



HAL
open science

Traitement par alcali-activation et géopolymérisation de sols argileux : caractérisations physicochimique, géotechnique et environnementale

Baba Hassane Ahmed Hisseini

► To cite this version:

Baba Hassane Ahmed Hisseini. Traitement par alcali-activation et géopolymérisation de sols argileux : caractérisations physicochimique, géotechnique et environnementale. Géomorphologie. Université Gustave Eiffel, 2021. Français. NNT : 2021UEFL2004 . tel-03542088

HAL Id: tel-03542088

<https://theses.hal.science/tel-03542088>

Submitted on 25 Jan 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**« Traitement par alcali-activation et géopolymérisation de sols argileux :
caractérisations physicochimique, géotechnique et environnementale »**

Thèse présentée pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université Paris-Est

Ecole Doctorale Science, Ingénierie et Environnement

ED-SIE

Spécialité : Génie Civil

Par :

Baba Hassane AHMED HISSEINI

Soutenance le 06/07/2021

Devant le jury composé de :

Ahmed BENAMAR, Enseignant chercheur (HDR) Université du Havre,	Rapporteur
Rachida IDIR, Chargé de recherche (HDR) CEREMA-DIMA,	Rapporteur
Teddy FEN-CHONG, Directeur de recherche Université Gustave Eiffel,	Examineur
Dimitri DENELEE, Directeur de recherche Université Gustave Eiffel,	Examineur
Nadia SAIYOURI, Professeur des universités (HDR), Université de Bordeaux,	Examineur
Anne PANTET, Professeur des universités (HDR), Université du HAVRE,	Examineur
Gaëtan BLANCK, Docteur-ingénieur chez Bouygues Travaux Publics,	Invité
Lamis MAKI, Docteur-ingénieur chez CEREMA,	Invité
Rabah HAMZAOUI, Enseignant chercheur ESTP-Paris (HDR),	Directeur de thèse
Abdelkrim BENNABI, Docteur Enseignant chercheur ESTP-Paris	Encadrant

Résumé

Les argiles présentant des propriétés insuffisantes pour la construction, telle qu'une plasticité élevée ou du gonflement, font depuis longtemps l'objet de traitements améliorant leurs caractéristiques et permettant leur réemploi. Ces traitements, souvent réalisés par des méthodes dites conventionnelles utilisant notamment du ciment ou de la chaux, sont une source de consommation importante d'énergie et d'émissions de CO₂.

Le recours à de nouvelles méthodes de traitement comme les traitements par alcali-activation et géopolymérisation des matériaux constitue une alternative intéressante à étudier. Ces méthodes utilisent en général comme produits de traitement des coproduits industriels et des activateurs alcalins. Le travail de cette thèse a consisté à tester un procédé de traitement par alcali activation et par géopolymérisation en utilisant différents précurseurs aluminosilicates activés par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH, de silicate de sodium Na₂SiO₃ ou une combinaison des deux. Le sol argileux a également été utilisé comme source d'aluminosilicates et a donc été activé directement par une solution alcaline sans ajout de précurseurs. La démarche a été de déterminer les caractéristiques mécaniques, structurales et physico-chimiques du sol avant et après traitement, dont l'efficacité est étudiée en termes de résistance à la compression simple, de gonflement libre ainsi que d'autres propriétés telles que la lixiviation d'un métal lourd, le cuivre, introduit artificiellement dans le sol.

Tous les traitements testés améliorent considérablement les propriétés géotechniques de l'argile. La résistance à la compression simple passe de l'ordre de 150 kPa avant traitement à environ 460 kPa après traitement à la soude NaOH après un jour de durcissement. La résistance à la compression la plus élevée est obtenue avec un géopolymère à base de métakaolin (MKG) à 28 jours. Une réduction du potentiel de gonflement et une diminution de la pression de gonflement de 600 kPa à 300 kPa sont observées avec le traitement avec un géopolymère à base de cendres volantes (CVG). En d'autre terme, si le traitement à base de MKG est plus efficace du point de vue de la résistance, le traitement à base de CVG donne le meilleur résultat en terme de réduction du gonflement. Les analyses DRX, FTIR in situ et MEB ont permis de détecter de nouvelles phases de type NASH, CAH et CSH. L'étude de lixiviation (essais de conformité et tank test) a montré que les traitements utilisés réduisent le relargage du cuivre.

Mots clés : alcali-activation, géopolymérisation, traitement de sols argileux, résistance à la compression simple, microstructure, lixiviation.

Abstract

Clays with insufficient properties for construction, such as high plasticity or swelling, have been for long time the subject of treatments improving their characteristics and allowing their reuse. These treatments, often carried out by so-called conventional methods using cement or lime, are source of significant energy consumption and CO₂ emissions. The use of new treatment methods such as alkali-activation and geopolymerization treatments of materials is an interesting alternative to be studied. These methods use industrial co-products and alkaline activators as treatment products. The work of this thesis consisted in testing an alkali activation and geopolymerization treatment process using different aluminosilicate precursors activated by sodium hydroxide solution NaOH, sodium silicate Na₂SiO₃ or a combination of both. Clay soil was also used as source of aluminosilicates and was therefore activated directly by an alkaline solution without addition of precursor. The approach was to determine the mechanical, structural and physicochemical characteristics of the soil before and after treatment. The effectiveness of these methods which are studied in terms of unconfined compressive strength, free swelling and other properties such as leaching of a heavy metal, especially copper that introduced artificially into the soil. All the treatments tested considerably improve the geotechnical properties of the clay. The unconfined compressive strength increases from the order of 150 kPa before treatment to around 460 kPa after treatment with sodium hydroxide NaOH after one day of curing. The highest compressive strength is obtained with a metakaolin based geopolymer (MKG) at 28 days. A reduction in the swelling potential and a decrease in the swelling pressure from 600 kPa to 300 kPa are observed with the treatment with fly ash based geopolymer (CVG). However, if the treatment with MKG is more effective from the point of view of resistance, the treatment with CVG gives the best result in terms of reduction of swelling. The DRX, in situ FTIR and SEM analyzes made it possible to detect new phases of the NASH, CAH and CSH type. The leaching study (compliance tests and tank test) showed that the treatments used reduce the release of copper.

Key words: alkali-activation, geopolymerization, treatment of clay soils, unconfined compressive strength, microstructure, leaching.

Dédicace

A ma famille pour leurs soutiens multiformes,

A mes parents pour leurs encouragements,

A mon épouse qui a été présente pour moi et mes enfants,

Remerciement

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire Terzaghi de l'institut de recherche en constructibilité (IRC) campus de Cachan à l'ESTP – PARIS (Ecole Spéciale des Travaux publics de Paris).

Je tiens à remercier tous les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail.

Je remercie madame Myriam DUC pour m'avoir conseillé et donné l'opportunité de réaliser des compléments d'essais dans son laboratoire.

Je remercie madame Lamis MAKKI de m'avoir aidé dans ma démarche expérimentale tout en me donnant accès à son laboratoire et d'avoir fait partie de l'équipe restreinte de suivi de la thèse.

Je remercie monsieur Gaëtan BLANCK qui a également fait partie de l'équipe de suivi de la thèse et qui a mis à ma disposition les sols qui ont été utilisés dans mon travail.

Je remercie mon directeur de thèse monsieur Rabah HAMZAoui et mon encadrant monsieur Abdelkrim BENNABI pour leur disponibilité, leurs conseils et leur assistance multiforme tant dans la réussite professionnelle que dans la réussite personnelle. Je suis très heureux d'avoir acquis une expérience très riche et variée dans le domaine de la recherche et partagé avec vous des moments de joie. Ce travail n'aurait pas été possible sans votre contribution personnelle.

Je remercie le directeur général de la société BEC/STPT monsieur Moussa HROUN MIKAIL pour m'avoir donné l'opportunité de financement de la thèse qui a abouti à ce résultat.

Je remercie également tous les membres de l' IRC pour leur bonne humeur et particulièrement Othmane, Oumeima, Claire, Maroua, Jana, Jean Bruce, Sergio avec qui j'ai partagé le même bureau mais aussi et surtout des moments inoubliables.

Enfin, je remercie ma famille tout entière pour le soutien, les encouragements et l'aide multiforme tant matérielle que financière reçus, c'est elle qui m'a donné la force de réaliser ce travail et de le conduire jusqu'à son aboutissement.

SOMMAIRE

Dédicace	iii
Remerciement	iv
Listes de figures.....	iii
Introduction générale.....	7
A. Contexte et Problématique	8
B. Les Objectifs de la thèse	10
C. Approches méthodologiques.....	11
D. Plan de la thèse.....	12
Chapitre 1 : Bibliographie	13
1.1 Introduction.....	14
1.2 Classification des sols	14
1.2.1 Origine des sols.....	14
1.2.2 Structure des sols	15
1.2.3 Classifications GTR.....	16
1.2.4 Problématique des sols gonflants (expansifs)	17
1.2.5 Problématique des sols pollués (contaminés).....	19
1.2.6 Influence du Cuivre dans la matrice du sol	22
1.3 Traitement des sols	25
1.3.1. Traitement par des méthodes conventionnelles	29
1.3.1.1. Traitement à la chaux.....	29
1.3.1.2. Traitement au ciment.....	31
1.3.1.3. Synthèse des traitements conventionnels	33
1.3.2. Le traitement par des méthodes non conventionnelles	34
1.3.2.1. Traitements par Alkali-Activation et géopolymérisation	34
1.3.2.2. Historique des géopolymères.....	35
1.3.2.3. Mécanisme de la géopolymérisation	38
1.3.2.4. Effets des traitements par alcali-activation et géopolymères	41
1.4 Comportement à la lixiviation des métaux lourds dans les sols	51
1.4.1. Définition de la lixiviation.....	52

1.4.1.1.	Essai de conformité (NF EN 12457)	53
1.4.1.2.	Essai en batch « tank test » (NEN 7347).....	53
1.4.1.3.	Mécanisme de lixiviation.....	54
a)	Diffusion	55
b)	Lessivage « surface wash-off »	56
c)	Dissolution.....	57
1.4.1.4.	Influence des propriétés physicochimiques sur la mobilité des polluants	58
1.4.1.5.	Influence du potentiel hydrogène (pH) et de potentiel Redox (Eh).....	58
1.4.1.6.	Spéciation du cuivre dans les solutions aqueuses des sols.....	58
1.4.2.	Règlementations	60
1.5.	Conclusion	61
Chapitre 2 : Matériaux & Méthodes		63
2.1.	Introduction.....	64
2.2.	Matériaux	64
2.2.1.	Les sols d'étude : argile de Clamart.....	64
2.2.2.	Les produits de contamination : le sulfate de cuivre	65
2.2.3.	La chaux.....	66
2.2.4.	Les précurseurs aluminosilicates.....	66
2.2.5.	Les activateurs alcalins	69
2.2.6.	L'hydroxyde de sodium	70
2.2.7.	Le silicate de sodium	71
2.3.	Méthodes	71
2.3.1.	Préparation du sol	71
2.3.1.1.	Fractionnement et échantillonnage	71
2.3.1.2.	Le quartage.....	71
2.3.1.3.	Contamination au sulfate de cuivre CuSO ₄	72
2.3.1.4.	Confection des éprouvettes	73
2.3.2.	Programme expérimental	74
2.3.2.1.	Principe des caractérisations.....	75
2.3.2.2.	Caractérisations géotechniques	76
a)	Limites d'Atterberg.....	76
b)	Valeur de Bleu de Méthylène (VBS)	76

c) Analyse granulométrique	76
d) Essai Proctor miniature	77
e) Essai de compression simple	78
f) L'essai de portance IPI/CBR (California Bearing Ratio)	79
g) L'essai de cisaillement direct.....	79
2.3.2.3. Caractérisations physicochimiques	80
a) Analyse chimique par Fluorescence X (FRX).....	80
b) Analyse par Diffraction des rayons X (DRX).....	81
c) La spectroscopie infrarouge (FTIR).....	83
d) Microscopie électronique à balayage (MEB).....	84
e) Spectroscopie UV-Visible.....	86
f) Mesure de pH	87
g) Capacité d'échange cationique (CEC).....	88
2.3.2.4. Les essais de lixiviation	89
a) Essai de conformité (EN 12457-2/2002)	89
b) Essai de lixiviation (Tank test ou test de diffusion NEN 7347)	90
2.4. Conclusion	92
Chapitre 3	93
Comportement physicochimique et géotechnique des argiles traitées : cas des argiles plastiques de Clamart.....	93
3.1. Introduction.....	94
3.2. Etude d'optimisation des formulations.....	94
3.3. Influence des rapports SiO ₂ /Al ₂ O ₃ pour les formulations.....	102
3.4. Caractérisations physicochimiques et minéralogiques	103
3.4.1. Analyse par diffraction des rayons X.....	103
3.4.2. Analyse par spectrométrie infrarouge (FTIR)	114
3.4.3. Analyse FTIR in situ.....	120
3.4.4. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)	136
3.4.5. Conclusion partielle de la caractérisation microstructurale.	146
3.5. Caractérisations géotechniques	147
3.5.1. Influence de la granulométrie	147
3.5.2. Influence du traitement sur les Limites d'Atterberg.....	148

3.5.3.	Influence du traitement sur les références de compactage	150
3.5.4.	Influence du traitement sur la capacité portante (IPI).....	151
3.5.5.	Influence du traitement sur le gonflement	152
3.5.6.	Influence du traitement sur la résistance à la compression simple.....	154
3.5.7.	Influence du traitement sur la résistance au cisaillement	158
3.6.	Conclusion	162
Chapitre 4	164
Etude de la lixiviation et évaluation des effets du traitement sur les sols pollués	164
4.1.	Introduction.....	165
4.2.	Influence du traitement sur la solidification du sol pollué.....	166
4.3.	Influence du traitement sur la stabilisation du sol polluée.....	168
4.3.1.	Essai de Conformité.....	168
4.3.2.	Essai de diffusion « Tank Test ».....	171
a)	Détermination des concentrations des échantillons à 1 jour de cure	171
b)	Détermination des concentrations des échantillons à 7 jour de cure	176
4.3.3.	Résultats des paramètres de mesure.....	182
4.3.3.1.	Le potentiel hydrogène (pH)	182
4.3.3.2.	Conductivité des solutions	185
4.3.3.3.	Potentiel Redox (pouvoir d'oxydo-réduction).....	188
4.4.	Conclusion	191
Références bibliographiques	200
Articles scientifiques	214
Communications scientifiques	215

Listes de figures

Figure 1: Organisation des couches tétraédrique et octaédrique ([21]).....	16
Figure 2: classification GTR des matériaux selon leur nature (NF P 11-300)	17
Figure 3: Courbe de retrait proposé par [25]	18
Figure 4: Localisation des ETM dans les sols	22
Figure 5: Diagramme de spéciation du cuivre en fonction du pH.....	24
Figure 6: processus de solubilisation/fixation du Cu(II)	25
Figure 7: Essai de compression simple du sol traité à la chaux [55]	30
Figure 8: Évolution de la résistance à la compression simple d'éprouvettes de mélange LVE + gypse + CaO [2]	33
Figure 9: Classification des liants selon Provis (2014).....	35
Figure 10: Types de poly (sialates) [13]	37
Figure 11: Polycondensation du quartz silanol Si-OH avec les poly(sialates)	37
Figure 12: Résistance à la compression en MPa d'un sol kaolinitique non traité et traité par L.T.G.S[71]	38
Figure 13: Mécanisme de géopolymérisation proposé par Duxson et al. 2007.....	39
Figure 14: Modèle de mécanisme de géopolymérisation proposé par Provis et al. 2013.....	40
Figure 15: Analyse DRX des mélanges de l'Estran [60]	44
Figure 16: Microstruture des géopolymères à base de (a) NaOH (b) KOH [76]	45
Figure 17: Evaluation de la résistance à la compression simple de la bentonite traitée par alcali-activation [82]	46
Figure 18: Spectres FTIR a) sol, b) cendres volantes, c)GGBS [83]	48
Figure 19: Suivi infrarouge in-situ [87]	50
Figure 20: schéma du mécanisme de transfert des polluants	55
Figure 21: Diagramme Eh-pH de prédominance des espèces de Cu dans la solution aqueuse du sol et domaine de précipitation de Cu, CuO et Cu ₂ O	59
Figure 22: Argile plastique de Clamart (Grand Paris Express).....	65
Figure 23: Diagrammes de diffraction des précurseurs a) cendres volantes b) Métakaolin c) Laitiers de hauts fourneaux	68
Figure 24: Granulométrie des matériaux	69
Figure 25: Hydroxyde de sodium NaOH	70

Figure 26: a) Bloc d'argile fractionné au marteau b) Malaxeur à couteau c) Diviseur d'échantillons par quartage	71
Figure 27: Schéma de réduction d'un échantillon par la méthode de quartage, Mireille Barbaste 2005..	72
Figure 28: Pollution de sol.....	73
Figure 29: a) extraction échantillon b) pesée c) enveloppe plastique d) serviette humide +plastique.....	74
Figure 30: Programme expérimental	75
Figure 31: Granulomètre Laser, BECKMAN COULTER	77
Figure 32: a) Dispositif Proctor utilisé b) Mode opératoire de l'essai Proctor.....	78
Figure 33: courbe obtenue avec l'essai Proctor normal sur moule CBR et celle obtenue sur moule + dame miniatures	78
Figure 34: spectromètre à fluorescence X BRUKER S2 RANGER	81
Figure 35 : Schéma de diffraction des rayons X	82
Figure 36: Appareil de diffraction aux rayons X BRUKER D2 PHASER	83
Figure 37: Spectromètre FTIR, Spectrum Two	84
Figure 38 : Principe d'analyse par microscopie électronique à balayage	85
Figure 39: Microscope à balayage électronique (SUPRA 55VP).....	86
Figure 40: Spectroscopie UV-visible	87
Figure 41: pH-mètre et conductimètre de paillasse.....	87
Figure 42: Mode opératoire de détermination de la CEC par la méthode de cobaltihexamine.....	89
Figure 43: a) système d'agitateur à retournement b) Phase de décantation des différents échantillons	90
Figure 44 : a) Dispositif de filtration sous vide b) Echantillons lixiviés après centrifugation	90
Figure 45 : a) mise en place de l'échantillon et compactage b) pose d'un lit de billes de 2 cm d'épaisseur	91
Figure 46 : Echantillon des éluats obtenus après la filtration sous vide.	92
Figure 47: Résistance à la compression simple de l'argile AP traitée par les alcalins pour 1 jour de cure	96
Figure 48: Résistance à la compression simple obtenue avec les différentes formulations à 1 jour de cure	97
Figure 49: Courbe de tendance avec différentes formulations et dosages différents	99
Figure 50: Diagrammes de diffraction aux rayons X des argiles non traitées et traitées a) 24h de cure b) 7 jours de cure c) 28 jours de cure	108
Figure 51: spectres infrarouges des matériaux bruts.....	116
Figure 52: Spectres Infrarouge des échantillons traités à 7 jours de cure, 20°C, 50% humidité	118
Figure 53: Spectres infrarouge des échantillons traités à 28 jours de cure	119
Figure 54 : Suivi infrarouge in situ des sols traités à la chaux.....	122

Figure 55: Suivi infrarouge in situ des sols traités aux géopolymères par activation alcaline (NaOH)	123
Figure 56: Décalage de la position de la bande Si-O-T en fonction du temps pour les sols traités au NaOH	124
Figure 57: Suivi infrarouge in situ des sols traités aux géopolymères à base de Metakaolin	125
Figure 58: Décalage de la position de la bande Si-O-T en fonction du temps pour les sols traités au MKG	127
Figure 59: Suivi infrarouge in situ des sols traités au géopolymère à base de cendres volantes	128
Figure 60: Décalage de la position de la bande Si-O-T en fonction du temps pour les sols traités au CVG	129
Figure 61: Suivi infrarouge in situ du sol traité géopolymère à base de LHF	130
Figure 62: Décalage de la position de la bande Si-O-T en fonction du temps pour les sols traités au LHFG	131
Figure 63: Suivi infrarouge du sol traité au géopolymère à base de MKG 50/50	132
Figure 64: Décalage de la position de la bande Si-O-T en fonction du temps pour les sols traités au mélange MKG 50/50	133
Figure 65: Décalage de la position de la bande Si-O-T en fonction de la pente pour les sols traités	136
Figure 66: Imagerie MEB des différentes phases des échantillons traités au CVG	138
Figure 67: Résultats EDS composition chimique des échantillons traités au CVG	138
Figure 68: Imagerie MEB des échantillons traités au MKG	140
Figure 69: Résultats EDS Composition chimique des échantillons traités au MKG	140
Figure 70: Imagerie MEB des échantillons traités au LHFG	141
Figure 71: Résultats EDS composition chimique des échantillons traités au LHFG	142
Figure 72: Imagerie MEB des échantillons traités à la chaux.....	143
Figure 73: Résultats EDS des échantillons traités à la chaux.....	143
Figure 74: Imagerie MEB des échantillons traités au NaOH	145
Figure 75: Résultats EDS composition chimique des échantillons traités avec NaOH	145
Figure 76: Imagerie MEB des échantillons traités au MKG 50/50	146
Figure 77 : courbe Proctor des matériaux traités	151
Figure 78: Courbes de gonflement du sol non traité et traité à différentes charges	153
Figure 79: Résistance à compression simples des argiles non traitées et stabilisées.....	156
Figure 80: Evolution dans le temps de la résistance en compression simple de l'argile non traitée et traitée.....	157

Figure 81: Evolution de la résistance en fonction de la déformation des matériaux après 1 jour de cure à 20°C	158
Figure 82: Boîte de Cassagrande	159
Figure 83: Evolution de la contrainte de cisaillement du sol traité au CVG après 28jours de cure	159
Figure 84: Evolution de la contrainte de cisaillement du sol traité au LHFG après 28 jours de cure	160
Figure 85: Evolution de la contrainte de cisaillement du sol traité au MKG après 28 jours e cure	160
Figure 86: Evolution de la contrainte de cisaillement du sol traité à base d'activation alcaline (NaOH), cure 28jours.....	161
Figure 87: Evolution de la contrainte de cisaillement du sol traité à chaux après 28jours de cure	161
Figure 88: Résistance à la compression simple des sols pollués traités et non traité	167
Figure 89 : Courbe d'étalonnage et concentrations de cuivre relarguées pour les sols traités et non traité	170
Figure 90: Concentration de cuivre relarguée a) sol pollué sans traitement, b) sol pollué traité à base de MK, c) sol pollué traité à base de CV, d) sol pollué traité à base de chaux (1jour de cure).....	173
Figure 91: Concentration cumulée des échantillons traités et non traité (1jour de cure)	174
Figure 92: Concentration de cuivre relarguée a) sol pollué sans traitement, b) sol pollué traité à base de MK, c) sol pollué traité à base de CV, d) sol pollué traité à base de chaux (((7jours de cure).....	177
Figure 93:Concentration cumulée des échantillons traités et non traité (7jours de cure).....	177
Figure 94: Mesure des pH des éluats pour les échantillons à 1 jour de cure.....	183
Figure 95: Mesure des pH des éluats pour les échantillons à 7 jour de cure.....	183
Figure 96: Conductivités des solutions pour la diffusion	186
Figure 97: Potentiel Redox des solutions de l'essai de diffusion	189

Introduction générale

A. Contexte et Problématique

L'opération de traitement des sols de propriétés médiocres contribue au développement durable et à la protection de l'environnement grâce à la préservation des ressources naturelles. En effet, il existe des techniques de traitement conventionnelles qui permettent d'améliorer leurs propriétés afin de les rendre aptes pour le réemploi et à supporter les charges des constructions. Malgré cela, les problèmes liés à l'instabilité des ouvrages restent d'actualité. La cause principale de cette instabilité est liée à la présence d'une fraction argileuse importante dans le sol qui devient source de problèmes de gonflement/retrait d'une part mais aussi à la présence de polluants ou perturbateurs de prise d'autre part [1]–[3]. L'état géochimique de certains sols ne permet pas leur réutilisation car ils seront considérés comme des déchets à partir d'un seuil de contamination. Généralement, ces sols sont purgés et mis en zone de stockage provisoire ou définitif. Malheureusement aujourd'hui, cette pratique est devenue obsolète puisqu'elle n'offre pas une solution à long terme du fait qu'elle peut affecter négativement l'environnement et la santé humaine à cause des risques de contamination. Cependant, Il serait judicieux d'apporter des solutions de réutilisation de ces sols pollués pour éviter d'avoir recours à des ressources naturelles par des méthodes d'extraction et l'ouverture de nouvelles carrières des matériaux nobles. La présence de contaminant empêche parfois le durcissement pendant le processus du traitement par solidification/stabilisation.

La technique de solidification/stabilisation des sols est utilisée dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques des sols d'une part et retenir les polluants d'autre part, en vue de leur conférer des performances adaptées pour être réutilisés dans le domaine de la construction. Le traitement par des méthodes conventionnelles comme le ciment et la chaux est connue comme source de consommation d'énergie avec une émission importante de CO₂ [2], [4], [5]. La difficulté réside notamment dans le traitement des sols contenant des éléments chimiques tels que les composés sulfatés ou d'autres éléments et traces de métaux lourds comme le cuivre, le zinc le plomb, le nickel, etc.... Ces méthodes conventionnelles, en plus de la consommation d'énergie et l'émission du CO₂, sont limitées dans le temps car elles ont des conséquences économiques fâcheuses qui peuvent conduire suffisamment à un coût d'entretien très élevé et à un délai de réparation supplémentaire.

Concernant le traitement à base de ciment, malgré l'action immédiate de solidification due à la formation des CSH et CAH, il a été constaté que la formation de l'ettringite à long terme provoque le gonflement du matériau traité et favorise l'apparition des fissures [6], tandis que le traitement à base de chaux conduit à une réaction de floculation qui tend à lier les particules entre elles puis s'en suit la réaction pouzzolanique qui provoque l'amélioration des propriétés physiques des sols traités grâce à la formation des silicates et aluminates de calcium hydratés CASH [1]. Ces différentes phases augmentent la cohésion des particules et confèrent au matériau traité une meilleure performance mécanique. Malheureusement au cours du temps, il a été signalé une troisième phase de formation de la calcite au contact du CO₂. Cette réaction de carbonatation va inhiber la réaction pouzzolanique et attribuer au sol traité des propriétés médiocres [7]. D'autres chercheurs ont indiqué que le traitement par les méthodes conventionnelles présente généralement des propriétés inadéquates pour des sols ayant une plasticité élevée [8]–[10].

