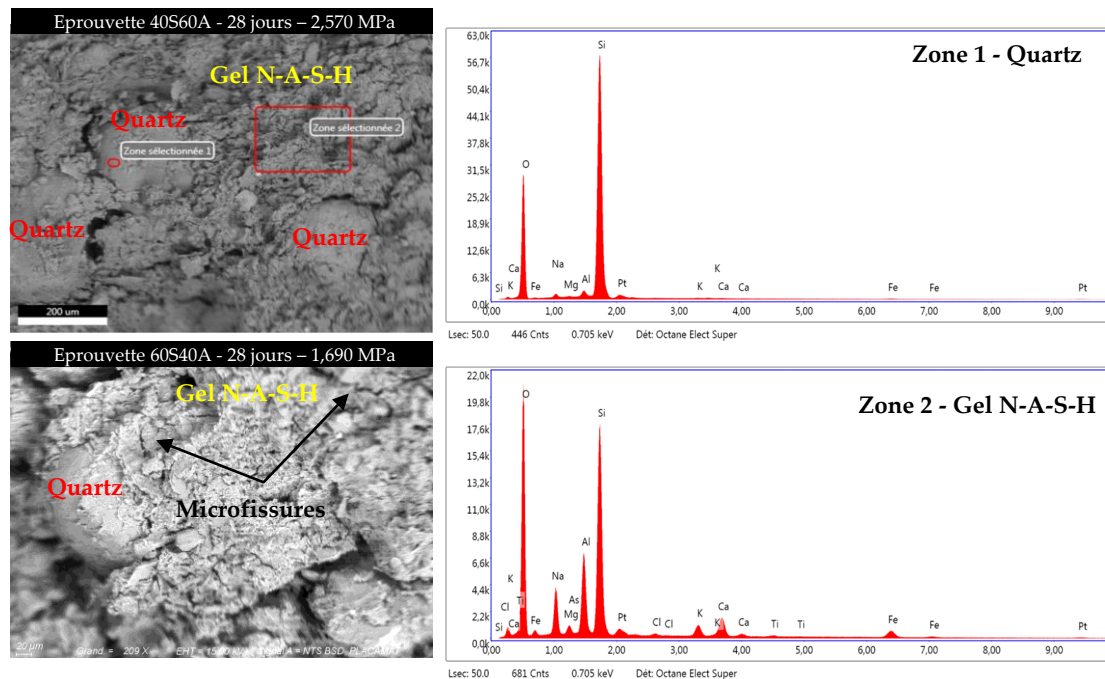


Figure 6. Observation MEB des éprouvettes 40S60A et 60S40A et EDS associé

Les résultats de l'EDS montrent que la phase liante principale est constituée d'un gel amorphe composé de Si, Al, Na, O couramment identifiés comme un gel N-A-S-H [11] et de grains de quartz. Comme le montre la figure 6, la composition microscopique du mortier géopolymère peut être divisé en deux parties : la fraction sableuse et fraction gel/liante. Les particules de quartz semblent agir comme des centres de nucléation pour la formation de la matrice géopolymère [13]. Cependant, lorsque le pourcentage de sable augmente, on observe une matrice moins uniforme mais aussi l'apparition de microfissures confirmant des liaisons faibles entre la matrice et les grains. Nematollahi et al. [14] ont observé lors de leur essai, une diminution de la résistance mécanique de leur géopolymère à mesure que l'usage de sable augmente dû à l'augmentation de microfissures dans leur échantillon. Ainsi l'ajout de sable peut générer des microfissures aux interfaces sable/matrice qui seraient responsable d'une concentration de contrainte plus importante et ainsi d'une perte de résistance comme observée précédemment. Des zones obscures où les vides peuvent être distingués ont été observées. Les pertes de résistance mécaniques seraient donc liés à l'apparition de microfissures malgré une diminution du retrait pour les

éprouvettes avec du sable mais aussi à l'insuffisance de gel N-A-S-H qui ne permet pas une bonne cohésion des grains de quartz dans la matrice.