Face à cette situation, le recours à des méthodes non conventionnelles de traitement telles que l'alcali-activation ou la géopolymérisation semble être une alternative car ces méthodes offrent la possibilité d'utiliser une large gamme de coproduits industriels tels que les cendres volantes ou les laitiers de haut fourneaux et des produits comme le métakaolin, à fort pouvoir pouzzolanique, réduisant les émissions de CO₂ d'une part et permettant le réemploi des matériaux excavés après l'amélioration de leurs propriétés mécanique par traitement d'autre part. La méthode non conventionnelle est connue depuis les années 1960 sous le terme de procédé d'alcali-activation et consiste à utiliser des produits d'alcalinité supérieure à celle du traitement classique pour activer leurs propriétés de liants [11]. Ce n'est que vingt années plus tard que le terme géopolymérisation a été proposé par [12], [13]. Aujourd'hui, cette technique a évolué et utilise des sources aluminosilicates provenant des précurseurs combinés avec des activateurs alcalins tels que l'hydroxyde de sodium (NaOH), le silicate de sodium (Na₂SiO₃) ou la combinaison des deux. Ces précurseurs se solubilisent en présence de la solution alcaline pour produire les gels amorphes (N-A-S-H) ou des composés hydratés tels que le CSH, le CAH ou le CSAH. Ces composés sont responsables de l'amélioration des propriétés physiques et mécaniques des sols traités [14]–[17].

Des études récentes ont montré que l'utilisation des géopolymères et des matériaux alcali-activés permettent de renforcer le comportement des sols et d'améliorer leurs propriétés mécaniques. En effet, [5] a étudié les géopolymères pour les coulis d'injection en vue du renforcement des sols et les résultats obtenus permettent d'affirmer que l'emploi des géopolymères constitue une option pratique et écologiquement valable qui peut être considérée, non pas pour remplacer totalement l'utilisation du ciment, mais pour élargir les possibilités de traitement au moment de la prise de décision.

Cette thèse s'inscrit dans une optique de développement durable et fait suite à de nombreux travaux de recherche [2], [3], [5], [18]. Son but est d'évaluer l'effet du traitement par des méthodes non conventionnelles, alcali-activation ou géopolymérisation, sur des sols argileux présentant des propriétés médiocres telles qu'une faible portance et difficiles à traiter par les méthodes conventionnelles. En plus de pouvoir améliorer les caractéristiques mécaniques, physico-chimiques et environnementales de ces sols, les méthodes testées sont réputées être plus viables sur le plan écologique.

L'intérêt de ce travail de recherche est de proposer une solution à la fois innovante et adaptée pour répondre à une problématique d'amélioration des propriétés et des performances des sols médiocres tout en étant plus respectueuse de l'environnement que les méthodes conventionnelles.

B. Les Objectifs de la thèse

Cette thèse s'assigne comme objectif le traitement de sols argileux de propriétés médiocres tels que les sols difficiles à traiter par les méthodes conventionnelles comme les sols gonflants très plastiques, d'une part, et les sols contenant des polluants métalliques comme le cuivre d'autre part. Ainsi, l'objectif principal est d'étudier l'influence du traitement sur une argile très plastique provenant d'un chantier du Grand Paris Express qui a été polluée artificiellement au sulfate de cuivre.

L'approche méthodologique utilisée consiste en la mise au point d'un protocole expérimental visant à améliorer les propriétés mécaniques du sol d'une part et à réduire la mobilité des polluants métalliques (cuivre) qu'il contient, d'autre part.

Pour atteindre cet objectif, nous avons recensé un certain nombre de verrous scientifiques et techniques à lever, à savoir :

- L'influence du traitement sur les propriétés physicochimiques
- L'influence du traitement sur le développement de la résistance mécanique
- L'influence du traitement sur les propriétés géotechniques
- L'influence du traitement sur l'immobilisation des métaux lourds

Une approche méthodologique a donc été mise en place afin de répondre objectivement au développement de cette méthode de traitement non conventionnelle.

C. Approches méthodologiques

Ce travail de recherche se propose donc de conduire la caractérisation des matières premières synthétisées pour la formulation des géopolymères étudiés afin de comprendre leur influence sur les mécanismes réactionnels et la structuration du matériau durci. Une caractérisation physico-chimique et minéralogique des sols sera réalisée, puis l'effet du traitement de ces derniers par des méthodes de type géopolymérisation sera évalué. Afin de satisfaire les conditions de l'étude et atteindre les objectifs fixés, il est important de connaître les caractéristiques des échantillons étudiés en vue d'interpréter les différents résultats.

Ainsi, l'étude passera par les différentes étapes ci-dessous :

- Caractérisation des produits de traitement et des matériaux bruts utilisés ;
- Caractérisation des matériaux avant et après traitement ;
- Caractérisation géotechnique des sols traités ;
- Caractérisations physico-chimiques et minéralogiques FRX, DRX, FTIR et FTIR in situ, MEB;
- Evaluation de la résistance en compression simple à un temps de cure de 1, 7 et 28 jours;
- Evaluation des caractéristiques de rupture d'un échantillon de sol soumis à l'essai de cisaillement direct ;
- Etude de la lixiviation et évaluation de l'effet du traitement sur le relargage du cuivre.

Les applications seront orientées vers le renforcement des plates formes, la réalisation des sous-structures de chaussées des routes bitumées, l'aménagements des routes en terre à faible trafic, la réalisation des aires de parkings, etc.

D. Plan de la thèse

Après l'introduction générale, le manuscrit sera organisé autour de quatre chapitres et se terminera par une conclusion générale.

- ✓ Le chapitre 1 est consacré à l'état de l'art sur les différentes méthodes de traitement classiques habituellement appelées « méthodes conventionnelles » et de traitement par des « méthodes non conventionnelles » utilisant des zéolithes, des matériaux alcali-activés ou des géopolymères.
- ✓ Le chapitre 2 présente les matériaux et les méthodes de traitement par la méthode de type géopolymérisation. Cette partie fixe les différentes formulations, le dosage des précurseurs et les concentrations des activateurs alcalins.
- ✓ Le chapitre 3 est consacré à la présentation des résultats et discussions. La caractérisation des matériaux avant et après traitement portent sur les propriétés physico-chimiques et minéralogiques des différents matériaux utilisés ainsi que les propriétés géotechniques, physiques, mécaniques et environnementales des sols traités. D'autres tests préalables tels que les tests d'aptitude au traitement nous permettront d'évaluer l'effet du traitement.
- ✓ Le chapitre 4 est consacré à l'étude de caractérisation environnementale où seront présentés les différents modes de lixiviation et l'évaluation de l'effet du traitement sur la lixiviation du cuivre incorporé artificiellement dans le sol. L'objectif est d'étudier l'efficacité du traitement en termes de réduction de la mobilité du cuivre, cette dernière pouvant présenter des risques environnementaux au moment du stockage en zone de décharge ou au moment d'une utilisation en zone de projet.

Chapitre 1 : Bibliographie

1.1 Introduction

Ce premier chapitre est consacré à l'état de l'art sur les différentes méthodes de traitement classiques habituellement appelées « méthodes conventionnelles » et celles traditionnellement appelées « méthodes non conventionnelles » telles que les traitements par alcali-activation et géopolymérisation. Dans cette partie, nous allons :

- présenter la problématique des sols gonflants et des sols pollués notamment au cuivre;
- rappeler les principes et mécanismes de traitement des sols par les différentes techniques (conventionnelles et non conventionnelles) ;
- investiguer l'insuffisance des traitements par les méthodes conventionnelles ;
- proposer une solution alternative de traitement par alcali-activation et géopolymérisation ;
- et enfin comprendre le mécanisme de la lixiviation et étudier le comportement à la lixiviation des métaux lourds notamment du cuivre dans la matrice de sol étudié.

1.2 Classification des sols

1.2.1 Origine des sols

Les sols ont deux origines principales : la désagrégation des roches et la décomposition d'organismes vivants :

- La désagrégation des roches par altération mécanique et physico-chimique sous l'effet des agents naturels suivie des fissurations consécutives à la décompression, aux effets des chocs thermiques ; des actions mécaniques tels que les chocs et les frottements dans un processus naturel de transport gravitaire, fluvial, ou éolien ; des attaques chimiques sous l'effet des circulations des eaux acides ou basiques considérées comme agressives ;
- La décomposition d'organismes vivants tels que les végétaux et les animaux.

Les sols sont composés des particules regroupées en agrégats sous forme de grains polygonaux plus ou moins réguliers correspondant à des fragments de roches. Leurs formes résultent de la morphologie des minéraux qui les constituent [1]. La taille des particules est inférieure à 2 μm pour les argiles, elle est de 2 μm à 80 μm pour les limons, quelques millimètres pour les sables et

beaucoup plus pour les graves. Selon [19], [20], les argiles ont trois origines possibles : l'héritage, la transformation et la néogène.

1.2.2 Structure des sols

Les multiples conditions de formation sont à l'origine des disparités observées entre les différents minéraux argileux. La teneur en argile joue un rôle déterminant dans le comportement du sol. Ces minéraux argileux sont essentiellement des phyllo-silicates dont l'élément structural de base est la combinaison des feuillets de silice et des feuillets d'aluminium qui résulte de l'empilement de couches tétraédriques et octaédriques. Concernant les argiles, on peut trouver les argiles T-O (comme la kaolinite) qui sont constituées d'un feuillet tétraédrique surplombant une couche octaédrique et les argiles T-O-T (comme l'illite et la montmorillonite par exemple) qui sont constituées de deux feuillets tétraédriques encadrant une couche octaédrique. En effet, le plan de tétraèdres (noté T) est composé d'atomes d'oxygène entourant un atome de silicium en général ou un atome en substitution de Si^{4+} , Al^{3+} ou plus rarement Fe^{3+} .

Le plan octaédrique (noté O) est formé d'atomes d'oxygène et de groupements entourant un atome de silicium en général ou un atome Al^{3+} ou Mg^{2+} . Les feuillets tétraédriques sont agencés en mailles hexagonales alors que les octaèdres forment un réseau hexagonal répété infiniment dans le plan du feuillet (Figure 1). L'association de couches tétraédriques et octaédriques constitue un empilement compact présentant des cavités dans lesquelles peuvent se loger des ions bivalents ou trivalents. La stabilité du feuillet est assurée par la présence de cations à l'intérieur de ces cavités. Dans la couche octaédrique, on peut noter éventuellement une substitution des cations Al^{3+} par Fe^{2+} et surtout Mg^{2+} , pour les couches de type dioctaédrique.

Selon des études minéralogiques menées par [21], les argiles présentent des pics de très faibles intensités vraisemblablement masqués par les quatre minéraux principaux précédents. Quant aux illites et kaolinites, ils résulteraient vraisemblablement de l'érosion éolienne des argiles triasiques, des sols quaternaires et des schistes paléozoïques.

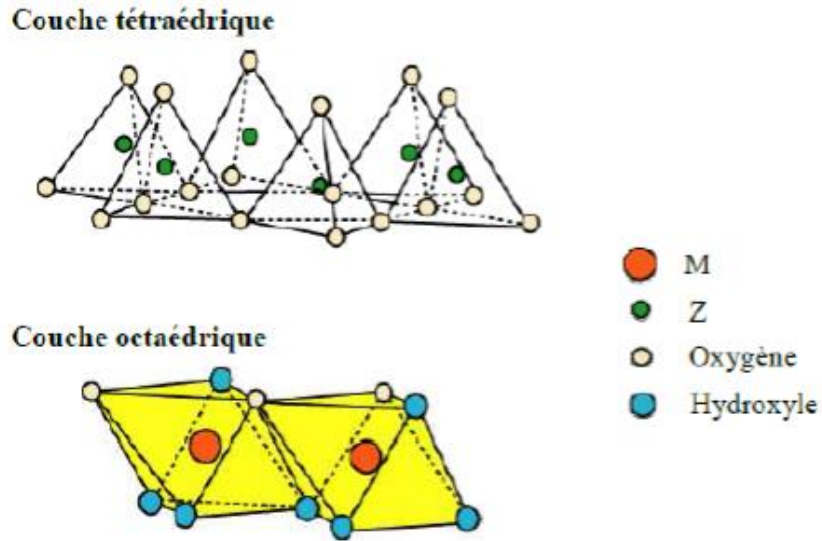


Figure 1: Organisation des couches tétraédrique et octaédrique ([22])

1.2.3 Classifications GTR

La classification des sols se fait à partir des paramètres déterminés sur la fraction 0/50 mm qui est la fraction susceptible d'être identifiée au laboratoire par les essais usuels. Ainsi, pour les sols dont le diamètre du plus gros grain D_{max} , est inférieur à 50 mm, correspondant aux quatre classes de matériaux désignées par les lettres A, B, C et D, plusieurs sous catégories sont délimitées en fonction de la teneur en argile des matériaux. Cette teneur en argile est caractérisée par l'indice de plasticité (I_p) et par la valeur d'adsorption du bleu de méthylène (VBS).

Les classes des sols définies selon le guide de terrassements (GTR) sont identifiées sur la (Figure 2): A pour les sols fins ; B pour les sols sableux et graveleux avec des fines ; C pour les sols grossiers ; D pour les sols insensibles à l'eau et enfin R pour les sols rocheux. Dans notre cas, cette thèse s'intéresse à un sol problématique de type de A4 dont l'indice de plasticité (I_p) est supérieur à 40 et dont la valeur de bleu de méthylène (VBS) est supérieure à 8.

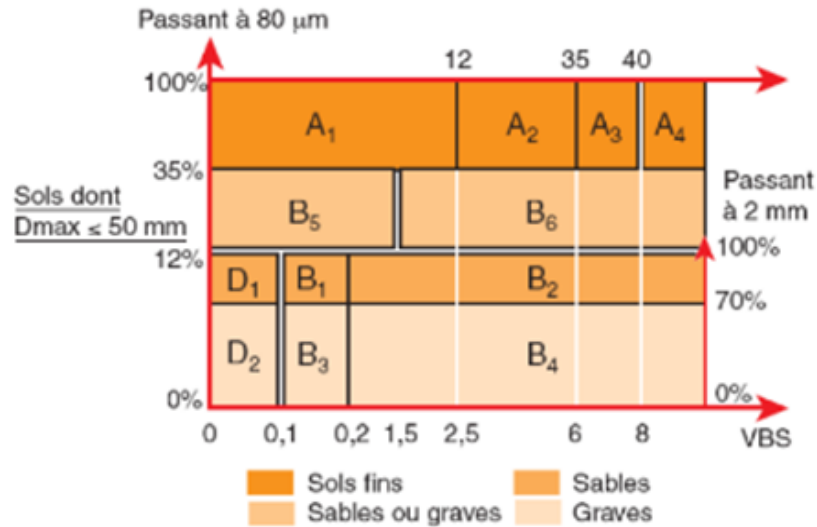


Figure 2: classification GTR des matériaux selon leur nature (NF P 11-300)

1.2.4 Problématique des sols gonflants (expansifs)

Les phénomènes de retrait et de gonflement sont liés à la présence d'argile dans les sols et sont souvent associés aux contraintes successives d'humidification et de sécheresse. C'est pourquoi il est important de faire des tests d'identification pour connaître le type de sol étudié. Par exemple, l'analyse granulométrique a pour but de déterminer la taille des particules ainsi que leur répartition et permet éventuellement d'orienter le choix du mode de traitement vers une technique adaptée au type de sol étudié.

Ainsi les analyses minéralogiques montrent que les argiles, pour lesquelles les liaisons inter feuillettes sont très faibles, ont la propriété de fixer les molécules d'eau entre deux feuillets voisins. L'eau pénètre à l'intérieur des particules et forme des couches mono moléculaires : il s'agit d'un gonflement intra particulaire ou inter foliaire. C'est le cas par exemple de la montmorillonite sodique et dans une moindre mesure de la montmorillonite calcique [23]–[25]. Contrairement au gonflement inter foliaire, le gonflement inter particulaire a une ampleur assez limitée mais affecte toutes les argiles. Le processus de gonflement inter particulaire met en jeu séparément ou de façon combinée des phénomènes physico-chimiques et mécaniques entre les particules argileuses et l'eau.

Le retrait consiste en une diminution du volume du sol due à l'évaporation de l'eau présente dans ses pores. L'assèchement progressif du sol provoque des tensions capillaires qui sont à l'origine de contraintes de cisaillement. Plus l'eau s'évapore, plus les tensions capillaires augmentent et les rayons des pores diminuent. Parallèlement, la résistance à la traction du sol augmente. Quand cette résistance atteint les contraintes engendrées par les tensions capillaires, le retrait s'arrête et le volume du sol ne diminue plus. Pendant le drainage du sol, on peut observer trois phases successives (Figure 3) : le retrait normal, le retrait résiduel et l'absence de retrait [26], [27]. Dans la première phase, tous les pores sont complètement saturés. L'air n'entre plus et la diminution du volume du sol est égale au volume d'eau perdue : c'est le « retrait normal » ; dans la deuxième phase, l'air sera enfermé dans les pores et quelques pores seront saturés. La diminution du volume du sol est beaucoup plus faible que le volume d'eau perdu : c'est le « retrait résiduel » ; dans la dernière phase, le volume du sol ne peut plus varier du fait de l'agencement des particules, mais l'eau continue de s'évaporer. Il y a absence de retrait.

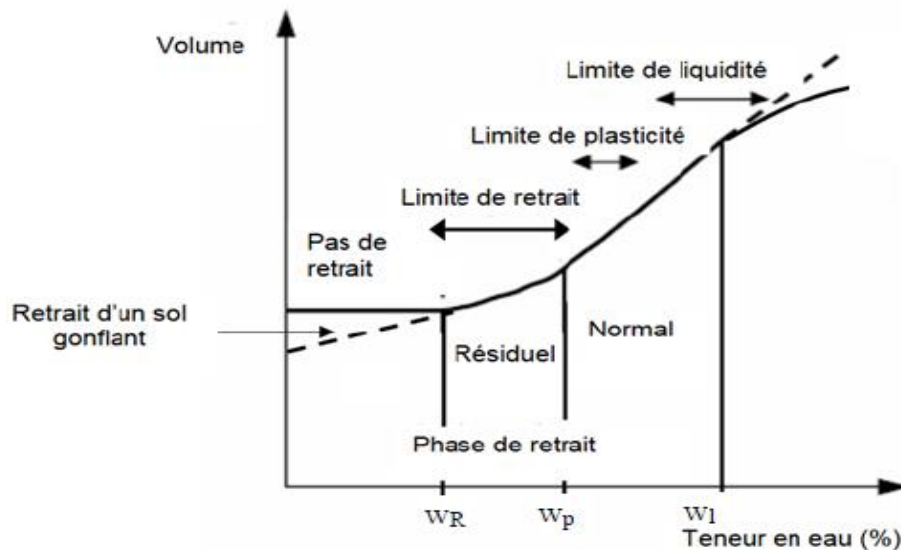


Figure 3: Courbe de retrait proposée par [26]

Le retrait évolue de manière linéaire jusqu'à une teneur en eau limite notée w_R . A partir de cette limite, le sol perd de l'eau sans grande variation de volume. On considère la limite de retrait comme l'intersection de deux segments présentant le retrait normal et l'absence de retrait.

Pour les sols gonflants, les variations de volume continuent même pour les teneurs en eau inférieures à celles de la limite de retrait. La présence des argiles influence fortement le

comportement des sols et souvent induit à de faibles performances. Lors d'un traitement à la chaux, il a été mis en évidence par [28] que les sols contenant des argiles de type montmorillonite présentent des caractéristiques mécaniques très faibles par rapport à ceux contenant de la kaolinite. Il a été également mentionné que la montmorillonite absorbe plus d'eau lors du traitement classique, ce qui explique la mauvaise qualité des performances mécaniques dans le temps car la montmorillonite a la capacité de capter les ions Ca^{2+} empêchant le développement de gels CSH, ce qui peut expliquer la perturbation de l'hydratation du ciment lors du traitement d'après [29]. Dans le cas des traitements non conventionnels, les réactions d'activation alcaline et de géopolymérisation se produisent à court terme et en peu de temps après le mélange, ce qui améliore rapidement les propriétés mécaniques et géotechniques des sols [30], [31]. Ce comportement peut être attribué à la formation du gel géopolymère qui tend à favoriser le glissement entre les précurseurs et les particules d'argile sèches. Ainsi, les sols ayant une granulométrie variée présentent des compositions chimiques et minéralogiques qui peuvent influencer leur comportement et leur aptitude à remplir correctement leur fonction. En effet, l'introduction de produits chimiques peut effectivement modifier leurs propriétés de glissement et entraîner un changement de texture selon [32]. Une observation similaire a été faite par Cheshomi et al, 2017 qui a attribué cet effet à l'ajout de cendres volantes qui provoque des échanges de cations et modifie la texture de l'argile, améliorant ainsi les propriétés plastiques. Il est également mentionné dans la littérature [33], [34] que la formation de gel géopolymère réduit la capacité de l'argile à absorber l'eau.

1.2.5 Problématique des sols pollués (contaminés)

On parle de contamination d'un sol lorsque celui-ci contient une substance qu'il ne devrait pas contenir, compte tenu de son origine (c'est le cas de substances anthropiques) ou si cette substance est présente à des concentrations supérieures au fond géochimique comme dans le cas des éléments traces métalliques présents naturellement dans les sols (Chapman, 2007). La pollution peut également être liée à l'apport de substances « extérieures ». Elle peut conduire à une perturbation du milieu et entraîner des effets biologiques néfastes sur les populations et/ou les écosystèmes. Tous les polluants sont des contaminants, mais tous les contaminants ne sont pas des polluants. La pollution métallique ou encore pollution aux métaux lourds définit la

présence des traces des éléments métalliques dans les sols communément appelés ETM (Elément et Traces Métalliques). Les métaux lourds sont des éléments chimiques de densité élevée dépassant 5 kg/dm^3 qui se trouvent en faible teneur dans la croûte terrestre $<0.1\%$ [35]. Leur présence naturelle provient de la dégradation des roches suite aux attaques chimiques ou physiques. A faible teneur, ces métaux se trouvent généralement sous une forme stable et ne présentent pas de risque pour l'environnement. Mais à teneur élevée et dépassant les limites réglementaires, les métaux lourds deviennent des polluants pouvant être instables avec entraînement possible de changements de propriétés physiques ou chimiques et engendrent des risques de solubilité ou de mobilité en fonction des conditions chimiques du milieu. Dans ces conditions, la situation devient dangereuse pour l'environnement et pour la santé humaine.

Les principaux éléments polluants couramment rencontrés dans les sols sont le zinc, le cuivre, le chrome, le plomb et le cadmium [36], [37]. En raison des difficultés liées à la complexation de certains éléments et à la disponibilité de la technologie concernant la détection des espèces chimiques au sein du laboratoire IRC, nous allons nous focaliser sur le cuivre, à titre d'exemple, qui est plus facilement détectable grâce aux techniques d'identification à l'UV-visible et à la fluorescence X dont nous disposons. Le cuivre est aussi caractérisé par de fortes conductivités thermique et électrique et qui est associé généralement aux minéraux argileux. La présence du cuivre à un fort dosage dans les sols et sédiments rend impossible leur réutilisation et constitue un danger pour la santé humaine ainsi que pour l'environnement. Il devient néfaste quand sa teneur dépasse celle du fond géochimique fixée à 100 mg/kg de sol sec [35]. Mais il a été signalé également par [38] que la contamination peut se produire à des concentrations inférieures au fond géochimique entre 25ppm et 75ppm . La solubilité du cuivre dépend indirectement du pH du milieu. Il a été rapporté aussi dans la littérature [36], [39] que quand le pH devient trop faible (<5) ou trop élevé (>10), le cuivre devient très soluble.

Les principaux mécanismes qui semblent régir les interactions entre les particules du sol et les contaminants sont la sorption et la désorption, les précipitations, la complexation et les réactions redox (Yong et al., 1992 ; Paria et al, 2006 ; Fonseca et al., 2009 ; Alloway, 1995).

La spéciation du cuivre correspond à sa distribution chimique dans les différentes fractions du sol. Le sol est composé de cinq fractions organiques et minérales. Certains auteurs [40], [41] ont évalué la solubilité des ETM dans le sol dans chaque fraction. Cette solubilité dépend des propriétés de la phase porteuse des polluants, par exemple la nature de la liaison entre les ETM et la phase porteuse (Figure 4) :

- 1) Fraction échangeable : Cette fraction est formée essentiellement des minéraux argileux et considérée comme la plus mobile, elle présente un danger potentiel pour l'environnement. La rétention du métal se fait simplement par échange ionique avec Ca^{2+} , Mg^{2+} ...
- 2) Fraction acido-soluble ou liée aux carbonates : Cette fraction est très sensible à une diminution du pH. Les métaux lourds sont précipités ou co-précipités avec les carbonates.
- 3) Fraction réductible : Les métaux lourds présents dans cette fraction s'associent avec les oxydes métalliques (Fe, Al, Mg).
- 4) Fraction organique ou oxydable : Les métaux lourds se fixent à la matière organique. La destruction de la matière organique provoque une libération aisée des métaux piégés.
- 5) Fraction résiduelle : Les métaux lourds sont intégrés dans la structure cristalline des minéraux et ne présentent pas de danger dans les conditions naturelles. Par exemple, les silicates (SiO_2) retiennent les métaux lourds dans leur structure et empêchent leur départ.