b. Cartographie EDS

Une analyse par cartographie a été menée sur l'éprouvette 20S80A. L'analyse globale des phases montre une présence majeure du gel N-A-S-H. Il convient de noter qu'il existe deux sources possibles d'atomes Si pour la géopolymérisation : le quartz et d'autres minéraux Al-Si présents dans les argiles comme la kaolinite ou l'illite [15]. Ici, les sédiments ne sont pas activés thermiquement, ainsi les cristaux de quartz demeurent cristallins et leur activité dans l'environnement alcalin est très limitée. En conséquence, les cristaux de quartz ne participent pas à la géopolymérisation et restent sous forme de fines particules dans la matrice géopolymère. Comme supposé précédemment, il n'y a pas de relation entre le sable et la géopolymérisation, celui-ci permet uniquement d'améliorer le squelette granulaire. L'analyse de la microstructure permet de confirmer les pertes de résistance dues à des gradients de déformation et à des zones de concentration de contrainte créées par manque de gel N-A-S-H.

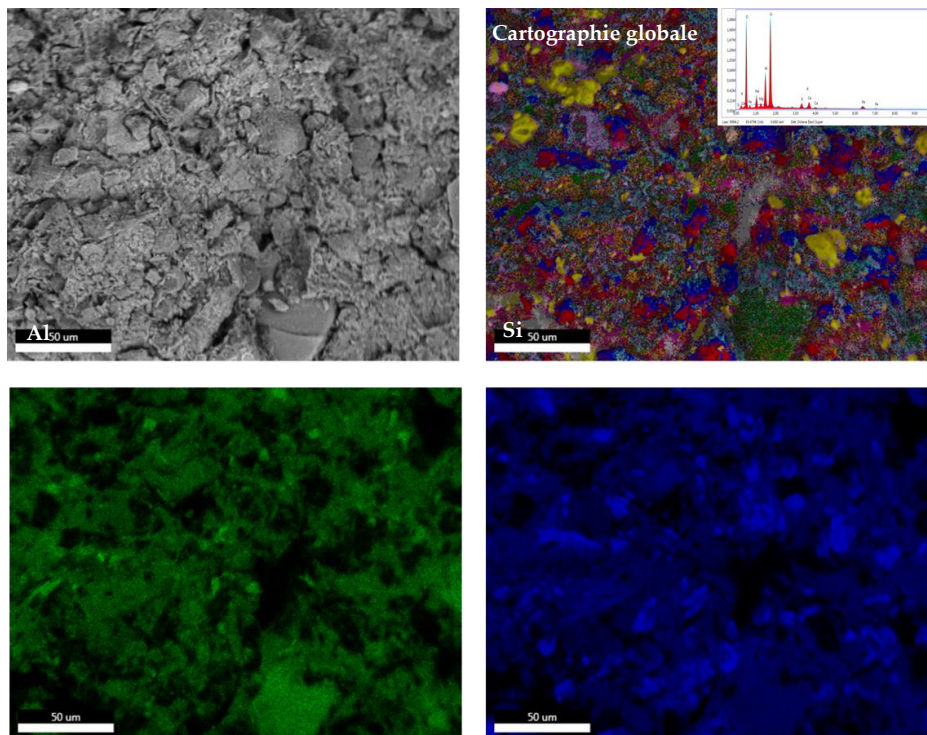


Figure 8. Cartographie de l'éprouvette 20S60A

IV. CONCLUSION

Dans cette étude, l'influence de la variabilité granulométrique des sédiments dragués sur l'estuaire de la Gironde sur le comportement mécanique d'un mortier géopolymérisé a été évaluée. Plusieurs résultats ont pu être observés :