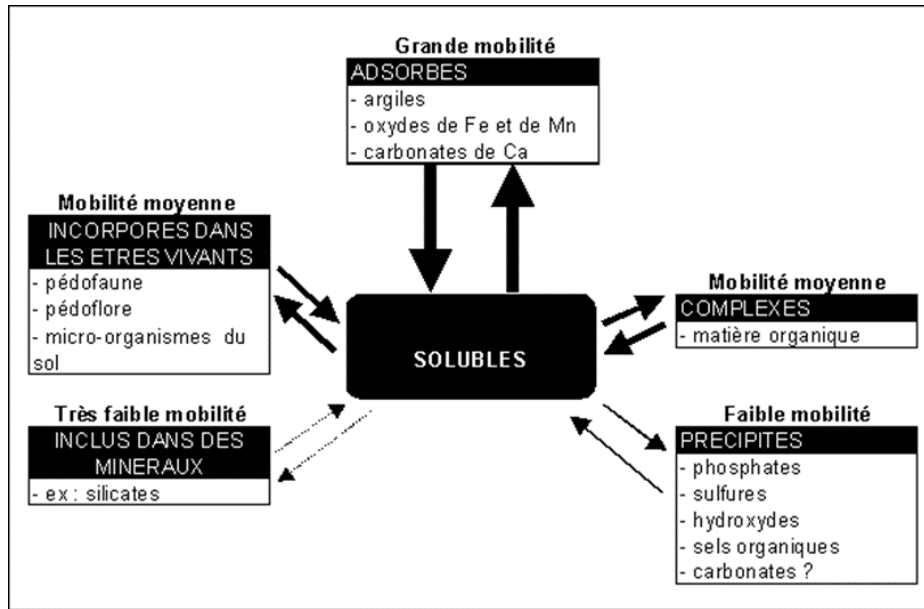


Figure 4: Localisation des ETM dans les sols

Il a été rapporté que dans les sols, la majorité du cuivre se trouve sous des formes insolubles d'après [42]. Le pH est l'un des facteurs les plus importants affectant le comportement des métaux lourds dans les sols. Dans les sols acides, la rétention du cuivre n'est pas liée aux mécanismes de la précipitation [43]. Des études [44] menées sur le sujet considèrent que les principaux mécanismes de rétention du cuivre sont alors la complexation et l'échange ionique. Ce dernier se produit particulièrement sur les argiles ayant une grande surface spécifique avec une capacité de liaison des ions, l'affinité augmentant avec le rayon (non hydraté) des ions.

1.2.6 Influence du Cuivre dans la matrice du sol

La pollution des sols au cuivre est souvent d'origine anthropique. Il a été rapporté [45] que les argiles, telles que la montmorillonite adsorbent moins le Cu. L'adsorption est plutôt spécifique, donc il existe peu d'échange cationique entre le Cu et les cations majeurs de la solution du sol. Le Cuivre se trouve dans les sols sous la forme de Cu(II). Le sulfate de cuivre II est facilement soluble dans l'eau (Équation 1 ; Équation 2). Dans notre cas, il a été introduit de manière artificielle pour polluer le sol. Les solutions concentrées ou diluées des sulfates de cuivre anhydre ou hydraté ont une coloration bleue du fait de la présence d'ions Cu^{2+} hydratés, dispersés dans l'eau (Équation 2). Le numéro atomique de l'élément chimique cuivre est 29 et son symbole est « Cu ». Le cuivre

forme en solution des ions cuivreux Cu(I) et cuivrique Cu(II) sous forme métallique. Le diagramme de spéciation du cuivre en fonction du pH est présenté sur la (Figure 5). Le potentiel standard d'oxydoréduction du couple $\text{Cu}^+ / \text{Cu}^{2+}$ est de 0.16 V. Le cuivre (II) a tendance à s'oxyder facilement et donc à perdre un électron sur sa couche « d ». Le cuivre forme aussi plusieurs complexes avec des liants organiques [36]. Selon [46], plus de 95 % du Cu soluble est sous forme de complexes organiques pour des valeurs de pH allant de 4,5 à 6. Toutefois, pour des pH < 5, les complexes organiques peuvent flocculer et s'immobiliser dans le sol.



Équation 1



Équation 2

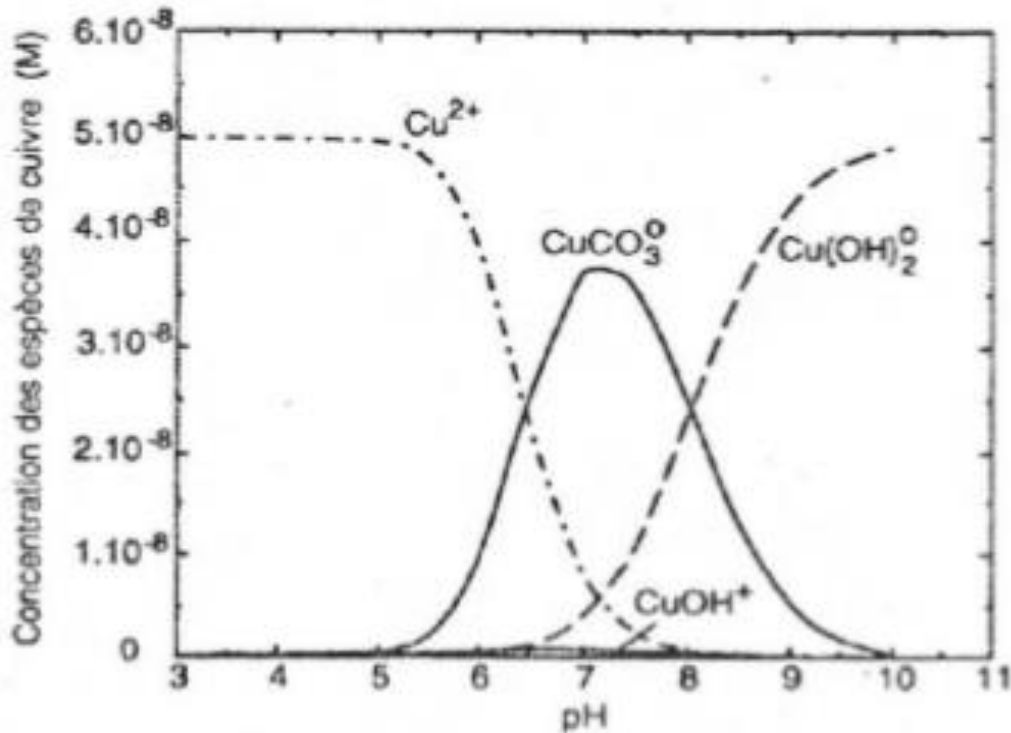


Figure 5: Diagramme de spéciation du cuivre en fonction du pH

La forte adsorption du cuivre avec une large variété de constituants le rend peu soluble pour des pH supérieurs à 5. En raison de leur abondance, les oxydes de Fer constitueraient le principal rétenteur de Cu [36], [45]. De plus, pour des pH alcalins, le Cu précipite facilement en CuO, et sous forme de carbonates en $Cu_2(OH)_2CO_3$. En effet, les principaux mécanismes de rétention du cuivre sont alors la complexation et l'échange ionique. L'échange d'ions se produit particulièrement sur les argiles possédant une grande surface spécifique avec une capacité de liaison des ions, l'affinité augmentant avec le rayon (non hydraté) des ions.

La Figure 6 présente le processus de solubilisation et de fixation du cuivre.

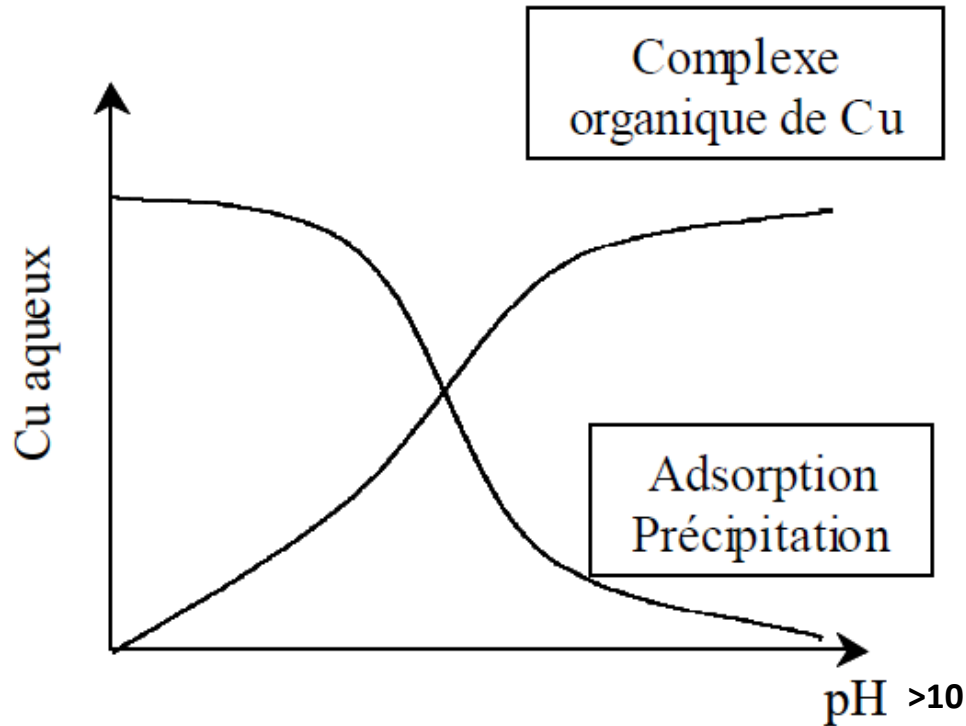


Figure 6: processus de solubilisation/fixation du Cu(II)

1.3 Traitement des sols

Un traitement de sol est généralement envisagé pour rendre utilisable un sol qui ne présente pas les caractéristiques requises pour son emploi par exemple en tant que support d'une route, d'un parking, d'une plate-forme industrielle, etc. L'apport de matériaux extérieurs au chantier est ainsi évité, ce qui constitue une solution économique et écologique. Un sol argileux de faible résistance et présentant des phénomènes de retrait/gonflement ou un sol pollué sont des cas où un traitement est également envisagé. Il est en effet nécessaire de traiter ces types de sols pour leur permettre d'assurer proprement leur fonction de support au lieu de les excaver pour les stocker en zone de décharge. Un traitement de décontamination est nécessaire dans le cas de sols contenant des contaminants de différents types. Nous nous intéressons dans cette thèse au cas des contaminants métalliques.

Il existe plusieurs techniques de traitement de sol mais le plus souvent ce sont les traitements conventionnels à base de ciment ou de chaux qui sont utilisés et ce depuis les années 1950 [47]. Toutefois, le traitement des sols doit être adapté en fonction du type de sol rencontré et à l'usage

définitif projeté. Par exemple pour un sol argileux, on n'adopte pas forcément le même traitement que celui utilisé pour un sol sableux ou limoneux. La présence d'argiles dans un sol influence le choix du type de stabilisation [1]. La classification géotechnique des sols tient compte de l'argilosité des sols. Le guide GTS [47] prescrit une adaptation de la formulation de traitement en fonction de ce paramètre ainsi que de la granulométrie du sol. Ainsi un traitement à la chaux est mieux adapté aux sols argileux alors que les sols sableux sont traités aux liants hydrauliques seuls. En effet, la réactivité des sables est plus faible que celle des argiles du fait de la taille des grains [48] et de la minéralogie [49]. Un traitement à la chaux est envisageable pour une teneur en argiles supérieure à 40 % ou un indice de plasticité supérieur à 10 [50]. Le GTS conseille un traitement à la chaux seule pour un indice de plasticité supérieur à 20 qui correspond aux sols de type A3 et A4. Il convient donc de connaître les classes des sols étudiés et comprendre les principes et les actions du traitement pour une meilleure formulation et une gestion rationnelle afin que l'apport du traitement puisse être suffisant et apporter le changement de comportement souhaité au sol traité.

- Notion de Solidification & Stabilisation (S/S)

Le traitement des sols attribue au terme « solidification » la notion d'amélioration des caractéristiques physiques et mécaniques du matériau traité. Selon [51], la solidification est un processus au cours duquel le sol est mélangé à un liant pour améliorer ses caractéristiques physiques et lui permettre d'être facilement remanié. Les auteurs ont montré que le traitement par solidification permet d'augmenter la portance des sols et de limiter le phénomène de tassement. La solidification consiste alors à mélanger un liant et de l'eau au sol afin d'obtenir un matériau dur, très peu perméable et stable dans le temps selon [51].

Le traitement des sols attribue au terme « stabilisation » la notion d'amélioration des propriétés chimiques des sols permettant leur réutilisation en tant que matériaux aptes pour le réemploi dans le domaine du génie civil. Selon [52], la stabilisation se réfère à un processus dans lequel un matériau est converti en une « forme chimique plus stable » c'est-à-dire un procédé qui permet de réduire le potentiel dangereux et la lixivibilité d'un matériau (sol) en convertissant ses contaminants dans des formes moins solubles. Ainsi la stabilisation consiste à réduire la mobilité

d'un polluant dans le sol. Avec cette technique, les polluants ne sont pas forcément détruits mais les risques de lessivage ou de contamination des couches adjacentes sont réduits ainsi que l'impact pour l'environnement. En d'autres termes, le processus vise à stopper la mobilité des matières dangereuses.

Les deux termes sont souvent utilisés ensemble et forme un seul procédé. L'objectif est d'avoir un sol « solide et stable » qui ne doit pas présenter de changements dimensionnels excessifs (gonflement, retrait) et qui doit conserver les caractéristiques physiques et mécaniques sans entraîner la mobilité des polluants. C'est pourquoi la législation française » (arrêté du 18/02/1994 en modification de l'arrêté 18/12/1992) intègre dans cette notion le processus imposant la liaison des particules qui se mettent ensemble pour devenir solides et stables. Selon cet arrêté aussi, un matériau est considéré comme stabilisé « quand sa perméabilité à l'eau et sa fraction lixiviable ont été réduites et que sa tenue mécanique a été améliorée pour que ses caractéristiques satisfassent aux critères des matériaux stabilisés ».

La technique de Solidification/stabilisation limite la migration des polluants car la surface exposée à la lixiviation est minimisée. La diminution de la perméabilité se traduit par une réduction de l'infiltration d'eau et par conséquent la diminution du transport des polluants [38].

La stabilisation et la solidification sont deux mécanismes d'immobilisation distincts qui interviennent différemment selon les procédés de S/S utilisés [52]. Cela signifie qu'il est possible, par exemple, de stabiliser un sol à l'aide d'additifs sans qu'il soit nécessaire d'utiliser un agent de liaison. Les propriétés physiques du sol contaminé restent alors inchangées. La réciproque est également vraie, c'est-à-dire qu'il est possible de solidifier un sol contaminé sans modification de ses propriétés chimiques.

Les mécanismes d'immobilisation des contaminants peuvent être regroupés en deux catégories : les mécanismes physiques et les mécanismes chimiques. Plusieurs facteurs, tels que la nature des contaminants ou des produits de traitement, font que l'un soit plus prédominant par rapport à

l'autre. Les mécanismes les plus importants sont l'encapsulation, la sorption, l'oxydation/réduction et la précipitation/dissolution [53].

- Encapsulation

L'encapsulation consiste à enfermer les contaminants dans un complexe étanche pour empêcher leur migration hors du sol, que ce soit sous forme solide, liquide ou gazeuse. Il s'agit donc d'un mécanisme d'immobilisation physique.

- Sorption

La sorption est un mécanisme d'immobilisation qui peut être chimique ou physique. Dans le cas de traitement par S/S, les contaminants sous phase aqueuse peuvent être attirés par les particules d'un sol ou d'un produit de traitement et s'accumuler à la surface d'une particule (adsorption) ou à l'intérieur de celle-ci (absorption). Le terme « sorption » est ainsi utilisé pour désigner la disparition des ions métalliques de la solution, quel que soit le mécanisme de réaction. La concentration en contaminant dans l'eau libre est donc réduite. Si le lien contaminant - particule est causé par les forces de Van der Waals, ce dernier est physique. Par contre, si c'est une réaction chimique qui forme le lien contaminant - particule, le lien est chimique [54].

- Oxydation/réduction

Une oxydation/réduction est provoquée par un transfert d'électron entre les atomes. L'oxydant est l'atome qui reçoit l'électron additionnel et le réducteur est celui qui le transmet (FRTR, 2007). En contamination des sols, certains métaux sont plus susceptibles aux réactions d'oxydation/réduction tels l'arsenic, le sélénium, le chrome, le mercure et le plomb (Johnson et al., 1989). Une réaction d'oxydation/réduction peut donc être un mécanisme d'immobilisation important à considérer lors d'un traitement par S/S.

- Dissolution/précipitation

Les contaminants peuvent se trouver sous différentes formes dans les sols. L'ajout d'un liant peut provoquer une modification de l'environnement et changer les limites de saturation en contaminants de l'eau, se traduisant par leur précipitation ou dissolution. Le pH du sol est utilisé comme indicateur des conditions environnementales. Il joue un rôle très important dans la mobilité des métaux. Un pH acide entraîne la dissolution des sels métalliques et des phases de rétention, la désorption des cations et l'adsorption des anions [55]. La solubilité diminue donc lorsque le pH augmente, passe par un minimum, puis augmente quand l'élément se retrouve sous forme anionique [52].

1.3.1. Traitement par des méthodes conventionnelles

Le guide technique de traitement des sols GTS [47] préconise l'utilisation de 1% à 3% de chaux et des dosages entre 5 et 7% de ciment (CEMII 32,5) pour des sols de type A4 réutilisables pour des couches de forme. Il est rapporté par [3] que l'application d'un traitement mixte, chaux et ciment, implique des modifications physiques immédiates de floculation et de cimentation. Dans le cas des traitements des couches d'assises de chaussées, l'utilisation des liants hydrauliques routiers (LHR) spécialement développés pour le terrassement en technique routière est favorisée car il est plus économique à cause des composantes et coproduits qu'ils contiennent [2], [3]. Les LHR sont généralement un mélange de ciment et de coproduits industriels tels que les laitiers ou les cendres volantes régis par la norme NF P15-108.

1.3.1.1. Traitement à la chaux

Le traitement des sols à la chaux est une technique connue depuis plusieurs siècles, avec par exemple la construction de la grande muraille de Chine ou encore les habitations romaines construites avec de la chaux [7]. Le mécanisme des réactions chimiques au cours du processus conduisant à la stabilisation des sols et à la réduction de leur indice plastique a été établi par l'équation d'hydratation [28], [56], [57]. L'hydratation de la chaux est une réaction exothermique qui génère de l'hydroxyde de calcium (*Équation 3*) :



Équation 3

L'introduction de la chaux dans un sol conduit à la floculation des particules qui s'agrègent et forment un ensemble solide dont la résistance mécanique (Figure 7) est améliorée au cours du temps [58]. A court terme, la réaction chimique qui se produit provoque l'introduction d'ions Ca^{2+} supplémentaires dans la solution du sol par un processus d'échange cationique (Équation 4) et augmente la force positive ionique, favorisant la floculation des groupes de particules d'argile chargés négativement [56].



Équation 4

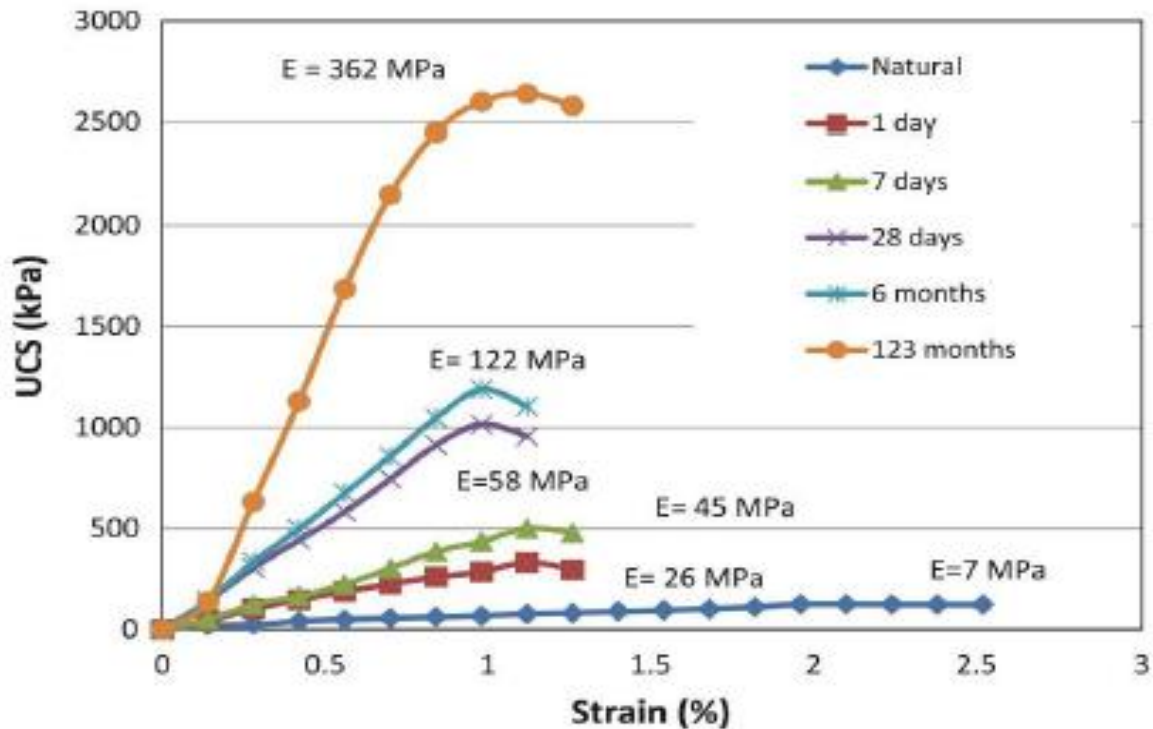


Figure 7: Essai de compression simple du sol traité avec 4% de chaux [58]

Les ions Ca^{2+} sont en partie adsorbés à la surface des particules argileuses en remplacement des cations monovalents comme Na^+ et K^+ . La quantité de Ca^{2+} adsorbée dépend de la capacité d'échange cationique du sol traité [2]. Plus la capacité d'échange est élevée, plus le sol adsorbe de Ca^{2+} . Cette floculation favorise la réorganisation des particules d'argile et contribue à la formation d'agrégats en remodelant les réseaux de pores du sol [59], [60].

Les réactions pouzzolaniques se produisent à long terme. Il est rapporté par [28] que l'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 réagit avec l'aluminate et le silicate libérés du sol argileux. Cela conduit à la formation des phases minérales composées des silicates de calcium hydratés (CSH), des aluminates de calcium hydratés (CAH) et des alumino-silicates de calcium hydratés (CASH) (selon les [Équation 5](#) et [Équation 6](#)) qui sont principalement responsables de l'amélioration des propriétés mécaniques et géotechniques du sol avec le temps. Ces réactions sont plus ou moins lentes mais concourent à l'augmentation des performances mécaniques des sols [6], [28], [57], [60].



De plus, le traitement à la chaux provoque une réaction de carbonatation. Cette réaction indésirable se produit lorsqu'une quantité excessive de chaux a été ajoutée. Elle est liée au carbonate insoluble qui ne réagira pas avec les sols mais qui tire le CO_2 de l'air ou du sol pour former du CaCO_3 comme le montre l'[Équation 7](#) [57], [61] :



1.3.1.2. Traitement au ciment

Le traitement au ciment est particulièrement utilisé pour les sols peu plastiques auxquels il apporte une bonne cohésion et une résistance mécanique stable. Il permet d'améliorer les caractéristiques des matériaux médiocres qui ne permettraient pas de réaliser les travaux dans de bonnes conditions ou qui ne présenteraient pas de garanties de qualité suffisantes, pour favoriser un développement rapide et durable des résistances mécaniques [20].

Le ciment Portland de la classe CEMII est très conseillé pour le traitement des sols car il est composé de 80% de clinker comme constituant de base et 20% d'autres constituants tels que cendres volantes, laitiers de haut fourneau, pouzzolanes ou fumée de silice [62].

Le (Tableau 1) ci-dessous donne les différentes classes des ciments et la proportion des constituants de base ainsi que d'autres constituants essentielles :

	Ciment Portland	Ciment Portland composé		Ciment de haut fourneau		
	CPA-CEM I	CPJ-CEM II/A	CPJ-CEM II/B	CHF-CEM III/A	CHF-CEM III/B	CLK-CEM III/C
Clinker (K)	/95%	/80% ≤94%	/65% ≤79%	/35% ≤64%	/20% ≤34%	/5% ≤19%
Laitier (S)	*	6% ≤ total ≤20% (fumée de silice ≤ 10%)	21% ≤ total ≤35% (fumée de silice ≤ 10%)	/36% ≤65%	/66% ≤80%	/81% ≤95%
Pouzzolanes (Z)	*			*	*	*
Cendres siliceuses (V)	*			*	*	*
Fumée de silice (D)	*			*	*	*
Cendres caliques (W)	*			*	*	*

Tableau 1:Composition des différentes classes de ciment (NF EN197-1)

Le ciment crée des liens physiques entre les particules et augmente la résistance des sols traités suite à la formation de nouveaux composés tels que l'hydroxyde de calcium hydraté appelé Portlandite-CH, le silicate de calcium hydraté-CSH et des aluminates de calcium hydratés-CAH. Les équations d'hydratation qui en résultent sont les [Équation 8](#) et [Équation 9](#) suivantes :



[2] a étudié la caractérisation et la quantification des éléments perturbateurs de prise lors du traitement des sols à l'aide de la chaux et de liants hydrauliques. Le travail a porté sur l'influence des composés chimiques perturbateurs de prise par rapport à la performance des sols traités. L'étude a été menée sur un sol reconstitué au laboratoire auquel on a rajouté des composés chimiques de façon artificielle. Un premier traitement, réalisé sans ajout de composés chimiques (traitement de référence), s'est avéré efficace en termes de résistance à la compression simple qui évolue de 2,5 MPa à 24h à 4,5MPa à 21 jours de cure (Figure 8). Puis, quatre composés chimiques ont été introduits dans deux sols différents (limon et sable) : les chlorures, les sulfates, les phosphates et les nitrates. L'introduction des composés chimiques à différentes concentrations pour perturber les sols a modifié les caractéristiques mécaniques et géotechniques des échantillons étudiés. Des analyses physico-chimiques et minéralogiques ont été réalisées pour compléter les études géotechniques. Il a été mis en évidence qu'un sol

contenant un composé soufré (sulfate) peut avoir des caractéristiques mécaniques plus faibles sans qu'il soit inapte au traitement à la chaux et aux liants hydrauliques routiers.

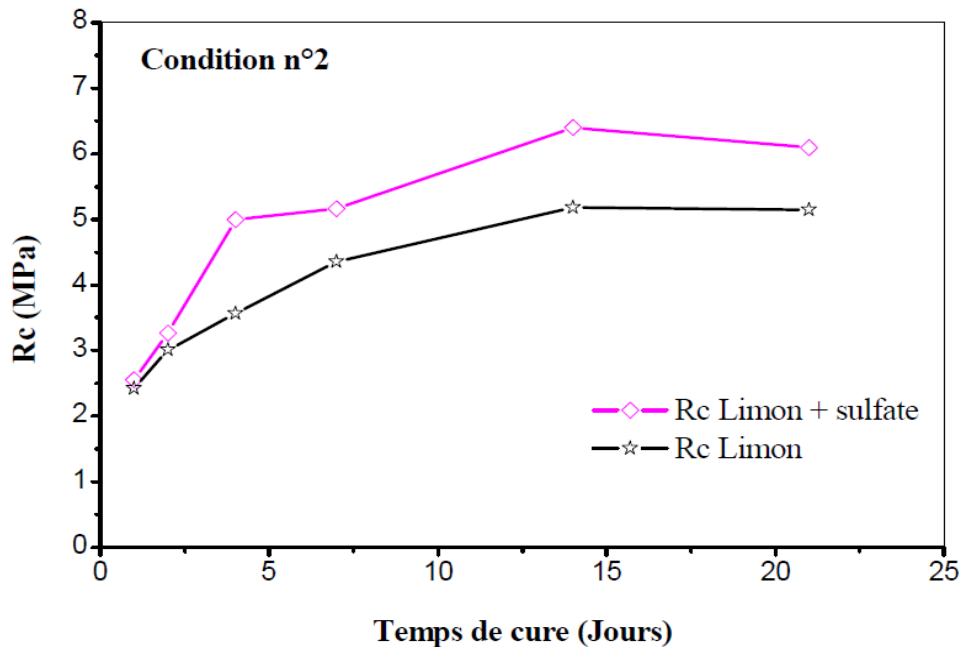


Figure 8: Évolution de la résistance à la compression simple d'éprouvettes de mélange LVE + gypse + CaO [2]

1.3.1.3. Synthèse des traitements conventionnels

En fonction de la nature des constituants utilisés et de leurs dosages, les principes d'action ne sont pas fondamentalement les mêmes mais on retrouve parfois les mêmes constituants et par conséquent on peut observer les mêmes phénomènes de prise hydraulique qui peuvent se produire avec des cinétiques spécifiques.

Le traitement des matériaux aux liants conventionnels offre des avantages techniquement prouvés car il permet :

- de réutiliser des matériaux présentant de faibles propriétés mécaniques,
- d'offrir des avantages économiques grâce au réemploi des matériaux,
- de permettre une gestion rationnelle des ressources naturelles,
- d'obtenir une bonne maniabilité des sols au moment de l'exécution des travaux.

Au-delà de l'utilisation des liants hydrauliques, les chercheurs ont eu recours à de nouvelles techniques de traitement en utilisant des méthodes non conventionnelles appelé traitement par alcali-activation [63] ou encore traitement non traditionnel [64]. Le traitement par des méthodes de type géopolymérisation englobe ces deux derniers types de traitement en utilisant des coproduits industriels synthétisés avec des solutions alcalines hautement basiques. Le traitement permet d'obtenir un mélange géopolymère prêt à l'emploi et qui forme un gel polymérique par réaction chimique et procure des propriétés physiques qui améliorent la maniabilité et la compacité.

Il existe des traitements alternatifs aux traitements conventionnels qui permettent d'apporter des solutions aux problématiques des sols de faibles caractéristiques tout en étant plus respectueux de l'environnement : il s'agit des traitements par des méthodes non conventionnelles de type « alcali-activation et géopolymérisation ».

1.3.2. Le traitement par des méthodes non conventionnelles

1.3.2.1. Traitements par Alkali-Activation et géopolymérisation

L'alcali-activation des matériaux englobe la géopolymérisation dans son ensemble. Donc l'alcali-activation ou la géopolymérisation au sens réduit du terme est définie comme toute activation alcaline d'un précurseur aluminosilicaté [65]. L'activateur alcalin peut être une source à base d'hydroxyde de pH hautement élevé (basique) qui peut accélérer la dissolution du précurseur solide. Selon l'auteur [65], les géopolymères sont souvent considérés comme un sous-ensemble des matériaux alcali-activés comme indique sur la (Figure 9) ci-dessous, dont la phase de liaison hautement coordonnée est constituée d'un gel d'aluminosilicate. La teneur en calcium des composants réactifs est généralement faible, ce qui permet la formation d'un gel présentant un réseau tridimensionnel. Les précurseurs les plus communs dans ce cas sont alors les cendres volantes pauvres en calcium ou le métakaolin. L'activateur est généralement un hydroxyde ou un silicate alcalin.

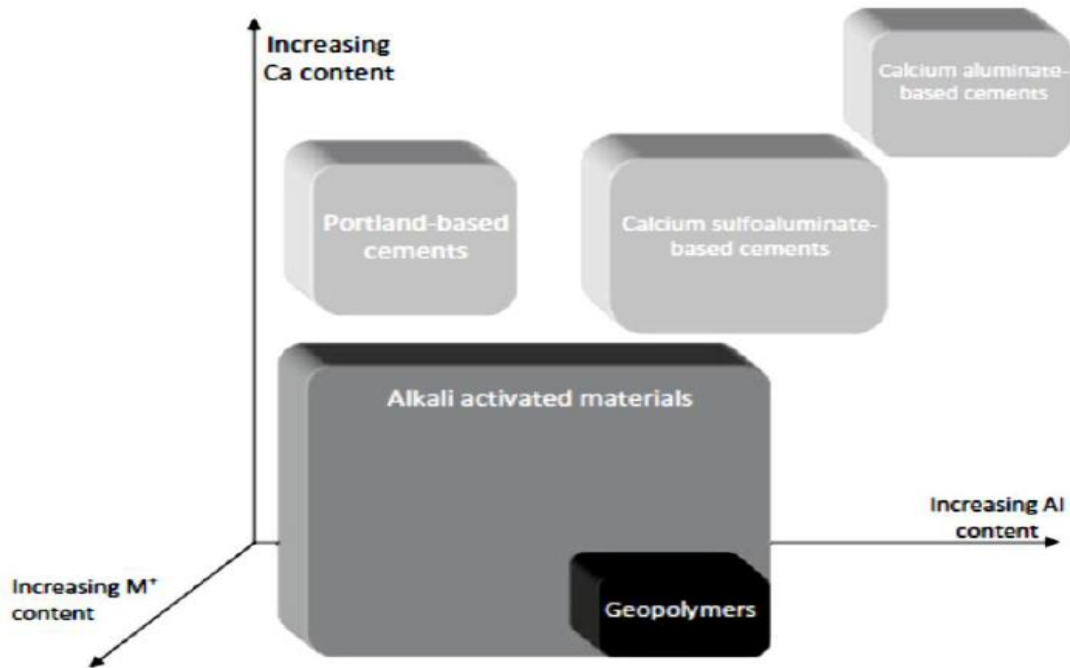


Figure 9: Classification des liants selon Provis (2014)

Dans ces méthodes de traitement (l'alcali-activation et géopolymérisation), la formation des hydrates commence par une phase de dissolution des composés d'oxydes de silice et d'alumine pour produire des matériaux solides et stables [16], [66]. L'alcali-activation des cendres volantes est un processus exothermique de dissolution au cours duquel les liaisons covalentes Si-O-Si et Al-O-Al sont détruites. Cette destruction a pour effet de générer des produits qui commencent à s'accumuler pendant un certain temps avec un dégagement de chaleur. Puis une condensation de la structure se produit, impliquant l'apparition d'un matériau cimentaire avec une structure mal ordonnée mais ayant une résistance mécanique élevée [67].

1.3.2.2. Historique des géopolymères

L'histoire des géopolymères n'est pas toute récente. En effet, le traitement aux géopolymères était autrefois assimilé à l'activation alcaline qui englobe le mécanisme de géopolymérisation où des gels d'aluminosilicate alcalins sont formés par des procédés tels que ceux décrits en détail dans la littérature [16], [66]. C'est le chimiste (Khul, 1908), dans le cadre d'une étude cherchant à développer des liants ayant les mêmes propriétés que les ciments ordinaires, qui a activé les laitiers de haut fourneaux par des solutions d'hydroxyde de sodium. L'auteur a réussi à obtenir

des matériaux avec des propriétés mécaniques améliorées. Plus tard, [11] a travaillé sur l'activation alcaline des matériaux argileux et il observe la formation des silicates de calcium hydratés CSH semblables à ceux obtenus par les ciments ordinaires. CE n'est que vers les années 1970, que le terme «géopolymère » a été introduit dans l'industrie des matériaux de construction par le français Joseph Davidovits avec dépôts de plusieurs brevets dans la recherche des polymères organiques et des matériaux inorganiques résistants à la chaleur et non combustibles [68]. Selon [13], les géopolymères sont la réciproque des polymères organiques, soit des polymères inorganiques sauf qu'à la place des dérivés du pétrole et de la chaîne carbonée, on utilise des déchets industriels ou de la matière minérale composée de silice et d'alumine. Cette géosynthèse produit des matériaux aux propriétés similaires aux plastiques moulables mais sans utilisation de solvant dangereux, naturellement incombustibles, très résistants au feu et ne dégageant pas de gaz ni de fumées toxiques. Ils résistent aux agressions chimiques et permettent une production moins polluante.

La synthèse des géopolymères est bien différente de la réaction des liants hydrauliques au cours de laquelle les propriétés mécaniques des matériaux traités sont améliorées grâce à la formation d'une phase minérale spécifique formée par la réaction d'hydratation d'oxyde de calcium et de silicates qui forment des Silicates de Calcium Hydratés (C-S-H). Les géopolymères quant à eux sont qualifiés de liants géopolymériques ou alcalins qui ont pour avantage d'être formulés à partir des composés aluminosilicates comme le métakaolin, les cendres volantes, les laitiers de hauts fourneaux, etc. Ces géopolymères se distinguent des liants conventionnels, en l'absence de calcium, par la formation d'un gel de type N-A-S-H. Mais en présence de calcium, ce gel peut se combiner avec d'autres phases telles que le C-S-H, le C-A-H ou le C-A-S-H [69].

La formule générale des géopolymères découle d'une relation empirique selon l'Équation 10 :



Où $z=1, 2$, ou 3 , M est un cation monovalent tel que K^+ ou Na^+ , n est le degré de polycondensation et w le nombre de molécules d'eau liées physiquement.

Les géopolymères synthétisés à partir des aluminosilicates sont appelés poly-sialates. Ils sont constitués d'un réseau amorphe de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 [70]–[72]. Les géopolymères comprennent trois classes de polymères inorganiques, selon le ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Les structures des différents types de poly(sialates), selon [71], sont celles de la (Figure 10).

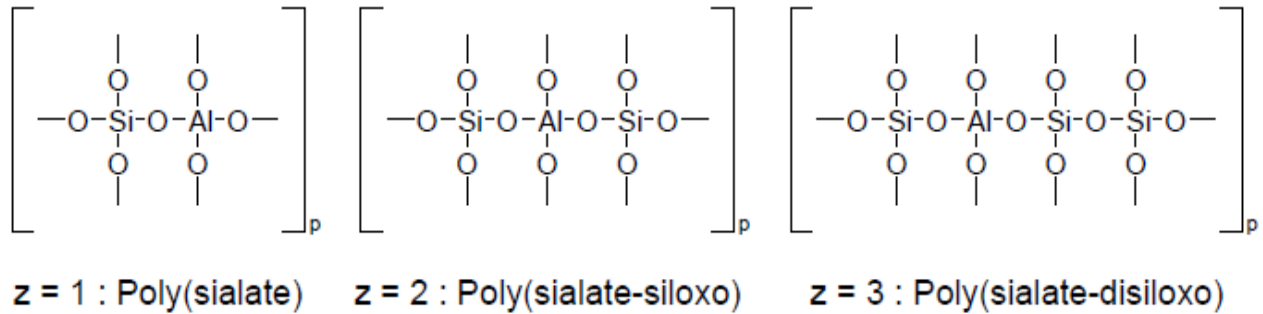


Figure 10: Types de poly (sialates) [13]

Les poly-sialates et les poly-sialates-siloxo cristallisés peuvent s'obtenir dans des conditions hydrothermales particulières, alors que la conservation à un temps de cure à température ambiante induit la formation de matrices amorphes ou vitreuses. En utilisant la kaolinite comme précurseur géopolymérique, la polycondensation hydrothermale à 150°C correspond à une sodalite bien cristallisée [15]. La structure est présentée sur la (Figure 11) suivante :

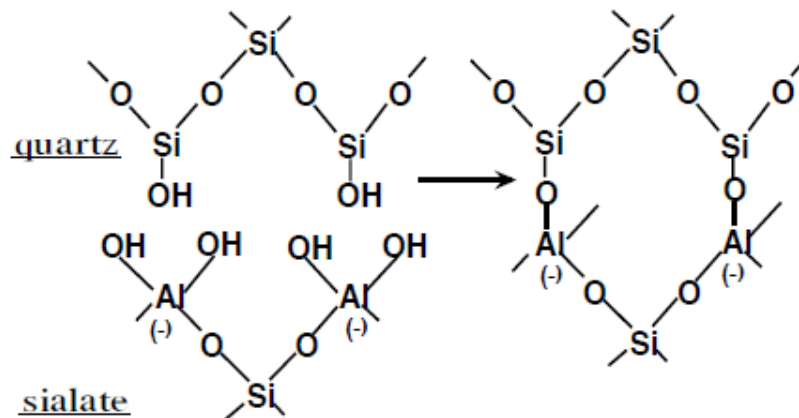


Figure 11: Polycondensation du quartz silanol Si-OH avec les poly(sialates)

Lors du déroulement du procédé de fabrication des briques LTGS (Low Temperature Geopolymer Setting) mis au point par [73], les températures varient généralement entre 50 et 1000°C. La masse volumique des céramiques obtenues est voisine de 1.9 g/cm³. Leur porosité apparente se situe autour de 30% et les résistances mécaniques à la compression peuvent atteindre 40 MPa. La (Figure 12) ci-dessous présente l'évolution de la résistance à la compression en fonction de la température de traitement pour un sol kaolinitique traité par le procédé de réticulation géopolymérique L.T.G.S. (Low Temperature Geopolymeric Setting).

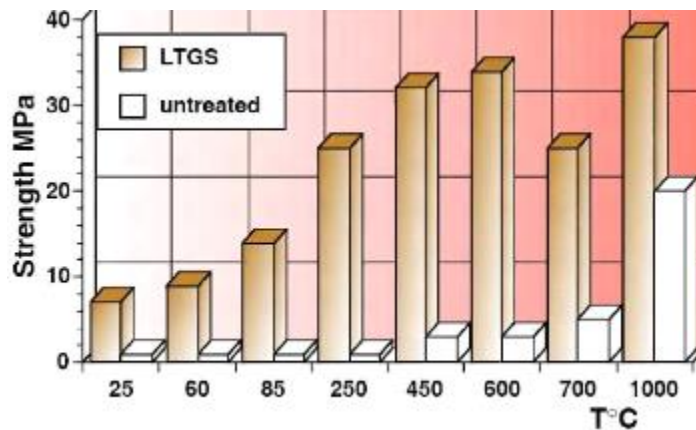


Figure 12: Résistance à la compression en MPa d'un sol kaolinitique non traité et traité par L.T.G.S.[74]

Le procédé de géopolymérisation assure la cohésion de la matière terre selon un principe totalement différent de la stabilisation aux liants hydrauliques. Il s'agit d'un processus comparable à celui qui a lieu pendant l'activation alcaline, à la seule différence que, dans ce cas, la réticulation L.T.G.S peut commencer même à basse température (inférieure à 100°C) et à faible ratio liquide/solide [72]. C'est une innovation dans l'utilisation du matériau terre. En changeant certains paramètres, il est possible de fabriquer d'autres matériaux utilisés dans le bâtiment tels que les briques résistantes à l'eau, les linteaux, les revêtements de sol ou de mur, les enduits et même des mousses de confort propres et écologiques [73].

1.3.2.3. Mécanisme de la géopolymérisation

Le mécanisme de la géopolymérisation comprend trois étapes : la dissolution des espèces aluminosilicates, la réorganisation des composants et la polycondensation. Le mécanisme proposé par [72], [75] dans la (Figure 13) décrit les processus qui se produisent lors de la

transformation d'une source aluminosilicate solide en un gel d'aluminosilicate alcalin synthétique. Les auteurs s'accordent pour dire qu'il s'agit d'un mécanisme de dissolution des composés initiaux utilisés comme précurseurs suivi d'une polycondensation sous forme de gel géopolymère N-A-S-H. L'étape de dissolution commence simultanément avec l'hydrolyse des protons H^+ par les cations monovalents (Na^+ , K^+) de la solution alcaline avec la phase de gélification des aluminosilicates, sur la surface du minéral d'aluminosilicate, puis intervient la rupture des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al du minéral pour former des précurseurs réactifs $Si(OH)_4$ et $Al(OH)_4$. Pendant l'étape de la réorganisation (restructuration), les précurseurs aluminosilicates sont mobiles et se conforment de manière thermodynamiquement stable, avant d'être gélifiés. L'étape de polycondensation se produit lorsque la concentration en précurseurs devient supérieure à la concentration de saturation, la polymérisation des Al^{3+} et Si^{4+} est immédiate.

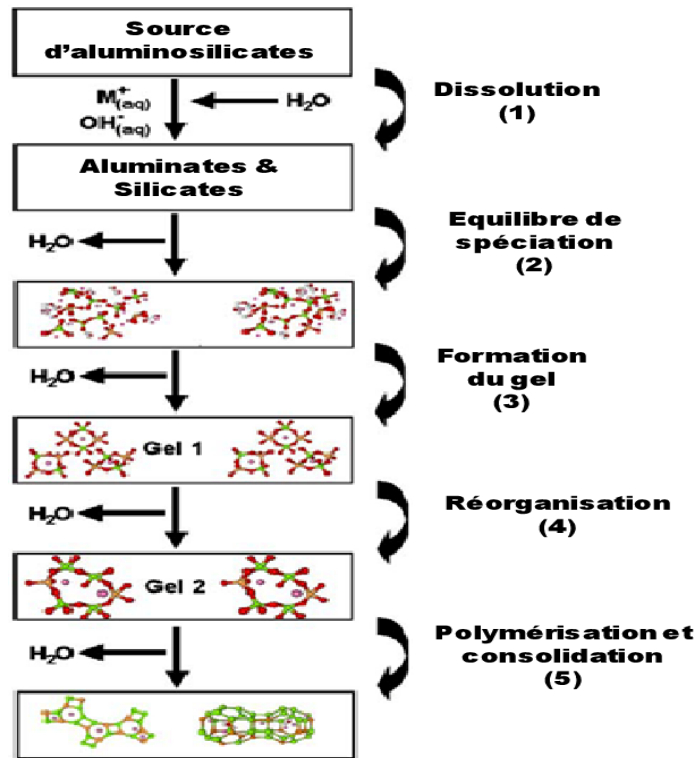


Figure 13: Mécanisme de géopolymérisation proposé par Duxson et al. 2007

Duxson a étudié l'évolution des propriétés mécaniques et de celles de la microstructure de géopolymères pour des rapports Si/Al compris entre 1,15 et 2,15. Il conclut que l'effet des silicates est indirect, car c'est l'influence du rapport Si/Al (et Al/Na) qui importe. Le module de Young et la

résistance à la compression des géopolymères à base de métakaolin peuvent atteindre leur valeur maximale pour un rapport Si/Al = 1,90. A ce stade, les analyses de la microstructure de ces matériaux montrent des changements significatifs. Par contre pour un rapport Si/Al \leq 1,40, les matériaux présentent une importante porosité et sont peu structurés alors que pour un rapport Si/Al \geq 1,65, les matériaux sont beaucoup plus homogènes et présentent de très petits pores. La cinétique de chaque étape dépend de plusieurs facteurs comme le type de minéral d'aluminosilicate, le ratio solide/liquide, les concentrations en silicates et alcalins [75]. Les auteurs ont proposé leur mécanisme (Figure 14) qui n'est qu'une extension de celui proposé par Duxson mais avec un modèle qui fait apparaître les produits de la réaction en incluant des zéolithes (les zéolithes sont des aluminosilicates issus des cendres volcaniques) dans une phase de gel amorphe tout en montrant la conversion de la phase de gélification en une phase zéolithique cristalline. Selon ce modèle, le métakaolin se dissout complètement en monomères de silicates et d'aluminates pour se recombinaison en oligomères d'aluminosilicates.

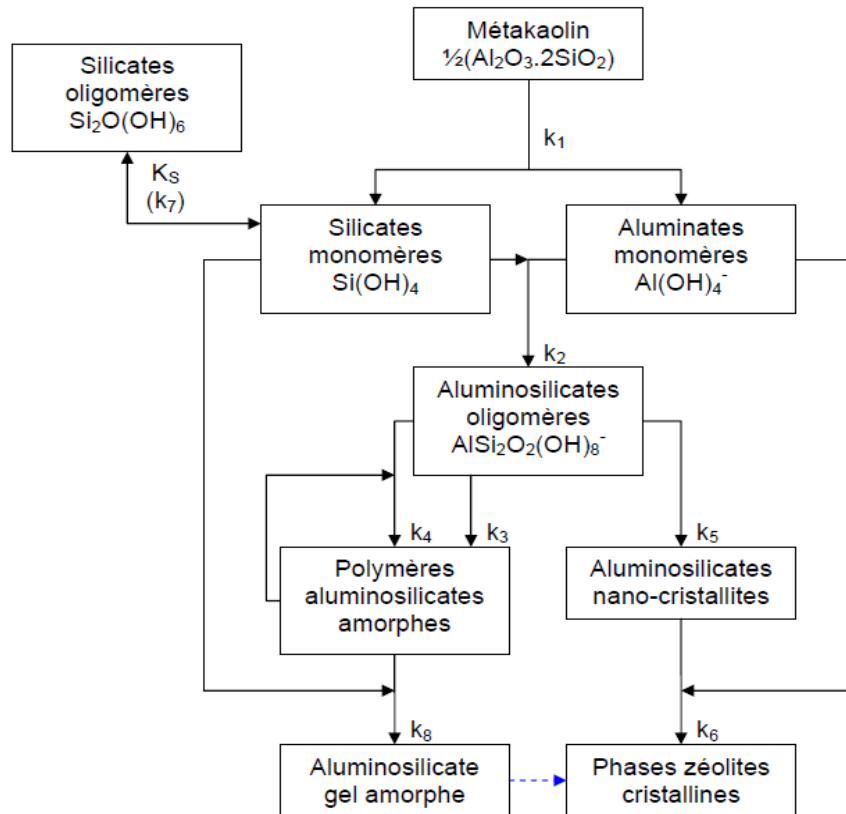


Figure 14: Modèle de mécanisme de géopolymérisation proposé par Provis et al. 2013

Le changement de microstructure, selon Provis et al., résulte d'une spéciation essentiellement monomérique devenant oligomérique dans la solution d'activation alcaline. Ce changement affecte le taux de réorganisation structurale et la densification pendant la géopolymérisation. On observe un gain de résistance à la compression due aux modifications des propriétés par réaction de condensation durant la géopolymérisation, et plus précisément le mécanisme de spéciation de l'aluminium. Durant cette phase, il a été observé, toujours selon [75] que la réaction de condensation entre les aluminates $[Al(OH)_4]$ et les silicates SiO_4 en solution était assez rapide et que ces derniers sont consommés dès qu'ils ont été formés.

Une étude statistique réalisée par [66] sur les paramètres permettant d'obtenir des géopolymères à base de métakaolin montre que la composition molaire des oxydes contenus dans le matériau aluminosilicate joue un rôle très important. Ils ont pu estimer que la composition optimale est obtenue lorsque le rapport Si / Al varie de 3,0 à 3,8 et ils ont montré que la meilleure résistance est obtenue avec un rapport Na_2O / Al_2O_3 proche de 1.

Des auteurs comme [76]–[78] ont étudié la cinétique de la géopolymérisation. Ils concluent qu'une augmentation du rapport molaire SiO_2 / Al_2O_3 augmente également le temps de prise. Pour des rapports molaires SiO_2 / Al_2O_3 se situant dans l'intervalle 3,4 - 3,8 ($1,7 < Si / Al < 1,9$), ils ont observé un gain de résistance à la compression aux temps plus longs. De plus, des modifications mineures du rapport SiO_2 / Al_2O_3 peuvent altérer fortement les propriétés des géopolymères.

1.3.2.4. Effets des traitements par alcali-activation et géopolymères

De nombreux chercheurs ont travaillé dans le domaine des traitements de sols et tous ont adopté la démarche du développement durable qui consiste en une gestion rationnelle et optimale des ressources naturelles dont les caractéristiques initiales sont médiocres. Ces ressources naturelles sont réutilisées car cela permet d'éviter de recourir aux matériaux nobles et à l'ouverture des carrières. C'est une pratique qui contribue à la protection de l'environnement et à la transition écologique.

L'intérêt de cette pratique réside dans la lutte contre le réchauffement climatique. C'est pourquoi, dans cette recherche, nous avons opté pour l'utilisation des géopolymères qui peuvent être synthétisés à partir de coproduits industriels consommant moins d'énergie que les ciments qui produisent des émissions importantes de CO_2 . La protection de l'environnement passe par

une diminution du dégagement des gaz à effet de serre et la réduction de l'utilisation des produits comme le ciment et la chaux.

Etant donné que les géopolymères peuvent être synthétisés à partir d'une large gamme de produits aluminosilicates, il convient de les utiliser pour les différentes formulations afin de pouvoir en apprécier les résultats. Dans nombre de travaux de recherche [5], [69], les produits les plus couramment utilisés en tant que précurseurs sont le métakaolin, les cendres volantes, les laitiers de haut fourneau etc. Ces matériaux sont des sources de matières aluminosilicates et forment des géopolymères lorsqu'ils sont activés avec une solution alcaline hautement basique.

La résultante de l'ajout de la solution alcaline à base de NaOH est la production d'un gel aluminosilicate de sodium hydraté appelé N-A-S-H [69], [79]–[81]. Ce gel est responsable de l'amélioration de la résistance mécanique des matériaux traités. C'est une technique de traitement qui offre un avantage tant économique qu'environnemental.