- L'incorporation de sable dans la matrice géopolymère permet de réduire les temps de prise jusqu'à 62,5% ainsi que le retrait des mortiers de 15,15% grâce à un effet de remplissage fourni par les particules de sable,
- Malgré des gains des résistances à 7 jours et une porosité plus faible à 90 jours pour l'éprouvette avec plus de sable, l'effet de remplissage des sables ne permet d'améliorer la résistance à la compression des éprouvettes. Ceci peut être dû à la quantité réduite de liant géopolymère et aux faibles propriétés de l'interface de transition entre le sable et la matrice,
- Les analyses MEB, EDS ont permis de mettre en avant l'importance de la formation du gel N-A-S-H qui est un facteur clé pour le développement des résistances mécaniques au-delà de la porosité ou du retrait,
- La variabilité granulométrique affecte les paramètres mécaniques des liants géopolymères développés, cependant, l'ajout de précurseurs aluminosilicatés supplémentaires comme le métakaolin ou les cendres volantes pourrait permettre d'avoir des résultats moins dépendants de la variabilité des sédiments,
- Des essais de durabilité comme la lixiviation et la pénétration des ions chlorure devront compléter cette étude afin de mieux comprendre le comportement à long terme des mortiers mis en place.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. Monteiro, N. Saiyouri, J. Saliba, & H. Yanez-Godoy. (2022). Développement d'un liant écologique par géopolymérisation des sédiments de dragage non-traités. *Academic Journal of Civil Engineering* 371-378.
- [2] Li, N., Shi, C., Zhang, Z., Wang, H. et Liu, Y., (2019). A review on mixture design methods for geopolymer concrete. *Composites Part B: Engineering*;178,107490.
- [3] Zhang, B., Zhu, H., Feng, P. et Zhang, P., (2022). A review on shrinkage-reducing methods and mechanisms of alkali-activated/geopolymer systems : Effects of chemical additives. *Journal of Building Engineering* 49, 104056. doi : 10.1016/j.job.2022.104056

-
- [4] Yang, Y., Chen, Z., Feng, W., Nong, Y., Yao, M. et Tang, Y., (2021). Shrinkage compensation design and mechanism of geopolymer pastes. *Construction and Building Materials* 299, 123916. doi : 10.1016/j.conbuildmat.2021.123916
- [5] Davidovits, J., 2005. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 37(8), pp.1633–1656.
- [6] Habert, G. et Ouellet-Plamondon, C., (2016). Recent update on the environmental impact of geopolymers. *RILEM Technical Letters* 1, 17. doi : 10.21809/rilemtechlett.2016.6
- [7] Park, S. et Pour-Ghaz, M., (2018). What is the role of water in the geopolymerization of metakaolin? *Construction and Building Materials* 182, 360–370.
- [8] Chen, S., Ruan, S., Zeng, Q., Liu, Y., Zhang, M., Tian, Y. et Yan, D., (2022). Pore structure of geopolymer materials and its correlations to engineering properties : A review. *Construction and Building Materials* 328, 127064. doi : 10.1016/j.conbuildmat.2022.127064
- [9] Saliba, J., Rozière, E., Grondin, F. et Loukili, A., (2011). Influence of shrinkage-reducing admixtures on plastic and long-term shrinkage. *Cement and Concrete Composites*. 33(2), 209–217. doi : 10.1016/j.cemconcomp.2010.10.006
- [10] Wang, Y., Wang, Y. et Zhang, M., (2020). Effect of sand content on engineering properties of fly ash-slag based strain hardening geopolymer composites. *Journal of Building Engineering* 101951. doi : 10.1016/j.jobbe.2020.101951
- [11] Arellano-Aguilar, R., Burciaga-Díaz, O., Gorokhovskiy, A. et Escalante-García, J. I., (2014). Geopolymer mortars based on a low grade metakaolin : effects of the chemical composition, temperature and aggregate:binder ratio. *Construction and Building Materials* . 50, 642–648. doi : 10.1016/j.conbuildmat.2013.10.023
- [12] Guades, E. J., (2016). Experimental investigation of the compressive and tensile strengths of geopolymer mortar : The effect of sand/fly ash (S/FA) ratio. *Construction and Building Materials*. 127, 484–493. doi : 10.1016/j.conbuildmat.2016.10.030
- [13] Li, Z., Zhang, S., Zuo, Y., Chen, W. et Ye, G., (2019). Chemical deformation of metakaolin based geopolymer. *Cement and Concrete Research*, 108–118. doi : 10.1016/j.cemconres.2019.03.017
- [14] Nematollahi, B., Sanjayan, J. et Shaikh, F. U. A., (2016). Matrix design of strain hardening fiber reinforced engineered geopolymer composite. *Composites Part B : Engineering* 89, 253–265. doi : 10.1016/j.compositesb.2015.11.039
- [15] Yousefi, E. et Majidi, B., (2011). Effects of free quartz on mechanical behaviour of kaolinite based geopolymers. *Materials Technology* 26(2), 96–99. doi : 10.1179/175355510x12881754762737