En général, l'activation alcaline est une réaction entre précurseurs aluminosilicates et des solutions alcalines comme l'hydroxyde de sodium (Na) ou de potassium (K). C'est un processus de polycondensation dans lequel les tétraèdres de silice (SiO_2) et d'alumine (AlO_4) s'interconnectent et partagent les ions oxygène (O). Ce processus démarre lorsque la forte concentration en hydroxyle (OH) du milieu alcalin favorise la rupture des liaisons covalentes $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$, $\text{Al} - \text{O} - \text{Al}$ et $\text{Al} - \text{O} - \text{Si}$, transformant les ions silice et alumine libérés dans la solution en groupements structuraux formant des structures tridimensionnelles. La dissolution dépend de la quantité et de la nature des précurseurs. Les minéraux avec un degré de dissolution élevé se traduiront par une résistance à la compression plus élevée une fois le processus de polycondensation terminé [5], [37], [69]. Dans le même temps, les cations alcalins Na^+ , K^+ ou Ca^{2+} agissent comme les éléments constitutifs de la structure, compensant les surcharges négatives liées à la modification de la coordination de l'aluminium lors de la phase de dissolution. En effet, l'ajout des bases fortes comme l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou l'hydroxyde de potassium (KOH) est nécessaire et permet de faciliter la dissolution des phases pouzzolaniques. Les travaux réalisés par [82], [83] montrent une augmentation de résistance à la compression de l'ordre de 25% pour une teneur en NaOH de 12% par rapport à la terre argileuse et conclut qu'une optimisation des proportions

en silice, en eau et en solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) était nécessaire pour obtenir des produits de qualité optimale.

[63] a travaillé sur le traitement des sols par alcali-activation. Le traitement portait sur des sédiments fins marins constitués d'argile et de limon, non contaminés et à faible teneur en eau, qui provenaient de la baie du Mont Saint Michel. L'objectif des travaux de thèse était de mettre au point un procédé technique de stabilisation envisagé en marge du projet de rétablissement du caractère maritime du Mont-Saint-Michel. Le précurseur et la solution activatrice étaient respectivement des cendres volantes et une solution à base de NaOH. Les sédiments traités présentent des caractéristiques mécaniques meilleures qu'avant traitement. L'auteur affirme que l'ajout des précurseurs modifie l'allure des diagrammes de diffraction aux rayons X tandis que l'apport de la soude diminue l'intensité des pics traduisant une diminution du volume des phases qui tendent vers un matériau amorphe ayant une réactivité importante et qui peut favoriser une meilleure agglomération et conduire à une augmentation des performances mécaniques. Les analyses DRX (Figure 15) montrent que l'ajout de NaOH conduit à une diminution de l'intensité du pic du Quartz et qu'un fort taux d'alcalinité favorise la cohésion des particules et les rend plus compactes [63]. Les particules ont tendance à se coller conduisant ainsi à une meilleure compacité du matériau traité.

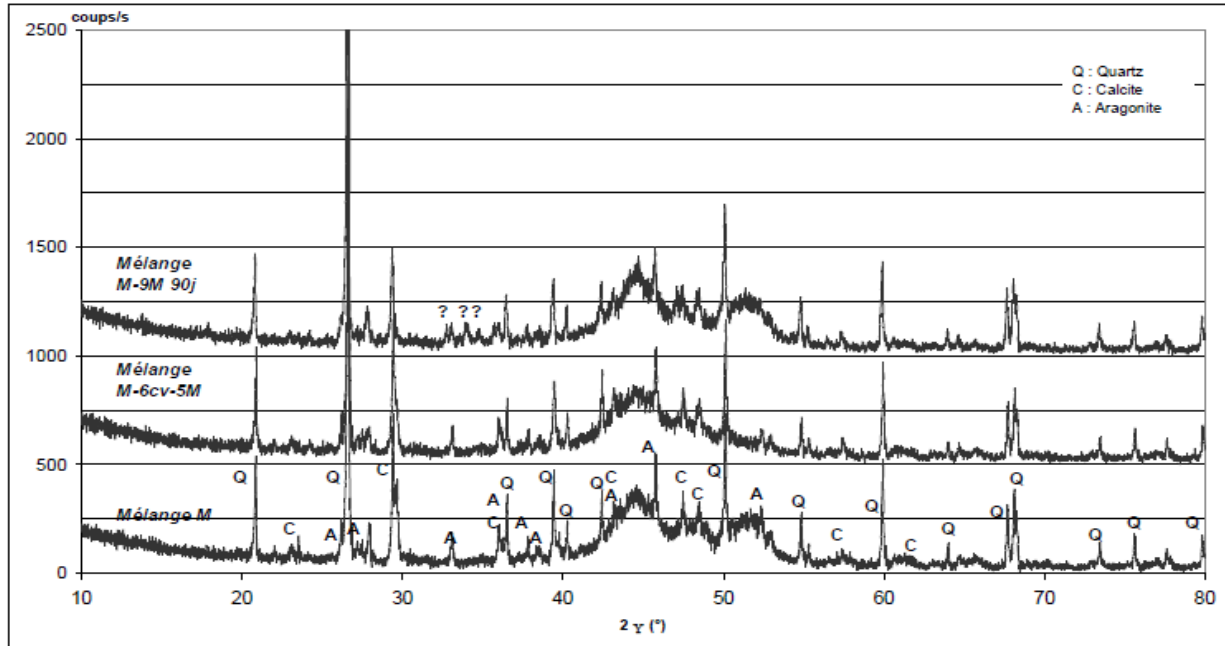


Figure 15: Analyse DRX des mélanges de l'Estran [63]

Les minéraux sont plus solubles dans NaOH que dans KOH. De fait, les interactions cation-anion sont d'autant plus importantes que les cations sont petits. Aussi, l'ion Na^+ , plus petit que l'ion K^+ , interagit plus efficacement avec les anions des minéraux traités. Seuls les minéraux stabilisés par le sodium (exemple de la sodalite) présentent un taux de dissolution plus élevé que lors de l'emploi de solution de potassium [63].

Il a été rapporté qu'une résistance à la compression élevée peut être obtenue en l'absence de solution de silicate. L'utilisation du NaOH seul comme activateur présente une meilleure résistance à la compression par rapport au KOH [79]. Plusieurs auteurs [5], [69], [80] s'accordent pour dire que le NaOH favorise une dissolution rapide des aluminosilicates alors que le KOH (dissolution lente) provoque des problèmes d'efflorescence (apparition de tâches blanchâtres à la surface des matériaux). De plus il a été rapporté que l'alcali-activation est plus efficace avec l'argile constituée de la montmorillonite car cette dernière semble être plus réactive que la kaolinite [69].

L'observation microstructurale (Figure 16) ci-dessous dans le cadre d'une étude réalisée par [79] pour un géopolymère à base de cendres volantes activées avec du NaOH montre l'apparition d'un

gel qui se forme à la surface des particules activées et qui remplit les vides en collant les particules entre elles, formant ainsi de nouvelles phases hydratées de type N-A-S-H. Ces hydrates, similaires aux C-S-H rencontrés dans les matériaux pouzzolaniques activés à la chaux, où seul l'élément Ca est remplacé par Na, sont responsables de l'amélioration de la résistance mécanique. Les mêmes observations ont été faites par [84]. Les chercheurs ont effectué des travaux sur plusieurs formulations de géopolymères et ils ont proposé une théorie de paires d'ions pour expliciter le mécanisme de dissolution des minéraux aluminosilicates ainsi que le mécanisme de géopolymérisation. Les auteurs concluent que le processus chimique de dissolution des minéraux aluminosilicates et des silicates en milieu alcalin est rendu possible grâce à la formation de gels qui créent une synergie entre les aluminosilicates et pourraient donc être bénéfiques pour les réactions de géopolymérisation.

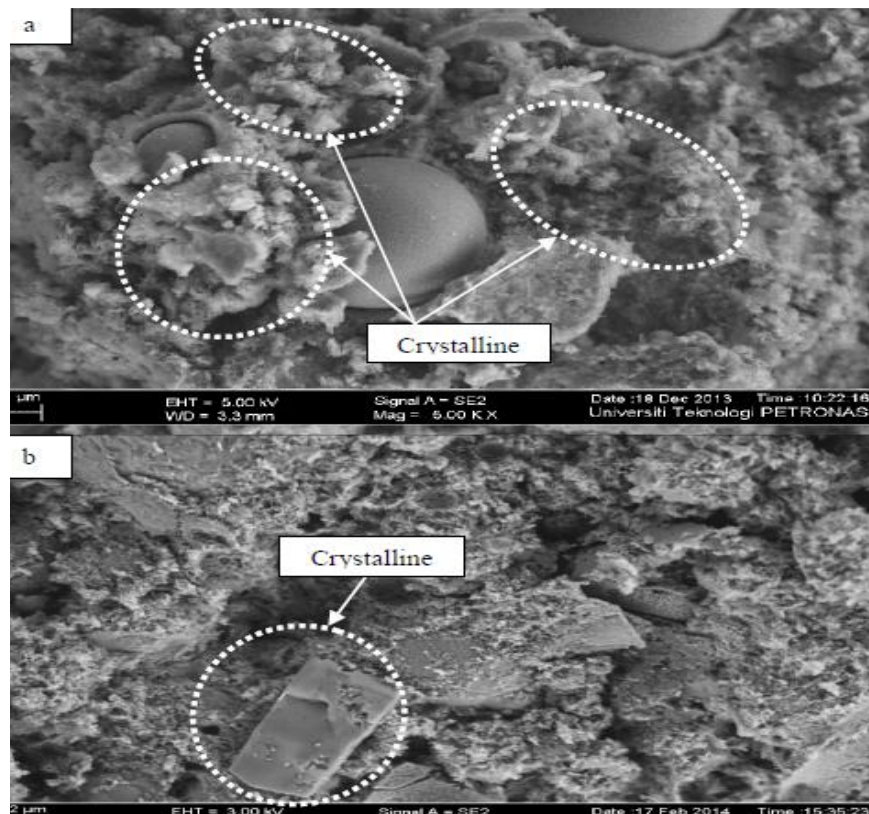


Figure 16: Microstructure des géopolymères à base de (a) NaOH (b) KOH [79]

D'après les travaux de [85], la résistance à la compression (Figure 17) augmente de plus de 50% avec un dosage de 5% de solution alcaline de NaOH et 20% de précurseurs (cendres volantes)

utilisés pour le traitement d'un sol argileux (la bentonite). Cette résistance à la compression simple augmente et tend à doubler pour un pourcentage de précurseurs jusqu'à 40%. Une réduction de la pression de gonflement a été observée pour un dosage optimale de 20% en précurseurs et 5% de solution alcaline de NaOH. Cette augmentation de la résistance et cette diminution de gonflement sont dues à une cohésion apparente entre les particules d'argiles qui ont tendance à se coller grâce au gel aluminosilicate [85].

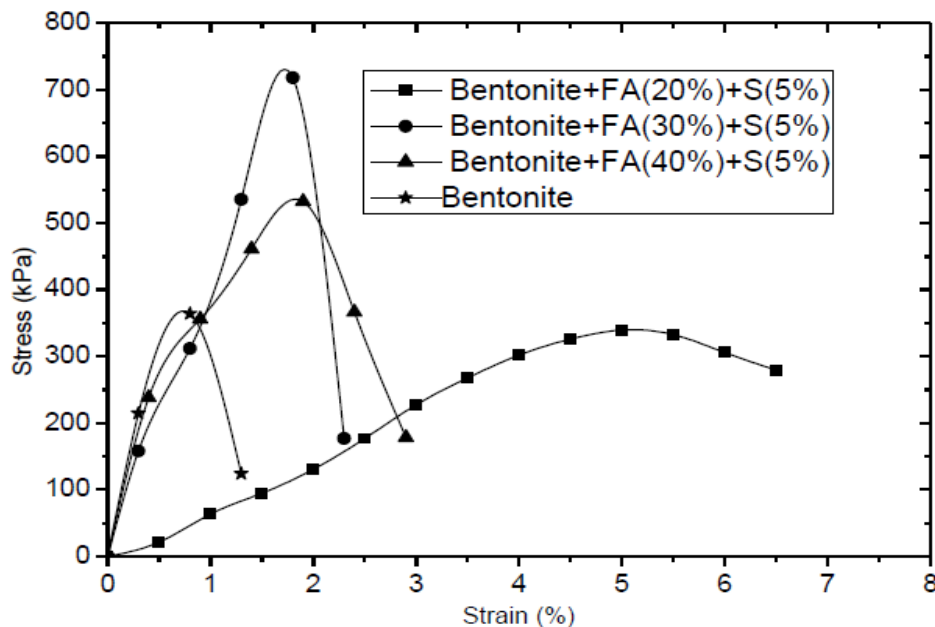


Figure 17: Evaluation de la résistance à la compression simple de la bentonite traitée par alcali-activation [85]

Dans le cadre d'une étude de l'activation alcaline des cendres volantes [15] ont montré que ce processus présente un grand intérêt pour l'application de nouveaux liants respectueux de l'environnement avec des propriétés similaires aux matériaux conventionnels. Les auteurs ont montré que les composés dissouts se combinent pour donner de nouvelles phases hydratées apparentées à des C-S-H et à celles des zéolites. En réalité, ils ont montré que l'effet de l'alcali-activation à base de NaOH favorise la dissolution des aluminosilicates et que l'apport des cendres volantes permet de faciliter la formation des hydrates C-A-S-H, ce qui favorise l'amélioration des caractéristiques mécaniques du mélange étudié.

Les performances mécaniques augmentent avec l'augmentation de l'alcalinité du NaOH engendrant la formation d'hydroxysodalites $Na_8(AlSiO_4)6OH_2$ et de zéolites [67]. Les auteurs affirment que la structure cristalline des minéraux influence également leur réactivité : une structure en feuillet, comme celle des argiles et des feldspaths, est favorable à la dissolution des éléments Al et Si.

L'étude de [70] a porté sur le mécanisme de prise et rhéologie des liants géopolymères modèles en vue d'appréhender le comportement à l'état frais et à l'état durci du géopolymère modèle à base de métakaolin. Les caractéristiques chimiques et rhéologiques ont permis de comprendre le comportement mécanique lors du gâchage jusqu'à la prise du géopolymère. En effet, il a été constaté une augmentation du module élastique au cours du temps. Cette augmentation est due à la formation d'un premier gel de rapport Si/Al < 4,5 localisé au niveau des joints du métakaolin. Au cours du temps, on constate la formation d'un second gel de rapport Si/Al = 2. L'auteur conclut que ces matériaux se comportent comme des liants. Les interactions entre les particules sont dominées par les effets hydrodynamiques (qui provoquent des mouvements de migration latérale des particules, surtout si elles ne sont pas sphériques et s'il y a du cisaillement ou du frottement aux parois), qui sont principalement contrôlés par la viscosité élevée de la solution alcaline de silicate et non par la contribution des contacts directs entre les grains de métakaolin.

[86] ont montré que la présence de minéraux de quartz dans les sols argileux peut contribuer à la formation d'une liaison Si-O-T dans le géopolymère, conduisant ainsi à une résistance à la compression plus élevée. Les auteurs ont mis en évidence la formation des géopolymères qui a été confirmée par l'analyse infrarouge (Figure 18). En effet, ils ont mis en évidence une modification de la bande comprise entre 800 et 1100 cm^{-1} caractéristique des vibrations d'élongation asymétriques Si-O-T/T-O-Si qui sont celles des géopolymères.

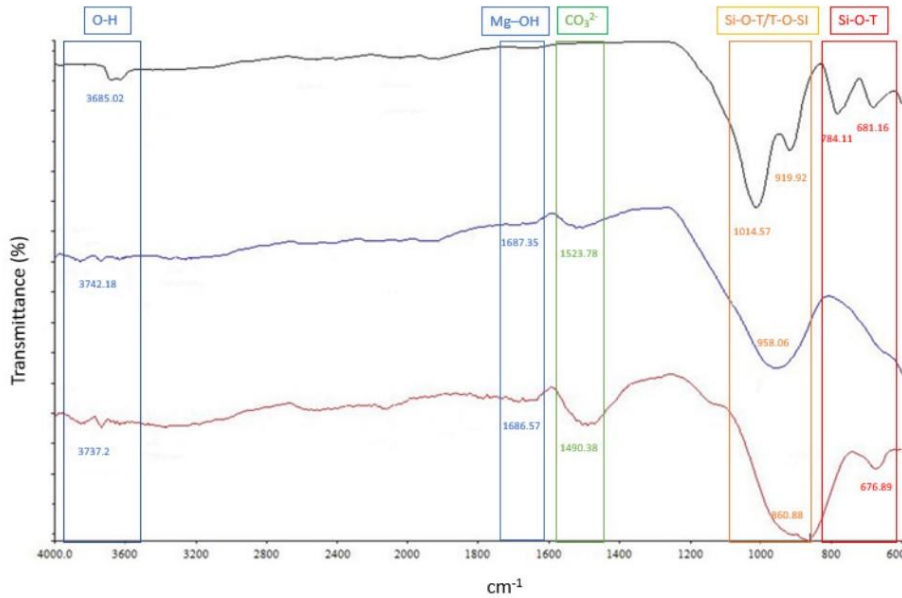


Figure 18: Spectres FTIR a) sol, b) cendres volantes, c) GGBS [86]

[87] ont utilisé les géopolymères pour le traitement des sols riches en sulfate et ils ont observé une amélioration de la résistance à la compression simple ainsi qu'une diminution du potentiel de gonflement. Ils ont attribué à l'effet de liaison de gel de géopolymère amorphe synthétisé. Ce gel-géopolymère tend à assembler les particules entre elles, ce qui est le principal facteur contribuant à l'amélioration des propriétés mécaniques des échantillons stabilisés.

[10] ont étudié une évolution des propriétés mécaniques des matériaux stabilisés par des géopolymères à base de cendres volantes de classe F pour stabiliser les matériaux de recyclages des chaussées (RPM). Le CBR des matériaux stabilisés est de 2 fois plus grand que le CBR du matériau à l'état naturel après 7 jours de cure. Les résistances à la compression simple ont été multipliées par 2 après 14 jours de cure. Les mêmes observations ont été faites par [88]. Les performances des sols traités ont été améliorées grâce à la formation des CSH et du gel géopolymère qui a favorisé la liaison des particules entre elles et augmenté leur compacité.

[89] ont utilisé les cendres volantes comme éléments précurseurs aluminosilicatés pour synthétiser un géopolymère activé par une solution alcaline de silicate de sodium et d'hydroxyde de sodium. L'objectif était de stabiliser un sol limoneux prélevé sur une route en terre en Colombie. L'étude a porté sur le comportement mécanique des échantillons après traitement.

Les résultats ont montré que le traitement est efficace car les propriétés mécaniques ont été améliorées et la résistance à la compression simple a été multipliée par deux après une cure de 24 heures. Le mélange des échantillons aux géopolymères a donné de bons résultats qui atteignent des valeurs de résistance à la compression voisines de 1MPa après 7 jours de cure.

Afin d'interpréter les résultats, [90] ont utilisé l'infrarouge in-situ pour effectuer un suivi des spectres sur une argile marocaine traitée aux géopolymères activés avec de l'hydroxyde de potassium. Les résultats (Figure 19) ont montré des déplacements de pics autour des bandes comprises entre 800 et 1100 cm^{-1} confirmant la formation des gels géopolymères qui confèrent au sol traité de meilleures caractéristiques mécaniques et physiques. Le suivi de l'évolution de la réaction de géopolymérisation a été étudié en estimant le déplacement des liaisons Si-O-Al qui se substitue aux liaisons Si-O-Si. L'auteur affirme que la géopolymérisation est effective pour un décalage (shift) des bandes caractéristiques des géopolymères proches de 40 cm^{-1} . De plus les auteurs comme [91] ont constaté que les bandes à 1090 cm^{-1} correspondaient à l'étirement des liaisons Si-O-Si sur des particules de silice n'ayant pas réagi. Mais il a été observé que de nouvelles bandes se développaient à des liaisons de 950 cm^{-1} dans le réseau qui correspondent aux vibrations d'étirement asymétrique de Si-O-M (M: Si ou Al en coordination tétraédrique) qui caractérisent les géopolymères. Cependant [92] ont étudié la présence de gel dans des composés géopolymères à base de métakaolin pur. Les auteurs ont constaté que le déplacement de la position du pic vibratoire Si – O – M est caractéristique de la formation d'un réseau géopolymère et s'accompagne d'une diminution de l'intensité du pic de H₂O autour de 1620 cm^{-1} et celui de O – H autour de 3255 cm^{-1} . Les auteurs ont observé un décalage de 20 cm^{-1} pour la bande Si – O – Si, correspondant au début de la réaction de polycondensation. En revanche la géopolymérisation complète se produit pour des valeurs importantes de shift des bandes caractéristiques, vers 30 à 40 cm^{-1} . Afin de corrélérer ces informations avec les résultats obtenus, les auteurs ont étudié la résistance à la compression à 7 jours et ils ont conclu que les géopolymères avec un shift plus grand apportent une meilleure résistance à la compression simple.

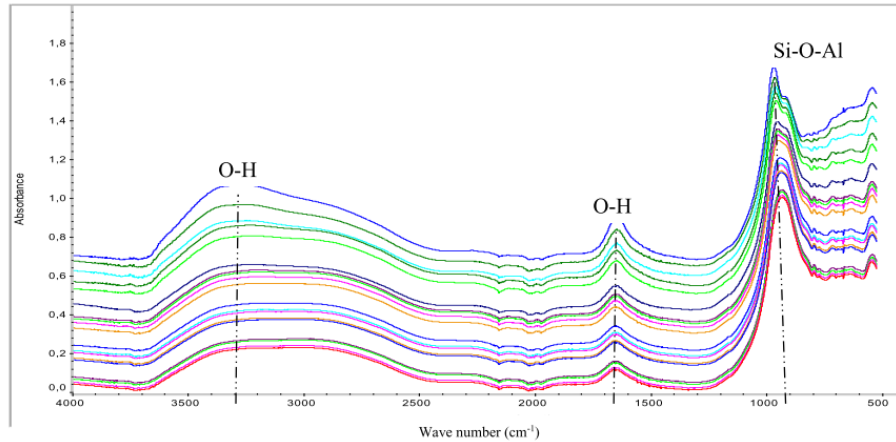


Figure 19: Suivi infrarouge in-situ [90]

D'une manière générale, l'introduction des solutions alcalines basiques à fortement basiques peut modifier la texture du sol au niveau microscopique. Cette modification de texture peut entraîner des modifications des propriétés physiques (limites d'Atterberg) et mécaniques (résistance à la compression simple) et la réduction du gonflement volumique [32]. Les mêmes observations ont été faites par [14] qui attribuent ce changement de comportement à la formation de gels due aux réactions chimiques en présence de la solution alcaline. Ces observations corroborent avec les travaux de [93], qui montrent que pour une valeur de déplacement comprise entre 0 et 22 cm^{-1} , il y a formation de divers réseaux géopolymères (présence de zéolithes et de MAA).

Il a été rapporté par [94] que les techniques spectroscopiques telles que la spectroscopie à Transformée de Fourier (FTIR) et ont apporté une contribution importante à la compréhension de la structure de ces solutions. Les études réalisées par spectroscopie FTIR in situ ont prouvé l'existence de corrélation entre les nombres d'onde et les pentes. Les différents nombres d'onde et les contributions attribuées relatives aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Si sont décalés vers de nouveaux réseaux Si-O-Al. L'auteur affirme qu'en général, ces bandes sont situées entre 800 et 1200 cm^{-1} . En effet, FTIR in situ permet de faire le suivi dans le temps des matériaux traités. Cependant, la formation des réseaux de type géopolymère est favorisée dans le cas d'une solution alcaline très réactive. L'auteur a observé que le principal changement au cours du temps est la diminution de l'intensité des bandes OH et H-O-H et le déplacement de la bande Si-O-M

vers des nombres d'onde plus petits, ce qui conduit à l'apparition d'une réaction de polycondensation. L'évolution de la position de la bande Si-O-M en fonction du temps est alors tracée, et la pente de la courbe est aussi calculée. Le décalage indique le remplacement de la bande Si-O-Si par des liaisons Si-O-Al pendant la géopolymérisation, et la valeur de pente donne des informations sur la cinétique de la réaction [92], [95].

Ces réactions chimiques ont été développées en détail dans plusieurs travaux proposant le mécanisme de géopolymérisation [15], [72], [75]. En effet, [96] ont montré que les cations Na^+ en milieu basique sont connus pour augmenter la dissolution de la phase amorphe par association avec des monomères silicates et augmenter la croissance du gel par association ou substitution des anions aluminium plus gros comme $\text{Al}(\text{OH})^-$. Cette réaction chimique avec substitution des éléments tend à provoquer la polycondensation et la solidification du matériau traité aux géopolymères. Cette hypothèse a été confirmée par d'autres chercheurs comme [16], [76], [97] qui ont affirmé que la géopolymérisation procure une amélioration de la résistance mécanique des matériaux traités grâce à la formation de gels géopolymères. De plus, d'autres auteurs comme [98] ont montré que les bandes de l'ordre de 600 à 800 cm^{-1} des sols non traités et des sols traités avec un géopolymère présentent des vibrations avec un léger déplacement vers des bandes proches de 800 à 1080 cm^{-1} , similaires à un géopolymère pur.

1.4 Comportement à la lixiviation des métaux lourds dans les sols

La toxicité est la capacité d'un élément à provoquer des effets indésirables pour la santé humaine, animale ou végétale. On désigne par métaux lourds, tout élément métallique retenu à la surface d'un matériau, qui peut être relargué dans un lixiviat et qui peut présenter des risques de toxicité [99]. Ainsi, le cuivre, le zinc et le nickel sont considérés comme toxiques à des concentrations élevées.

Rappelons que pour des raisons liées d'une part à la simplification de l'étude envisagée dans cette thèse et d'autre part aux moyens de caractérisations disponibles au sein de notre laboratoire, nous avons opté pour une étude de stabilisation d'une argile A4 polluée artificiellement au cuivre.

La contamination des sols au Cu pourrait être attribuée à plusieurs sources telles que les déchets industriels et les produits agrochimiques. Parmi les méthodes utilisées pour assainir les sols contaminés au Cu, une technique relativement courante est l'immobilisation par la technique de solidification & stabilisation. Grâce à cette technique, le Cu contenu dans la solution du sol est maintenu à un niveau de toxicité faible en réduisant sa mobilité. Le Cu est piégé au sein de la matrice et devient moins échangeable et chimiquement stable et moins nocif sur le milieu environnant.

L'oxydation des minéraux de Cu est principalement due aux conditions climatiques et à l'exposition des sulfures de Cu à l'érosion et est suivie de l'incorporation de Cu dans les minéraux oxydés et carbonatés dont l'azurite $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$, la malachite $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, la ténarite CuO et la cuprite Cu_2O sont les plus courants [38].

1.4.1. Définition de la lixiviation

La lixiviation est définie comme une extraction par voie liquide d'éléments contenus dans la matrice solide d'un sédiment sous l'action des mécanismes de relargage. La caractérisation environnementale se fait par cette technique de lixiviation. Il existe plusieurs méthodes de lixiviation mais toutes les méthodes ont le même principe de base. Cependant, il est nécessaire d'analyser les caractéristiques et de les adapter aux conditions d'utilisation. Le besoin d'harmonisation des méthodes a conduit certains auteurs comme (Van der Sloot, 1997) à proposer des classifications. Suivant l'article I541-1 du code de l'environnement, les sols contaminés sont considérés comme des déchets et il faut évaluer leur dangerosité.

L'évaluation environnementale de ces déchets se fait alors par des essais de lixiviation adaptés à chaque type de matériaux et fonction de plusieurs paramètres tels que le pH, le potentiel redox, la quantité de polluants relargués. Deux classes de lixiviation sont possibles : L'essai en batch et l'essai par percolation. Chaque catégorie d'essai a son utilité dans la maîtrise du risque environnemental.

Les essais de lixiviation peuvent être classés selon leurs objectifs finaux. Il existe trois types d'essais de lixiviation : essai de conformité, essai en batch ou « tank test » et essai en colonne ou de percolation.

1.4.1.1. Essai de conformité (NF EN 12457)

Un essai de conformité ou test de vérification sur site est réalisé pour confirmer le comportement du déchet sur site. D'une manière générale, les essais de conformité permettent de déterminer la classe de dangerosité de déchets comme des terres excavées polluées par exemple et à vérifier leur conformité par rapport aux règlements en matière de relargage des polluants dans l'environnement. Ils permettent donc de vérifier si le déchet présente ou pas de risque sur l'environnement. L'essai peut être réalisé avec différents rapports Liquide/Solide et en fonction de la granularité des matériaux (par exemple un rapport Liquide/Solide = 10l/kg et une granularité inférieure à 4mm avec ou sans réduction de la granularité. Le test se fait exclusivement sous agitation, où toutes les particules sont en suspension et en contact avec une solution lixivante. L'agitation permet d'optimiser le contact entre le polluant et la solution lixivante. Cette dernière peut être de l'eau, une solution acide ou encore une série de solutions lixivantes (ce qu'on appelle l'extraction séquentielle).

1.4.1.2. Essai en batch « tank test » (NEN 7347)

L'essai de lixiviation en batch ou « tank test » est un essai plus ou moins court, facile à mettre en œuvre et peu coûteux. C'est un essai d'extraction agressive qui permet de déterminer la quantité maximale de polluant rejetée par la matrice solide après son contact avec un lixiviant (eau déminéralisée, eau régale...). L'extraction peut être faite en une seule ou plusieurs fois suivant un temps de contact solide/solution lixivante fixé par la norme. Un essai en batch peut se faire sans ou avec agitation. Les essais peuvent être faits sur un matériau granulaire ou sur un matériau monolithique. On suppose que la phase solide poreuse est compactée et que l'on peut renouveler périodiquement ou pas la solution lixivante. Le système de lixiviation peut être ouvert, semi-ouvert ou fermé. Il existe différents types de systèmes de mise en contact qui sont liés au ratio solide/liquide utilisé [101]. Les systèmes fermés permettent une lixiviation unique. Après une durée de contact déterminée, un état d'équilibre est atteint et les substances ne migrent plus de la phase solide vers la phase liquide. Simple d'application, cette méthode manque de réalisme temporel et ne permet pas de déterminer le potentiel total de relargage. Des systèmes de type semi-ouvert (lixivations successives) peuvent être utilisés conjointement aux lixiviations uniques. Avec ces systèmes, des états d'équilibre successifs sont atteints jusqu'à l'épuisement éventuel du contenu mobilisable. Cette

approche permet de déterminer le potentiel de relargage à long terme tout en étant simple d'application. Enfin, les systèmes ouverts tels les essais de percolation, nécessitant des montages plus complexes, estiment le relargage en fonction du temps et présentent un niveau de réalisme à court terme beaucoup plus élevé pour l'estimation de la mobilité. Pendant cet essai, le mécanisme de diffusion joue un rôle majeur dans le transfert des contaminants vers la solution lixivante. Les essais de lixiviation en batch dynamique peuvent déterminer le mécanisme qui contrôle le relargage des polluants en fonction des paramètres physico-chimiques de l'essai tels que le pH de la solution lixivante, la quantité du polluant dans la matrice solide ou granulaire, la température, le rapport L/S durant l'essai, la conductivité électrique.

1.4.1.3. Mécanisme de lixiviation

Les principaux mécanismes qui semblent régir les interactions entre les particules du sol et les contaminants sont la sorption et la désorption, les précipitations, la complexation et les réactions redox (Yong et al., 1992 ; Paria et al., 2006 ; Fonseca et al., 2009 ; Alloway, 1995).

Il faut noter que l'Union Européenne a établi des normes qui sont applicables à tous les pays membres. Les essais de conformité sont régis par la norme NF EN 12457 déclinée en plusieurs variantes (L/S=2l/kg de MS) ou la norme NF EN 12457-1 pour laquelle le rapport L/S=10l/kg et qui est applicable pour les matériaux dont la granulométrie est inférieure à 4mm alors que la variante NF EN 12457-4 est applicable pour les matériaux dont la granulométrie est 10mm. Le tamisage du sol à 4 mm ou 10 mm augmente le ratio surface/volume et amplifie le contact entre la solution lixivante et les particules de sol et simule une situation de relargage maximisé.

Les principaux essais de lixiviation concernent ceux qui sont réalisables dans des conditions normalisées permettant la comparaison des résultats de relargage des polluants. Les essais reposent sur la détermination des émissions cumulées par un polluant dans un volume d'eau en contact avec le sol pendant la durée de l'essai. D'autres procédures sont employées en Europe, par exemple la norme britannique EA NEN 7375 rédigée par l'agence de l'environnement (Environmental Agency, Grande-Bretagne) qui est basée sur la norme néerlandaise NEN 7347. Cette dernière est la plus connue et la plus utilisée dans le cadre d'une caractérisation environnementale des sols contaminés car elle s'applique aux matériaux granulaires et permet

de déterminer la lixiviation des composés inorganiques de matériaux monolithiques ainsi que le mécanisme de relargage [102].

Les mécanismes de transfert des polluants qui pourraient avoir lieu pendant les processus de lixiviation sont présentés dans la (Figure 20).

Ce schéma représente les interactions et le transport des espèces chimiques (i) en fonction de la distance (x) et du temps (t). Les réactions chimiques de transformation entre la forme immobile S_i et la forme mobile C_i peuvent être la précipitation/dissolution, l'adsorption/désorption et l'échange d'ions. Ces réactions sont considérées à l'équilibre thermodynamique.

Les mécanismes de transfert des polluants, du solide (déchet) vers le lixiviant, se présentent sous trois catégories : soit par diffusion, soit par lessivage, soit par dissolution [103].

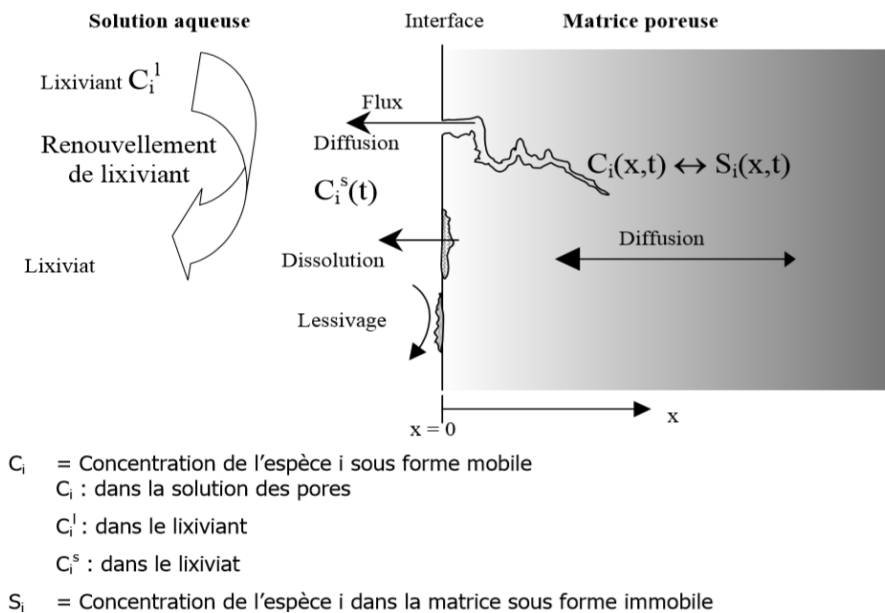


Figure 20: schéma du mécanisme de transfert des polluants

a) Diffusion

La diffusion est définie comme un mécanisme de transfert d'élément qui se met en place quand il existe un gradient de concentration entre deux milieux, c'est-à-dire la matrice solide et la

solution lixivante. Le déplacement est spontané et se fait depuis le milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré pour établir un équilibre de concentration. La diffusion est un phénomène de transport irréversible qui tend à homogénéiser la composition du milieu.

Le phénomène est représenté par une équation empirique (*Équation 11*) de diffusion selon la première loi de Fick :

$$\vec{J} = -D \cdot \text{grad}(c)$$

Équation 11

Avec :

J : flux de matière exprimé en $\text{Kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$,

D : coefficient de diffusion exprimée en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$,

c : concentration exprimée en kg.m^{-3} / , le signe (-) désigne le sens de transfert de la matière.

En considérant que la variation de concentration entre deux instants est égale à la quantité de matière échangée, on peut exprimer cette relation par la deuxième loi de Fick et écrire l'équation de diffusion de la façon suivante (*Équation 12*):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = D_i \times \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}$$

Équation 12

Le flux de matière est proportionnel au gradient de concentration de l'élément dans la matrice solide et inversement proportionnel à la distance x entre la surface de contact et la solution lixivante.

b) Lessivage « surface wash-off »

Le lessivage est défini par le terme anglais « surface wash-off » car il se fait essentiellement en surface. Les éléments solubles, présents en surface, se dissolvent rapidement au contact de la solution lixivante. Certains sols contaminés peuvent présenter à leur surface des matières solubles qui sont dissoutes dès qu'ils entrent en contact avec la solution lixivante et deviennent dangereux au contact humain.

c) Dissolution

La dissolution est le processus physico-chimique par lequel un soluté se dissout dans un solvant pour former un mélange homogène appelé solution. La solubilité des espèces constitutives entraîne la dissolution de la surface de la matrice. Ce processus est relativement plus rapide que la diffusion dans les pores de la matrice. Les polluants se dissolvent rapidement en contact avec l'eau, le solvant ou la solution lixivante pour former une nouvelle solution homogène. Donc, de façon plus objective, on peut définir la dissolution comme un mélange de deux phases distinctes avec formation d'une phase unique et homogène. La dissolution se fait selon la réaction chimique typique *Équation 13*:



Avec C : Cation, A : Anion, n et m : charges, aq (aqueux), s : solide.

Des études [38] ont montré que l'équilibre de pH est maintenu à l'équilibre au cours du test de lixiviation et que des mesures du potentiel Redox devraient être faites après chaque prélèvement pour analyser le taux d'alcalinité. Cet environnement d'équilibre est dû au contact entre l'eau pur (solution lixivante) et le matériau traité dont l'apport d'alcalins lors du traitement en est principalement la cause. En plus, l'auteur affirme que le traitement par solidification/stabilisation avec Geosta synthétique (produit de traitement de formule non révélée, composé de zéolithes et d'alcalins dont la composition est restée confidentielle) a un effet significatif sur la rétention du Cu au cours du temps. Ce que l'on sait de Geosta, c'est que c'est un composé qui contient des zéolithes et d'autres éléments et produits protégés sous licence par la société néerlandaise Geoproducts BV, qui est à l'origine du système. Le composé existe sous forme de poudre commercialisée. L'utilisation de l'alcali-activation et de la géopolymérisation selon [5] a été utilisée sous forme de coulis d'injection et implémentée au laboratoire pour étudier la microstructure des matériaux en place face aux sollicitations physicochimiques. L'auteur affirme que l'activation alcaline tout comme la géopolymérisation est aussi bien placée pour améliorer les propriétés liées à la résistance mécanique et en même temps pour la stabilisation des polluants. En effet, pour

l'auteur, la géopolymérisation se traduit par la formation d'un réseau aluminosilicate amorphe, au cours du durcissement accompagné d'un processus de polycondensation qui tend à piéger les polluants dans la matrice et limiter leur mobilité en raison de la diminution des pores [66], [75], [104]. La sensibilité à la lixiviation a été étudiée concernant un géopolymère à base de métakaolin et il a été trouvé que les géopolymères ont amélioré la compacité du matériau traité en ayant moins de pores, ce qui limite la mobilité des polluants et diminue donc la fraction lixiviatble. Il apparait que les géopolymères présentent une bonne aptitude à l'élimination des métaux lourds montrant notamment leur capacité à piéger les ions de cuivre et d'autres métaux lourds comme le chrome en solution [5], [36].

1.4.1.4. Influence des propriétés physicochimiques sur la mobilité des polluants

Les réactions entre les polluants et le sol sont complexes. Pendant le processus de lixiviation, la connaissance des propriétés physicochimiques telles que les paramètres de mesure (le pH, le potentiel redox) et la concentration du cuivre relargué dans l'éluat permet de maîtriser le mécanisme de transfert et de mobilité des polluants. Les interactions qui se produisent au sein de la matrice de sol définissent la mobilité des polluants et peuvent être associées à ces paramètres de mesures [42], [45].

1.4.1.5. Influence du potentiel hydrogène (pH) et de potentiel Redox (Eh)

Le potentiel hydrogène ou pH du sol permet de mesurer l'acidité ou l'alcalinité d'une solution, c'est-à-dire l'activité de l'ion hydrogène. Le pH varie de 0 (eau très acide) à 14 (eau très alcaline). Il est déterminé à partir de la solution aqueuse dans lequel le sol est contenu. C'est un paramètre influant dans beaucoup de réactions chimiques telles que les précipitations ou la solubilisation. Le potentiel Redox quant à lui, donne une mesure de la capacité à échanger des électrons entre espèces chimiques. Il intervient dans les calculs d'équilibre chimique et est remplacé par le potentiel électron (pe) par la relation suivante : $Eh = (RT \ln(10)/F) pe = 0,05916 pe$ à 25°C Avec R constante des gaz parfait (8,31 JK⁻¹mol⁻¹), T température absolue et F constante de Faraday (9,65 10⁴ C mol⁻¹).

1.4.1.6. Spéciation du cuivre dans les solutions aqueuses des sols

La spéciation du cuivre est la distribution de l'espèce chimique de l'élément cuivre dans les différentes fractions du sol. Les modèles chimiques dans les solutions aqueuses montrent que le cuivre reste à l'état d'ion Cu^{2+} jusqu'à un pH de 6 (Figure 21). Au-delà du pH de 8, le complexe d'hydroxyde de cuivre (2+) prédomine en général dans la solution aqueuse et le cuivre se retrouve sous trois formes distinctes en fonction du degré d'oxydation : (Cu), (CuO) ou (Cu₂O). [45].

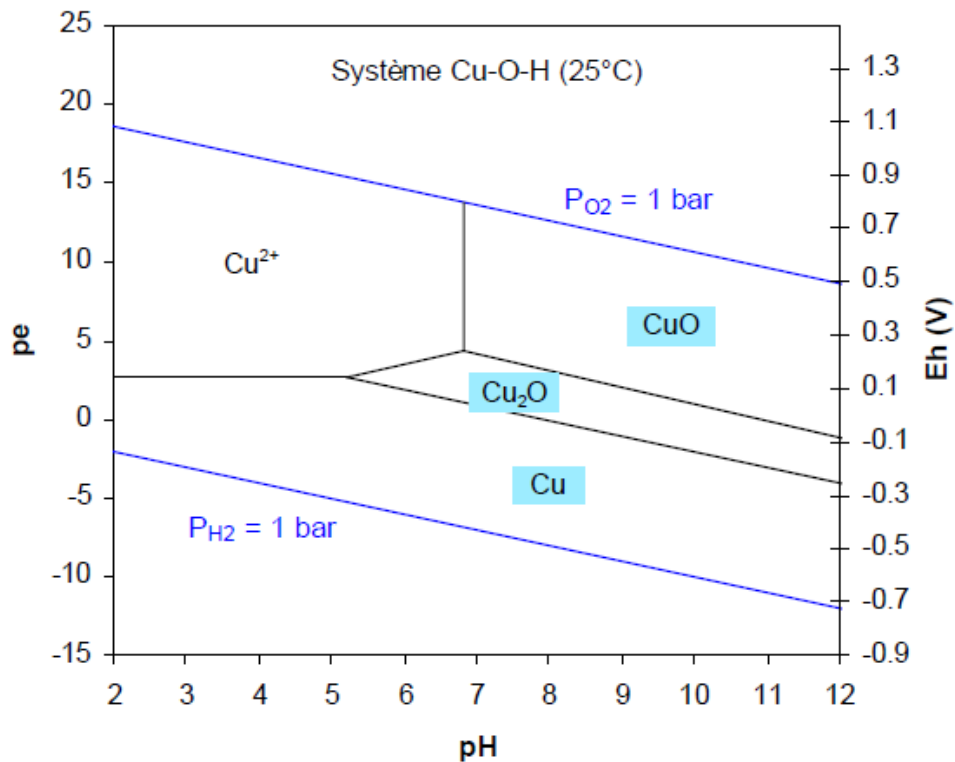


Figure 21: Diagramme Eh-pH de prédominance des espèces de Cu dans la solution aqueuse du sol et domaine de précipitation de Cu, CuO et Cu₂O

Le cuivre a un effet retardateur sur l'hydratation du ciment Portland ordinaire [105]. En effet, l'étude a porté le processus d'hydratation dans les ciments fabriqués à partir de mélanges bruts contenant des oxydes d'éléments de transition tels le CuO, le Cr_2O_3 etc. Les formes $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sont produites pendant l'hydratation. L'ajout de CuO retarde fortement l'hydratation même après 28 jours. L'accumulation de Cu dans les sols se produit sur les couches supérieures et en surface, raison pour laquelle il est plus facile d'être lixivié par les eaux de contact. Son action est liée à la formation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ lors des premiers jours d'hydratation. Mais dans les minéraux argileux, les hydroxydes de Mn et de Fe ont tendance à adsorber le Cu [38]. Dans les sols

contaminés, les teneurs en Cu sont en général faibles dans les sols sableux légers et les plus élevées dans les sols limoneux. La teneur en Cu des sites contaminés varie entre 70 et 7000 mg / kg, en fonction du type de sol rencontré et du degré de contamination par les sources naturelles ou anthropiques.

1.4.2. Règlementations

La directive du 19 Novembre 2008 _Cadre Déchet 2008/98/CE stipule que la réutilisation et le recyclage des déchets doivent être privilégiés par rapport à leur élimination en installations de stockage en veillant au respect de l'environnement et de la santé humaine. Cette directive établit clairement les objectifs de gestion des déchets et les conditions du respect environnemental. Le déchet ne doit plus être considéré comme une source de pollution mais plutôt comme une ressource potentielle que l'on peut réutiliser.

En génie civil, il existe deux axes de recherches sur les sources de déchets que l'on peut exploiter en raison de leur quantité importante : il s'agit d'abord des déchets issus des travaux de terrassement tels que les excédents de déblais contaminés (considérés comme déchets). Ces déchets constituent des ressources naturelles et le plus gros gisement de matières premières. Ensuite les déchets de production industrielle comme les cendres volantes de combustion du charbon, les laitiers de haut fourneau, les métakaolins, les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM).

La mise en dépôt dans des centres de stockage n'est plus d'actualité car elle est devenue obsolète puisqu'elle n'offre pas de solution à long terme. Elle doit désormais respecter la réglementation en vigueur des seuils limites en polluants pour que les sols pollués soient acceptés dans les centres de stockage. Le (Tableau 2) ci-dessous fixe les valeurs limites à ne pas dépasser pour les différents éléments et traces métalliques selon la norme AFNOR N FU 44-041.

	Cu	Co	Cr	Cd	Pb	Zn	Ni	Fe	Mn
Sableux (19)	32.1 0.2 3.2	11.1 0 1.3	35.9 0.3 135	0.48 0.02 0.03	64.9 2.2 13.1	49 0 17	11.4 0.1 3.8	1.70 0.29 0.60	201 37 152
Limoneux (78)	71.0 2.1 6.3	18.0 0.8 5.7	104.0 14.0 36.3	0.90 0.01 0.08	152.0 10.0 22.8	115 16 35	53.2 2.1 11.1	3.11 0.64 1.28	1331 50 393
Moyen (89)	56.6 3.9 11.6	107.0 2.8 12.9	221.0 24.0 58.0	1.20 0.01 0.10	578.0 8.2 26.9	436 23 56	198.0 5.1 24.8	6.11 1.53 2.48	5833 69 507
Argileux (101)	99.0 3.5 13.3	148.0 1.6 165	362.0 38.3 76.2	3.70 0.01 0.17	1560.0 13.1 35.2	3820 31 88	476.0 14.4 36.1	10.70 1.83 3.55	23440 38 924
Argileux lourd (77)	51.2 3.2 16.7	143.0 3.2 17.3	456.0 62.9 99.4	4.30 0.01 0.19	264.0 13.0 37.9	1999 42 128	478.0 12.1 55.1	12.15 2.45 5.47	24975 41 861
Norme AFNOR NFU 44-041	100.0	30.0	150.0	2.00	100.0	300	50.0		
Nb horizons > à la norme	aucun	33	23	10	28	35	90		

() nombre de valeurs - 1^{ère} décile – valeur médiane - 9^{ème} décile

Tableau 2: récapitulatif des valeurs limites exprimées en mg/kg de matière sèche [35]

1.5. Conclusion

Les sols argileux sont désignés comme mauvais sols à cause de la présence des métaux lourds mais il faut noter que déjà, les sols aux propriétés géotechniques médiocres sont difficiles à traiter à cause de la phase réactive et en plus s'ajoute des éléments perturbateurs comme les métaux lourds, ça aggrave leur comportement.

D'après l'état de l'art établi, les traitements par alcali-activation et géopolymérisation ont la capacité de rendre les sols plus performants en augmentant leurs caractéristiques mécaniques et en piégeant les polluants afin de les rendre réutilisables dans le domaine de construction et recevable par l'environnement. L'utilisation des géopolymères a un avantage majeur qui est la réduction de l'impact environnemental. C'est pourquoi, dans un souci d'optimisation et de rationalisation, nous avons décidé d'utiliser les géopolymères pour traiter les sols argileux désignés comme mauvais à cause de la présence des métaux lourds. Ces géopolymères ont également pour avantage d'être synthétisés à partir des matériaux aluminosilicates produisant moins d'énergie et favorable à l'environnement. Leur utilisation dans le traitement des sols

procure une résistance à la compression élevée, réduit le potentiel de gonflement et maintient une bonne stabilité chimique en piégeant les polluants dans la matrice du sol tout en permettant leur réutilisation dans le domaine du génie civil. Elle se veut respectueuse de l'environnement en utilisant les rejets industriels comme précurseurs, elle participe à la réduction des émissions de CO₂ et permet en même temps de réutiliser les sols présentant de mauvaises propriétés. C'est une très bonne alternative au traitement conventionnel au ciment et à la chaux qui sont énergivores et émettent autant de CO₂ que la quantité utilisée.

Enfin, elle se différencie des méthodes conventionnelles par l'utilisation des matériaux moins énergivores ayant un impact direct sur la facture énergétique.

Les analyses microstructurales permettent d'identifier la structure des différentes phases. L'analyse DRX permet de détecter les nouvelles phases cristallines formées lors des traitements des sols. Le comportement des phases cristallines joue un rôle de renfort et favorise l'amélioration des propriétés mécaniques. L'utilisation de la spectroscopie FTIR permet d'obtenir les spectres d'absorption et de détecter les différents changements des groupements moléculaires présents dans l'échantillon analysé. L'observation au microscope électronique à balayage MEB permet de reconstituer l'image en contraste morphologique ou chimique afin d'identifier les différentes phases minéralogiques notamment la localisation de la réactivité. Cette analyse offre une richesse d'information sur les phases formées en surface qui contribuent à l'amélioration de la résistance mécanique.

Les principaux précurseurs retenus dans la suite de la thèse sont les cendres volantes, les métakaolins et les laitiers de hauts fourneaux. Parmi les activateurs alcalins, nous allons utiliser l'hydroxyde de sodium NaOH et le silicate de sodium Na₂SiO₃. L'utilisation du NaOH favorise la dissolution rapide des espèces aluminosilicates et l'ajout de silicate engendre le relâchement des ions Na⁺ qui favorisent la formation du gel de type N-A-S-H appelé aluminosilicate de sodium hydraté responsable de l'amélioration des performances du sol trait.

Chapitre 2 : Matériaux & Méthodes

2.1. Introduction

Ce chapitre présente les différents matériaux sélectionnés pour l'étude et les méthodes de caractérisations physicochimique, mécanique et environnementale retenues.

Plusieurs matériaux de natures différentes ont été utilisés dans cette thèse. Le sol d'étude utilisé comme sol de référence est une argile plastique provenant du site de Clamart, faisant partie du projet du Grand Paris Express et où 130 000 tonnes de terres ont été excavées et évacuées. Trois précurseurs ont été utilisés pour synthétiser les géopolymères : les cendres volantes, le métakaolin et de laitier de hauts fourneaux. Les activateurs alcalins utilisés pour activer le processus de géopolymérisation sont soit une solution d'hydroxyde de sodium, soit une solution de silicate de sodium, soit la combinaison des deux. Enfin le sulfate de cuivre a été introduit artificiellement dans le sol. Différents essais de caractérisations physico-chimique et géotechnique sont réalisés avant et après chaque traitement.

2.2. Matériaux

2.2.1. Les sols d'étude : argile de Clamart

Dans le cadre de cette étude, nous avons travaillé sur des argiles de l'Yprésien, très plastiques de la classe A4 provenant du site de Clamart auxquelles nous avons ensuite incorporé du sulfate de cuivre dans une proportion de 1000ppm (concentration choisie sur la base des études antérieures) dans le but d'étudier les aspects de stabilisation par une étude de lixiviation. Il est à noter que la contamination n'a été faite que pour le chapitre 4 concernant l'étude de lixiviation. Concernant le chapitre 3, les études ont été réalisées sur le sol non contaminé. En raison de leurs faibles caractéristiques, ces argiles ont été extraites du chantier pour être acheminées en zone de décharge. Elles étaient soupçonnées de contenir du sélénium mais par manque de confirmation de la présence d'éléments polluants, nous avons décidé de procéder à une contamination artificielle par un dopage en sulfate de cuivre (CuSO_4) qui est considéré comme une espèce chimique toxique pour l'environnement et la santé humaine. Le sulfate de cuivre fait partie des métaux lourds qui peuvent facilement contaminer les sols si les conditions de relargage sont favorables.

La préparation des argiles récupérées sous forme de blocs a été réalisée au laboratoire par réduction de leur taille à une granulométrie (entre 0 et 5 mm) adaptée au traitement des sols avant d'être traitée et compactée à l'optimum Proctor afin de déterminer la densité maximale du sol compacté. La couleur grise avec une tendance vers le brun est liée à la présence des composés minéraux (Figure 22).



Figure 22: Echantillon d'argile plastique de Clamart

En raison de leur composition chimique et minéralogique, on peut rencontrer plusieurs éléments résumés dans le (Tableau 3).

Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	SrO
0	1,8	20,05	44,39	0,8	0,61	0,26	0,46	3,11	4,29	0,16	23,48	0,13	0,12

Tableau 3: composition chimique des argiles de Clamart (Grand Paris Express)

L'analyse révèle la présence des aluminosilicates en quantité majoritaire. L'élément prépondérant est le quartz (SiO₂) avec 44% puis l'alumine (Al₂O₃) vient en deuxième position avec 20%. Il faut aussi noter que ces argiles contiennent plus de 23% d'oxyde de fer (Fe₂O₃).

2.2.2. Les produits de contamination : le sulfate de cuivre

Le sulfate de cuivre est un composé chimique formé par le cation cuivre (Cu²⁺) et l'anion sulfate (SO₄²⁻), caractérisé par sa formule chimique CuSO₄. Il se trouve sous forme anhydre ou sous forme hydratée. Dans cette thèse, nous avons utilisé le sulfate de cuivre pentahydraté de formule CuSO₄.5H₂O. Le sulfate de cuivre est un produit toxique, nocif et irritant pour les yeux et la peau. Le cuivre qu'il contient peut s'accumuler dans les sols et être relargué au contact de l'eau.

Les solutions concentrées ou diluées des sulfates de cuivre ont une coloration bleue en raison de la présence des ions Cu^{2+} hydratés et dispersés dans l'eau. Les propriétés physiques et chimiques du sulfate de cuivre sont résumées dans le (Tableau 4):

Propriétés chimiques	Formule chimique	Masse molaire	Température de fusion
Sulfate de cuivre anhydre	CuSO_4	159,6 g/mol	110°C
Sulfate de cuivre Pentahydraté	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	249,6 g/mol	110°C

Tableau 4: Propriétés physico-chimiques Sulfate de cuivre CuSO_4 (données fiche de produit)

2.2.3. La chaux

Dans cette étude, nous avons utilisé de la chaux vive Proviacal[®] DD fournie par la société **LHOIST**. La chaux est un minéral connu sous le nom d'oxyde de calcium, de formule chimique CaO qui, au contact de l'eau, produit une réaction exothermique qui provoque une évaporation de l'eau du sol. La mouture assez fine de la chaux permet d'avoir une meilleure homogénéité du mélange entre le sol et la chaux. Les caractéristiques principales (granulométrie, réactivité et composition chimique) sont résumées dans le (Tableau 7). Sa teneur en CaO est de 95% et sa masse volumique est de $3,37 \text{ g/cm}^3$. L'équation de la réaction est la suivante *Équation 3*:

MgO	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl	K_2O	CaO	Fe_2O_3	SrO	Passant à 2mm	Masse volumique g/cm^3	Réactivité T60
2,6	0,32	0,06	0,37	0,08	0,30	95,55	0,59	0,07	100	3,37	<1

Tableau 5: Caractéristiques de la chaux Proviacal de LHOIST (données du fournisseurs fiche technique)

2.2.4. Les précurseurs aluminosilicates

Dans cette étude, les précurseurs utilisés pour la confection des géopolymères sont composés de cendres volantes fournies par la société **SURSCHISTE** et commercialisées sous le nom de Silicoline sous forme d'une poudre très volatile de couleur grise foncée. Les métakaolins sont fournis par

ARGECO sous forme d'une poudre fine de couleur rosâtre et les laitiers de hauts fourneaux sont fournis par **EIFFAGE** sous forme d'une poudre grisâtre.

L'analyse chimique réalisée par la fluorescence X montre que les cendres volantes sont constituées de plus de 44% de silices (SiO_2) et 26% d'alumines (Al_2O_3). Le taux de CaO est de 4% ce qui permet de dire que ces cendres volantes sont de classe F selon le fabricant américain de la société ASTM. La composition chimique montre que les métakaolins sont constitués majoritairement d'aluminosilicates avec $\text{SiO}_2 = 62,09\%$ et $\text{Al}_2\text{O}_3 = 29,15\%$, ce qui justifie leur utilisation comme précurseurs pour la confection des géopolymères. La composition chimique des laitiers de hauts fourneaux montre qu'ils contiennent un taux de CaO=22,37% plus important que pour les cendres volantes et les métakaolins mais on note également la présence de silicium $\text{SiO}_2 = 29,54\%$ et d'alumine $\text{Al}_2\text{O}_3 = 17,07\%$.

La composition chimique des différents précurseurs est donnée dans le (Tableau 6).

a) Cendre volante							
Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	MnO
3,80	2,20	26,23	44,28	5,63	4,38	8,40	0
b) Métakaolin							
K ₂ O	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	MnO
0,54	1,73	29,15	62,09	0,64	1,50	3,37	0
c) Laitier de hauts fourneaux							
Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	MnO
6,2	9,1	17,07	29,54	0,42	22,37	0,15	9,80

Tableau 6: Composition chimique a) cendre volante b) Métakaolin c) Laitier de hauts fourneau

L'analyse DRX des différents précurseurs (Figure 23) montre que les cendres volantes sont composées majoritairement de quartz hexagonal cristallisé noté (Q) de formule SiO_2 , de mullite orthorhombique cristallisée ($M = 3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$) et de magnétite ($m = \text{Fe}_3\text{O}_4$). Les diffractogrammes des métakaolins montrent la présence d'un pic prépondérant qui correspond au quartz hexagonal cristallisé (Q= SiO_2) et la présence de kaolinite cristallisée ($k = \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5 (\text{OH})_4$). La structure des

laitiers de hauts fourneaux est principalement composée d'une phase amorphe avec la présence d'aragonite cristallisée orthorhombique de formule CaCO_3 .


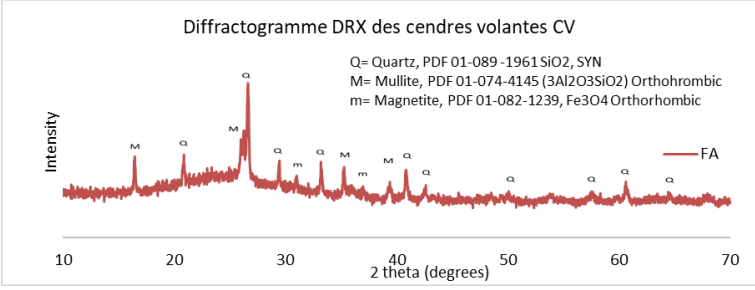

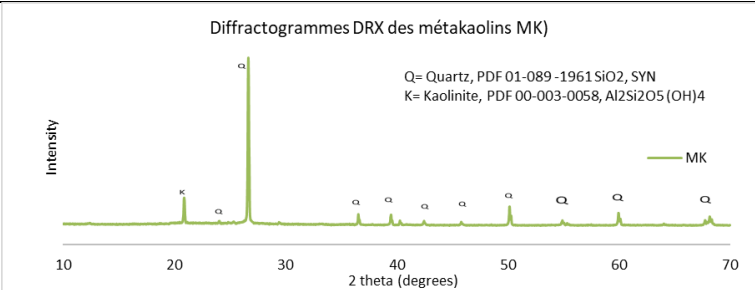

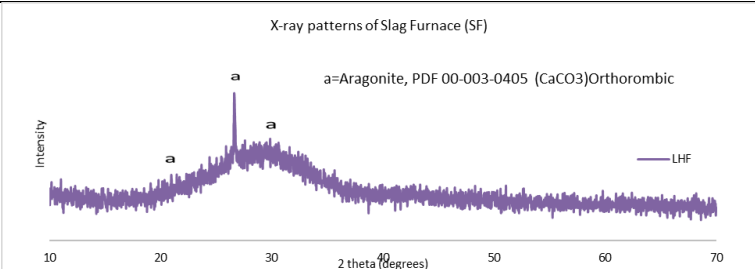
PRECURSEURS	FORMES	DIAGRAMMES DE DIFFRACTION AUX RAYONS X
a) CENDRES VOLANTES		<p>Diffractogramme DRX des cendres volantes CV</p> <p>Q= Quartz, PDF 01-089-1961 SiO_2, SYN M= Mullite, PDF 01-074-4145 $(3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2)$ Orthorhombic m= Magnetite, PDF 01-082-1239, Fe_3O_4 Orthorhombic</p> 
b) METAKAOLIN		<p>Diffractogrammes DRX des métakaolins MK)</p> <p>Q= Quartz, PDF 01-089-1961 SiO_2, SYN K= Kaolinite, PDF 00-003-0058, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$</p> 
c) LAITIERS DE HAUTS FOURNEAUX		<p>X-ray patterns of Slag Furnace (SF)</p> <p>a=Aragonite, PDF 00-003-0405 (CaCO_3) Orthorhombic</p> 

Figure 23: Diagrammes de diffraction des précurseurs a) cendres volantes b) Métakaolin c) Laitiers de hauts fourneaux

Les courbes granulométriques des matériaux bruts (argile et précurseurs), sont présentées sur la (Figure 24) ci-dessous. On peut remarquer que l'argile est constituée de particules plus fines que celles des précurseurs. Le diamètre moyen des particules d'argile (d_{50}) est inférieur à $19,52 \mu\text{m}$. Les laitiers de hauts fourneaux présentent une distribution comprise entre $0,5 \mu\text{m}$ et $100 \mu\text{m}$. La

taille des particules de Métakaolin est comprise entre 0,5µm à 150 µm tandis que celle des cendres volantes est comprise entre 0 et 400 µm.

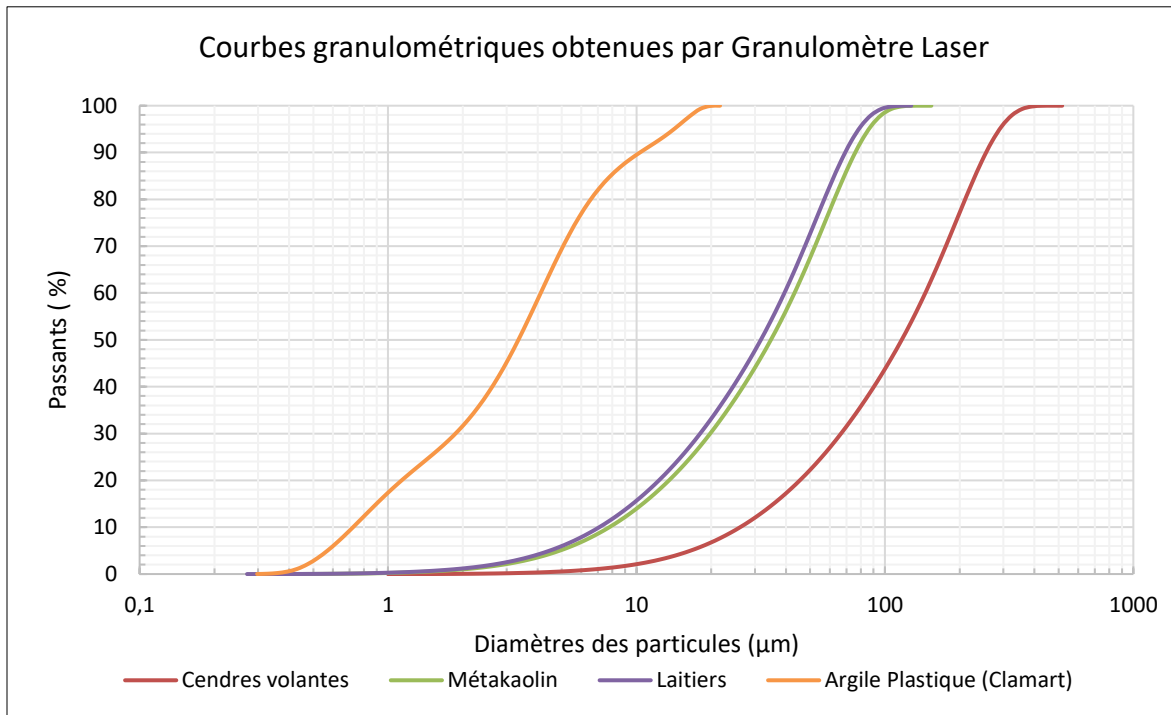


Figure 24: Granulométrie des matériaux

Les indices caractéristiques obtenus par la courbe sont résumés dans le (Tableau 7) ci-dessous.

Paramètres	Argile	Cendres volantes	Métakaolin	Laitiers
D ₁₀ (µm)	3,859	9,557	5,782	6,349
D ₅₀ (µm)	19,52	59,64	40,64	34,89
D ₉₀ (µm)	67,08	234,5	117,8	85,18
Mean (µm)	27,83	100	52,61	42,14
Total (%)	100	100	100	100

Tableau 7: résumé des caractéristiques granulométriques

2.2.5. Les activateurs alcalins

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé l'hydroxyde de sodium NaOH et le silicate de sodium Na_2SiO_3 , qui sont le plus souvent utilisés dans la confection des géopolymères et les plus mentionnés dans la littérature [81].

2.2.6. L'hydroxyde de sodium

L'hydroxyde de sodium est un composé minéral de formule chimique NaOH qui est fourni sous forme de pastilles solides (Figure 25) de masse molaire 39,99g/mol. Il est soluble dans l'eau à 20°C et permet d'hydrater les précurseurs pour activer des réactions de géopolymérisation. C'est pourquoi il est qualifié d'activateur alcalin.

La solution alcaline a été préparée à une molarité initiale de 14 M puis ajoutée au mélange avec de l'eau d'humidification du sol à l'optimum Proctor.



Figure 25: Hydroxyde de sodium NaOH

La composition chimique obtenue par fluorescence X permet de confirmer sa pureté à 95% d'oxyde de sodium Na_2O .

Le (Tableau 8) ci-dessous donne le résumé de la composition chimique du NaOH :

Composition chimique de l'hydroxyde de sodium NaOH						
Na_2O	MgO	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl	K_2O
95,00	1,90	0,10	1,32	0,63	0,51	0,14

Tableau 8: Composition chimique du NaOH

2.2.7. Le silicate de sodium

Le silicate de sodium, commercialisé sous le nom de métasilicate de sodium, est une base forte formant des solutions très alcalines de formule chimique Na_2SiO_3 et de masse molaire 122,06g/mol. C'est un activateur alcalin qui a la propriété d'accélérer le processus de géopolymérisation par un apport supplémentaire de silicates du fait de la dissolution du Na_2SiO_3 . Le ratio $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ permet alors de réguler la cinétique de géopolymérisation.

2.3. Méthodes

2.3.1. Préparation du sol

La préparation du sol pour l'étude en laboratoire nécessite le passage par un certain nombre d'étapes afin d'obtenir une mouture homogène. Ces étapes sont le fractionnement, le quartage, l'homogénéisation et le séchage à l'étuve. La température de l'étuvage recommandée est de l'ordre de 40° sans dépasser 50° selon le guide des terrassements routiers GTR [106].

2.3.1.1. Fractionnement et échantillonnage

Le matériau initial a été fractionné manuellement au marteau car les échantillons étaient récupérés sous forme de gros blocs de terre. La réduction de la taille des particules a été ensuite effectuée à l'aide du broyeur mécanique (concasseur ou malaxeur à couteau) de façon à avoir des particules de sol de tailles adaptées à une étude au laboratoire (Figure 26). La technique du diviseur d'échantillons ou échantillonneur a été utilisée pour obtenir des échantillons homogènes et représentatifs par rapport à la quantité de matériaux en stock.



Figure 26: a) Bloc d'argile fractionné au marteau b) Malaxeur à couteau c) Diviseur d'échantillons par quartage

2.3.1.2. Le quartage

Le but du quartage est de réduire un échantillon trop volumineux pris à l'état brut en un volume adapté pour une étude au laboratoire. Cette technique, présentée dans la norme [107] est utilisée pour s'assurer de la représentativité de la prise d'essai avant de commencer les analyses des échantillons dans les conditions de laboratoire (analyses granulométriques, minéralogiques et physicochimiques). Un exemple de schéma de réduction d'un échantillon par la méthode de quartage proposé par [108] met en évidence la division de l'échantillon permettant d'obtenir un échantillon représentatif mais de petit volume (Figure 27).

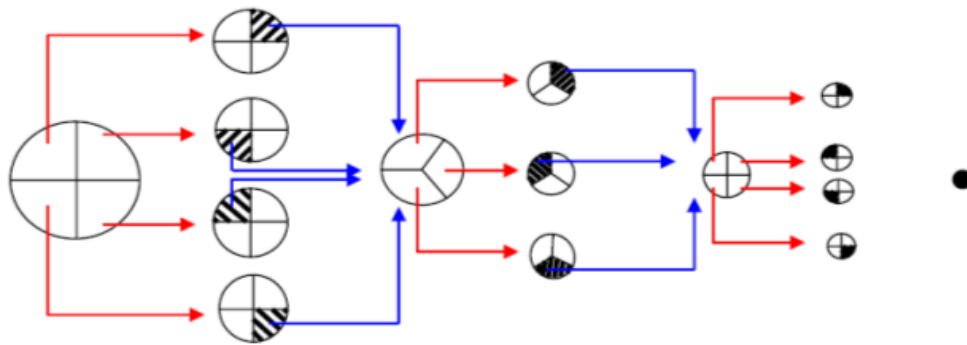


Figure 27: Schéma de réduction d'un échantillon par la méthode de quartage

2.3.1.3. Contamination au sulfate de cuivre CuSO_4

Les sols peuvent être pollués suite à une contamination des sous couches qui deviennent à leur tour des sources potentielles de diffusion des polluants dans l'eau et l'air. La (Figure 28) illustre le mode de pollution artificielle adopté pour notre étude. L'ensemble sol + CuSO_4 est mélangé en prenant soin de bien homogénéiser la diffusion du polluant afin qu'il puisse pénétrer totalement dans la matrice du sol. Pour assurer une meilleure diffusion, nous avons ajouté de l'eau déminéralisée. Nous avons utilisé l'analyse à la fluorescence X pour confirmer que le dosage après homogénéisation est de 1000ppm (vérification réalisée sur plusieurs prises d'essais).



Figure 28: Pollution de sol

2.3.1.4. Confection des éprouvettes

Pour notre étude, les géopolymères ont été synthétisés avec les différents précurseurs cités plus haut avec ajout d'une des deux solutions alcalines d'hydroxyde de sodium ou de silicate de sodium ou la combinaison des deux, préparées à une molarité de 14M. Ce mélange précurseurs-solution alcaline a été introduit dans le sol humidifié à l'optimum Proctor. L'étude a été réalisée en deux étapes. La première a consisté à faire des traitements avec les trois types de précurseurs, avec trois dosages pour chacun (5%, 10% et 15%) et en utilisant les deux activateurs séparément et mélangés. L'objectif de cette étape était de comparer, dans un premier temps, les différentes formulations en termes de résistance mécanique seulement. Cette comparaison a conduit au choix de certaines formulations qui ont été reprises dans une seconde étape pour une étude plus approfondie basée sur non seulement une caractérisation mécanique mais aussi physico-chimique, géotechnique et environnementale.

Pour la confection des éprouvettes, nous avons utilisé les différents matériaux présentés plus haut avec, tout au long de l'étude, le même mode opératoire (précisé ci-dessous) jusqu'à l'étape de mise en conservation des éprouvettes à $(20\pm 2^\circ\text{C})$, à l'intérieur de sacs plastiques (Figure 29) pour un temps de cure défini au préalable.

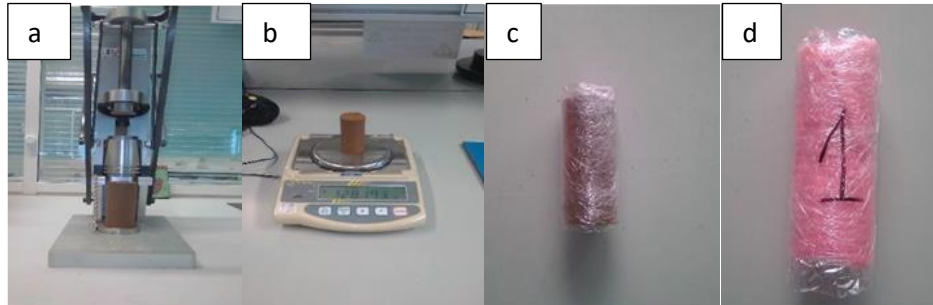


Figure 29: a) extraction échantillon b) pesée c) enveloppe plastique d) serviette humide +plastique

Les différentes formulations ont été réalisées en mélangeant les précurseurs au sol à sec en respectant le protocole décrit ci-dessous :

- On prélève une quantité de sol de masse m_1 , on ajoute la quantité d'eau nécessaire pour humidifier le sol, définie par la teneur en eau de l'optimum Proctor ;
- et on ajoute une masse m_2 de précurseurs (CV, MK, LHF) égale à 5%, 10% ou 15% de m_1 .
- Le malaxage est réalisé à la main pour homogénéiser ;
- On ajoute la solution d'activation (NaOH, Na_2SiO_3 ou le mélange des deux) :
 - o 5% de (m_1+m_2) pour chaque activateur utilisé tout seul
 - o 5% de (m_1+m_2) pour le mélange en proportion égale pour les deux activateurs
 - o 5% de (m_1+m_2) pour le mélange avec une proportion de 20/80 pour chacun des deux activateurs
- On continue le malaxage pour obtenir un mélange homogène (l'ensemble des opérations est réalisé en 10minutes),
- On introduit le mélange dans un sac en plastique pour homogénéisation pendant 24h dans la salle de conservation à température constante $20\pm 2^\circ\text{C}$,

Comme dans la littérature (Articles R. 4412-1 à R. 4412-57 du Code du travail et La circulaire du 13 mai 1987 modifiant la circulaire du ministère du Travail du 19 juillet 1982), nous avons limité l'utilisation de solution alcaline à 5% pour limiter les risques de toxicité.

2.3.2. Programme expérimental

Dans ce paragraphe, nous allons présenter le programme expérimental des travaux réalisés dans le cadre de cette étude (Figure 30). Ce programme se décline en trois phases principales qui

permettront de caractériser les échantillons étudiés et d'évaluer l'effet des différentes formulations sur les caractéristiques du sol traité :

- Caractérisation des matériaux avant traitement
- Formulations et paramètres de l'études
- Caractérisation après traitement de solidification / stabilisation

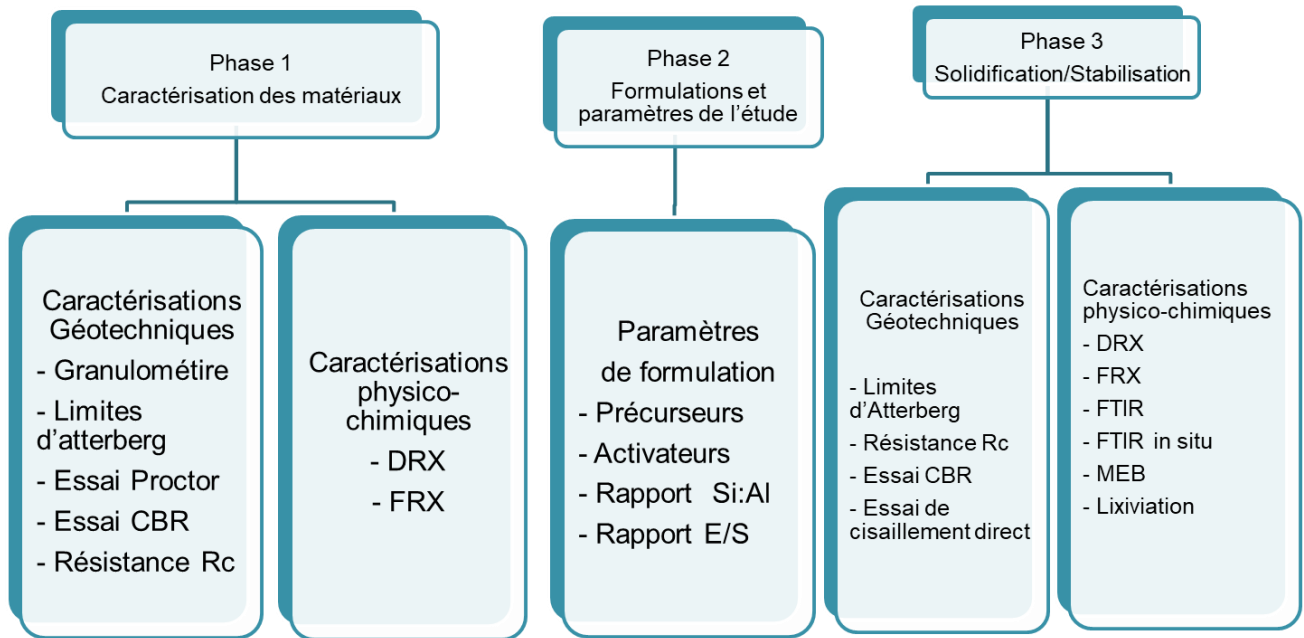


Figure 30: Programme expérimental

2.3.2.1. Principe des caractérisations

Le travail a porté sur l'amélioration des connaissances sur l'influence de différentes formulations utilisant des géopolymères, sur le traitement de sols réputés à problèmes. Des comparaisons ont été faites sur les résultats obtenus avec différents précurseurs et différentes solutions d'activation alcalines, mais aussi avec les résultats de traitements conventionnels au ciment ou à la chaux. Les propriétés géotechniques sont corrélées avec les analyses structurales pour une meilleure compréhension et une meilleure interprétation des résultats. D'une manière générale, la caractérisation géotechnique consiste à s'assurer des performances d'usage du sol traité. Les analyses structurales portent sur des caractérisations chimiques et minéralogiques.

La caractérisation géotechnique a concerné l'analyse granulométrique, les limites d'Atterberg, l'essai Proctor, l'essai CBR, l'essai de compression simple et l'essai de cisaillement direct.

Les caractérisations chimiques et minéralogiques ont porté sur la fluorescence aux rayons X, la diffraction des rayons X, la spectrométrie à Infra-rouge et la microscopie électronique à balayage.

2.3.2.2. Caractérisations géotechniques

a) Limites d'Atterberg

Les limites d'Atterberg ont été déterminées selon la norme NF P94-051. Elles ont consisté en particulier à déterminer l'indice de plasticité des sols avant et après traitement.

b) Valeur de Bleu de Méthylène (VBS)

L'essai de bleu de méthylène est utilisé en parallèle mais en association avec les limites d'Atterberg pour déterminer la fraction argileuse. L'essai est effectué selon la norme NF P94-068.

c) Analyse granulométrique

Deux méthodes ont été utilisées : la sédimentation et le granulomètre Laser.

Dans le cas de la sédimentométrie, nous avons utilisé la norme NF P 94-057.

Pour l'analyse granulométrique par Laser, nous avons utilisé l'appareil LS 13 320 XR de BECKMAN COULTER (Figure 31) avec deux modules intégrés. Le premier module par voie sèche (DPS : Dry Powder System) et le deuxième module par voie humide (ULM : Universal Liquid Module) selon la norme 21-CFR-Part-11. Celle-ci permet de travailler selon les standards de validation basés sur le principe de la diffraction de la lumière polarisée (PIDS) avec une très haute résolution. L'analyse de la distribution dans le plan focal permet de déterminer la proportion de chaque classe dimensionnelle grâce à la présence de 132 détecteurs.



Figure 31: Granulomètre Laser, BECKMAN COULTER

d) Essai Proctor miniature

Pour la réalisation des essais Proctor, et dans un souci de limiter la quantité de sol utilisée, nous nous sommes inspirés d'une méthode mise au point par (Khoury, 2005) et similaire à celle employée dans la thèse de (Lemée, 2006). Dans les deux cas, une corrélation est établie avec l'essai Proctor normal. La méthode utilisée est en conformité générale avec la norme ASTM D 4609-01 "Evaluating Effectiveness of Chemicals for Soil Stabilization" (ASTM 2010), avec une modification majeure. Une dame miniature a été utilisée à la place du compacteur à ressort (Figure 32). Cette dame a été développée pour produire une énergie de compactage constante pour le moule Harvard Miniature (HM) avec une calibration par rapport aux caractéristiques de compactage de la méthode Standard Proctor (Khoury et Khoury 2008). Le diamètre de la dame miniature a été choisi de manière à ce que son rapport avec le diamètre du moule soit approximativement le même que celui de l'essai Proctor standard. La hauteur de chute libre de la dame (392 g) a été maintenue constante à 305 mm, soit une distance similaire à celle de la méthode d'essai ASTM D 698-91 (ou AAHSTO T-99). Khoury et Khoury (2008) ont effectué des tests sur 4 sols différents et ont déterminé que pour obtenir la meilleure correspondance avec la densité Standard Proctor, il fallait utiliser 10 coups par couche pour 5 couches compactées avec cette dame.

Nous avons adopté la même méthode pour réaliser nos essais de compactage. Nous avons vérifié la validité de la méthode en comparant les résultats obtenus à ceux réalisés avec l'essai Proctor Normal. En effet, 3 essais réalisés dans les mêmes conditions ont donné des résultats très proches

(γ_{max} et W_{opt}) entre eux avec une différence de 3% avec le résultat de l'essai Proctor Normal (Figure 33).

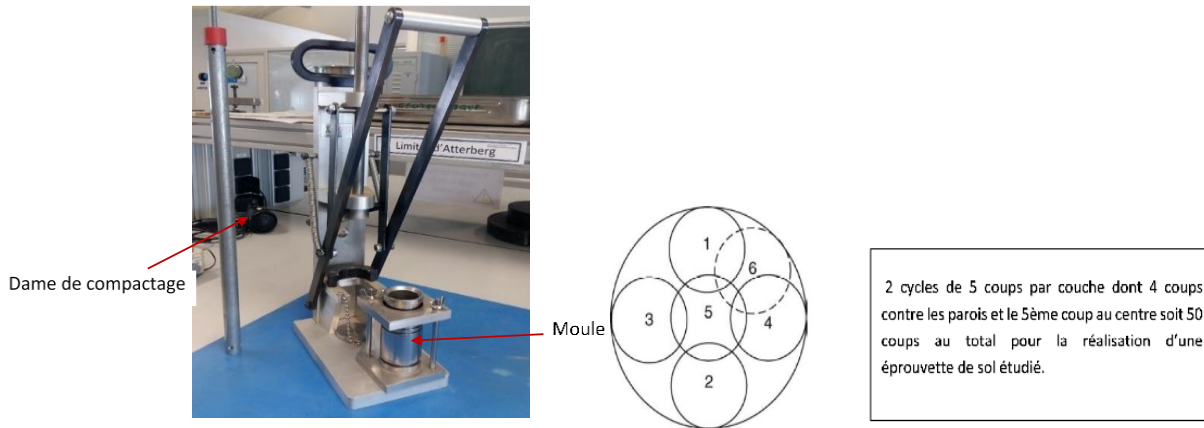


Figure 32: a)Dispositif Proctor utilisé b)Mode opératoire de l'essai Proctor

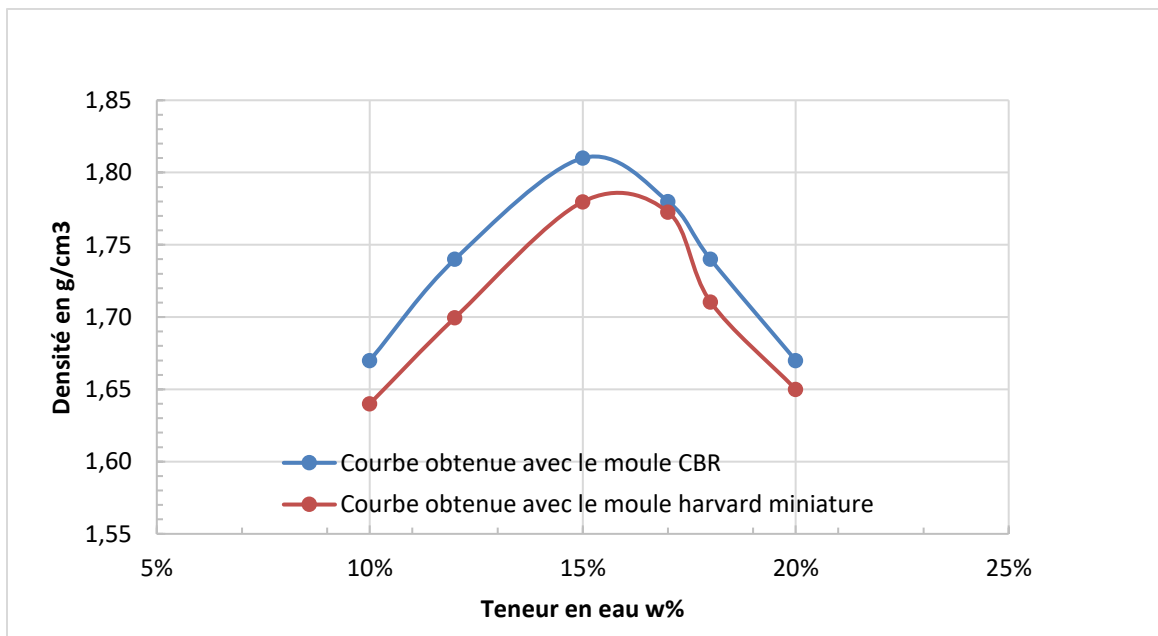


Figure 33: courbe obtenue avec l'essai Proctor normal sur moule CBR et celle obtenue sur moule + dame miniatures

e) Essai de compression simple

L'appareil utilisé est une presse de mesure de la résistance à la compression simple, équipée d'un capteur de charges de 10 kN, fourni par « Sols Mesures », et reliée à un ordinateur qui supporte une application (CLISP STUDIO) permettant de lancer l'acquisition des données et visualiser la

courbe contrainte/déformation. Les références normatives sont conformes à la Norme NF P94-077. La valeur de Rc (résistance à la compression simple) indiquée pour chaque essai est la moyenne de 3 valeurs obtenues pour 3 échantillons confectionnés dans les mêmes conditions. Les essais de compression sont réalisés sur des éprouvettes âgées de 1jour, 7 jours et 28 jours.

f) L'essai de portance IPI/CBR (California Bearing Ratio)

L'objet de cet essai est la mesure de la portance d'un matériau compacté. Il consiste à comparer la résistance au poinçonnement d'un matériau à tester à celle d'un matériau de référence californien (grave naturelle). Il est réalisé selon la norme NF P 94-093 en enfonçant un poinçon cylindrique dans l'axe de l'éprouvette à une vitesse normalisée (1,27 mm/min) dans des éprouvettes de sol compactées à l'énergie Proctor (normal ou modifié) dans des moules CBR. Les forces qui provoquent un enfoncement correspondant respectivement à 2,5mm et 5mm (F(2,5 mm) et F(5 mm)) sont rapportées aux valeurs de référence 13,35 kN et 19,35 kN pour les mêmes enfoncements, effectués sur le sol de référence. L'indice CBR, exprimé en pourcentage, est la plus grande des deux valeurs suivantes :

$$\frac{100 \cdot F(2,5 \text{ mm})}{13,35} \quad \text{ou} \quad \frac{100 \cdot F(5 \text{ mm})}{19,35}$$

g) L'essai de cisaillement direct

L'essai de cisaillement direct a été utilisé pour étudier le comportement de cisaillement interne du sol traité aux géopolymères. Une série d'essais de cisaillement direct a été réalisée et comparée aux résultats des essais de cisaillement direct sur sol avant traitement dans les mêmes conditions. Tous les échantillons ont été testés à l'aide d'un appareil d'essai de cisaillement direct fourni par « sols mesures » avec une capacité de cisaillement de 5kN, comme le montre la figure 24 ci-dessous. Les contraintes normales appliquées aux échantillons étaient de 100, 200, 300 kPa par l'intermédiaire de pierres poreuses placées à la fois au-dessus et en-dessous jusqu'à ce que la déformation verticale atteigne un état stable avant d'appliquer le déplacement de cisaillement horizontal. Pour chaque confinement vertical, le cisaillement horizontal a été appliqué avec un taux de cisaillement constant de 10 mm/min pendant 1000 s (le déplacement horizontal final est de 10 mm) selon la norme NF P94-071-1. La charge horizontale, le déplacement vertical et les déplacements horizontaux ont été obtenus automatiquement toutes les 15 s en utilisant une

cellule de charge et des appareils LVDT. Les essais ont été répétés trois fois afin d'obtenir des valeurs moyennes fiables.

2.3.2.3. Caractérisations physicochimiques

Les caractérisations structurales ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre aux rayons X associées à la fluorescence X pour déterminer la composition chimique et minéralogique. Les liaisons chimiques ont été analysées grâce à la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier FTIR et l'observation morphologique est réalisée par microscope électronique à balayage MEB.

a) Analyse chimique par Fluorescence X (FRX)

Comme la technique de diffraction aux rayons X, la technique analytique par spectrométrie de fluorescence X repose sur l'utilisation de phénomènes physiques découverts et développés dans le domaine de la physique quantique. L'échantillon à analyser est excité à l'aide d'un rayonnement standard (solicitation avec un tube à rayon X) et le rayonnement propre réémis par l'échantillon est alors analysé. Ainsi l'étude d'un échantillon nécessite :

- de générer des rayons X susceptibles d'exciter un atome et d'éjecter un électron ;
- de récupérer et compter les photons émis en fonction de leurs niveaux d'énergie ;
- d'analyser le signal obtenu.

La fluorescence X de type **BRUKER S2 RANGER** (Figure 34) présente à l'IRC -ESTP, a été utilisée pour le dosage des éléments majeurs contenus dans les échantillons étudiés. Cet appareil utilise la spectrométrie à dispersion d'énergie qui est équipé d'un détecteur de spectromètre permettant d'avoir la composition chimique du matériau analysé sous forme solide (en poudre) ou sous forme liquide.



Figure 34: spectromètre à fluorescence X BRUKER S2 RANGER (IRC)

b) Analyse par Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X est une technique analytique très utilisée pour la caractérisation des matériaux. La diffraction des rayons X permet l'identification et la quantification des phases minérales micro et/ou poly-cristallines.

Le principe de cette méthode est basé sur la diffraction des rayons X par le réseau cristallin selon la loi de Bragg. L'état cristallin se répartit dans l'espace selon un motif atomique formant des plans parallèles et équidistants appelés plans réticulaires (h, k, l) séparés l'un de l'autre par une distance d qui est fonction de la nature du minéral concerné (Figure 35).

La méthode générale consiste à envoyer des rayons X diffusés par chacun des atomes de la cible et qui interfèrent entre eux sur un morceau de matière. Si les atomes de la matière sont ordonnés sur un réseau cristallin périodique, les interférences sont constructives dans certaines directions et destructives dans d'autres. Ces interférences d'ondes diffusées constituent le phénomène de diffraction.

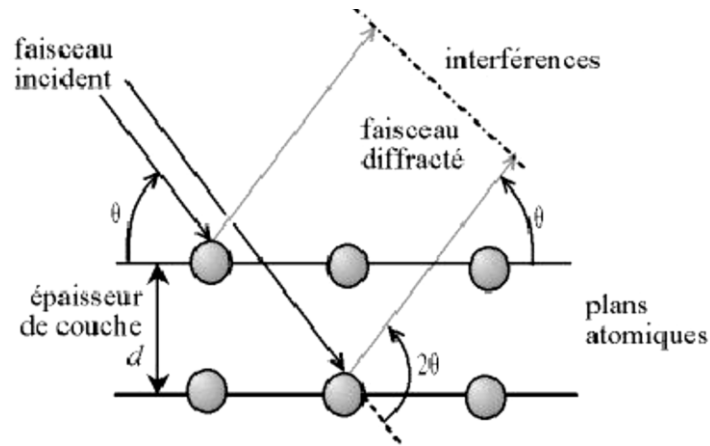


Figure 35 : Schéma de diffraction des rayons X

Le faisceau X de longueur d'onde λ connue frappe l'échantillon selon un angle θ par rapport à la surface tandis que le détecteur est placé dans une direction faisant le même angle θ par rapport à la surface de l'échantillon. Par conséquent, pour certains angles de déviation 2θ du faisceau, les interférences sont constructives et on détecte des rayons X, il s'agit des pics de diffractogramme. Ces déviations sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans un domaine cristallisé et se déterminent à partir de la loi de Bragg : $2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda$

- d_{hkl} est la distance interréticulaire ou distance entre plans atomiques d'une famille de plans parallèles définis par les indices de Miller (h,k,l)
- n est un nombre entier appelé ordre de diffraction.

Pour notre étude, nous avons utilisé **BRUKER D2 PHASER** (Figure 36) doté d'une anode en cuivre (Cu $K\alpha$, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Les mesures ont été réalisées sur un domaine angulaire de 5° à 70° . L'acquisition du spectre est effectuée avec le logiciel Diffracmesure suivant un montage (θ - 2θ) et l'évaluation est effectuée à l'aide du logiciel Evadiffrac permettant de faire l'identification des phases avec une base des données PDF « Powder Diffraction file » de l'ICDD « International Centre for Diffraction Data ».

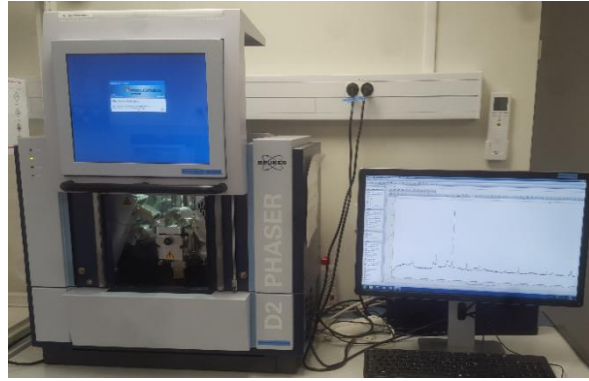


Figure 36: Appareil de diffraction aux rayons X BRUKER D2 PHASER (IRC)

c) La spectroscopie infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie IRTF est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption ou d'émission d'un échantillon. Elle permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques et peut être employée pour l'identification de composés. En effet, étant sensible aux vibrations des liaisons présentant un moment dipolaire, cette technique produit des spectres comportant des bandes d'absorption dont la position est caractéristique des liaisons mises en jeu.

L'analyse par spectroscopie infrarouge en transmission est réalisée avec un appareil PERKIN ELMER (Figure 37) dans l'intervalle 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . Les spectres sont récupérés avec le logiciel d'acquisition Spectrom two en transmission avec une résolution de 4 cm^{-1} et 32 balayages équipé d'un détecteur en Tantale de Lithium (LiTaO_3) qui peut détecter de 370 cm^{-1} jusqu'à 15700 cm^{-1} .

Pour l'acquisition des spectres a été réalisé avec un accessoire de réflexion Atténuée avec un cristal de Diamant synthétique.



Figure 37: Spectromètre FTIR, Spectrum Two

d) Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage permet de réaliser l'imagerie de surface d'échantillons avec une profondeur de champ largement supérieure à celle de la microscopie optique à des grossissements comparables. La surface d'un échantillon est balayée par un faisceau très fin d'électrons dont l'interaction avec l'objet a pour conséquences de générer différentes émissions (Figure 38). Parmi ces émissions, celles des électrons secondaires et rétrodiffusés vont être utilisées pour former l'image : les électrons secondaires permettent l'acquisition d'images en contraste de topographie alors qu'une image en contraste de numéro atomique sera obtenue par la collection des électrons rétrodiffusés. L'analyse chimique en Spectroscopie à Dispersion d'Énergie (EDS) est rendue possible par la collecte des photons X émis.

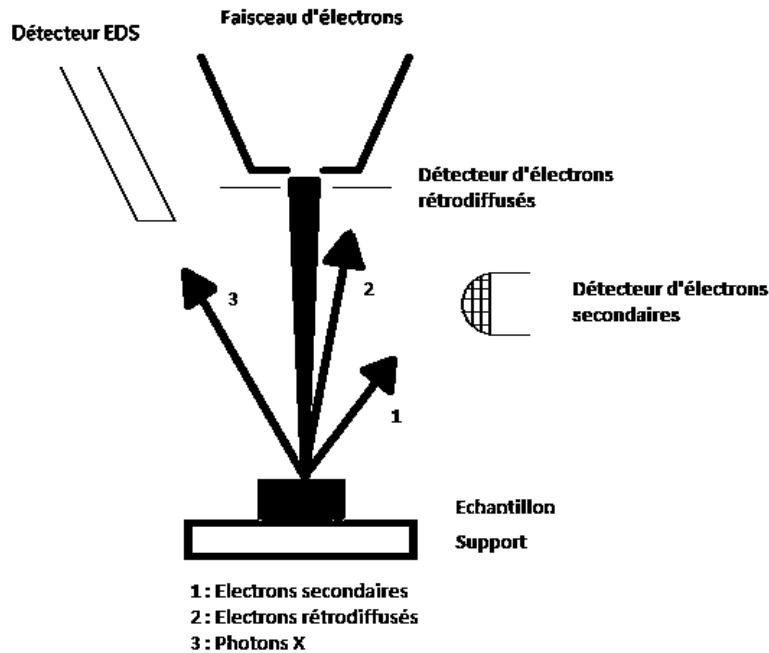


Figure 38 : Principe d'analyse par microscopie électronique à balayage

Ce type de rayonnement X, donne des informations chimiques qualitatives et quantitatives de l'atome cible. L'analyse par EDS permet de déterminer la composition et la distribution des éléments chimiques dans l'échantillon analysé.

La MEB a été utilisée pour étudier la morphologie des particules après traitement afin d'identifier les différentes phases minéralogiques notamment la localisation de la réactivité. La MEB utilisée (modèle GEMINI) est couplée à une sonde d'analyse dispersive en énergie EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) de marque Zeiss SUPRA 55VP (Figure 39) .

Les prises d'essai ont été déposées sur des plaques autocollantes puis métallisées dans un évaporateur de carbone Haute Résolution (Leica EM SCD500) afin de rendre les échantillons prêts à être observés au MEB. Nous avons réalisé les analyses au sein du laboratoire de SORBONNE Université au campus de l'UPMC (Université Pierre-et-Marie-Curie) situé à JUSSIEU Paris 6.

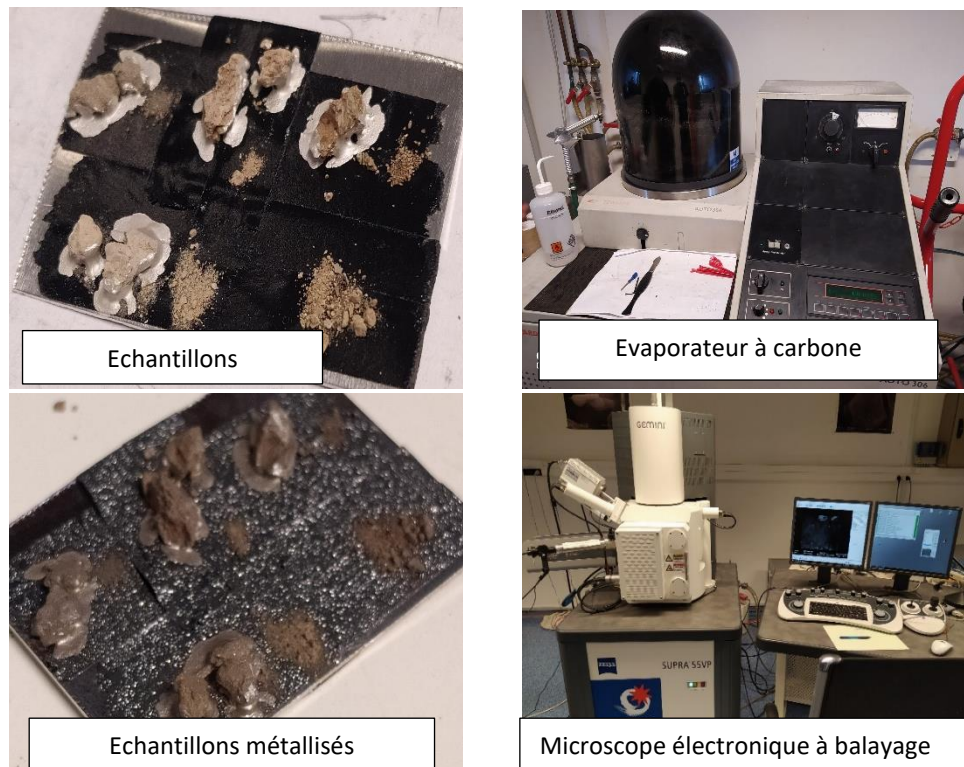


Figure 39: Microscope à balayage électronique (SUPRA 55VP)

e) Spectroscopie UV-Visible

Dans le cadre de l'étude de lixiviation, les échantillons ont été analysés à l'UV-visible pour détecter la présence du cuivre relargué dans les éluats. Les analyses en spectroscopie UV-Visible ont été réalisées grâce à un instrument appelé spectrophotomètre UV-Visible (Figure 40). C'est une méthode d'analyse et d'identification des espèces chimiques qui utilise une radiation électromagnétique d'intensité I_0 et de longueur d'onde λ . Cette radiation est envoyée sur une cuve contenant l'espèce chimique à analyser puis l'intensité sortante est mesurée.

Une grandeur appelée absorbance (A) est calculée grâce à la relation suivante : $A = \log(I_0/I)$. Elle permet d'identifier l'espèce chimique : plus l'absorbance est grande, plus l'espèce chimique a absorbé les radiations électromagnétiques.



Figure 40: Spectroscopie UV-visible

f) Mesure de pH

Le pH désigne le « potentiel Hydrogène » qui représente l'indice permettant de mesurer l'acidité ou l'alcalinité d'une solution. La mesure du pH d'un échantillon de sol nécessite une attention particulière. Le sol doit être dissout dans l'eau distillée et le mélange doit être agité pendant 2 heures afin d'avoir une solution homogène. Ensuite le pH peut être mesuré sur les différentes solutions de sol. Dans le cadre de la lixiviation, le pH des éluats est mesuré après chaque échéance (6h, 1j, 2j,4j, 9j, 16j, 28j, 36j et 64j).

L'appareil utilisé pour mesurer le pH, la conductivité électrique et la température est le multimètre de paillasse pH / ISE Thermo Scientific™ Orion™ Star A214 pour toutes nos analyses et l'interfaçage au laboratoire (Figure 41).



Figure 41: pH-mètre et conductimètre de paillasse

g) Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange anionique (C.E.A.) ou cationique (C.E.C.), selon que la surface du milieu est chargée positivement ou négativement, représente la quantité maximale d'ions susceptible d'être échangée sur un solide en présence d'un excès d'ions en solution. Elle correspond à la charge nécessaire pour atteindre l'électroneutralité du matériau. C'est la C.E.C qui est prise en compte en présence d'argile, de matière organique ou de métaux lourds. Concernant les argiles, les sites d'échange d'un matériau donné sont généralement issus des substitutions isomorphiques dans le réseau cristallin argileux et une liaison non compensée sur les bordures des feuillets d'argile. La détermination de la C.E.C consiste à mesurer un paramètre qui caractérise un état d'équilibre du matériau et un environnement expérimental donné. Les valeurs obtenues dépendent du milieu (cation saturant, pH ...) ainsi que des conditions de réalisation influençant le rendement des réactions d'échange.

La mesure de la CEC a été effectuée par la méthode du chlorure de cobaltihexamine, disponible dans le laboratoire d'essais d'un de nos partenaires (IFSTTAR) L'échantillon est préparé en pesant d'abord le tube porte échantillon avec son bouchon et on introduit le matériau de masse connue à analyser, puis on ajoute 50 ml de la solution de cobaltihexamine. L'ensemble est alors agité pendant 2h sur une table d'agitation. La solution est ensuite centrifugée pour séparer les particules en suspension à 19 000tr/min 30minutes. Après centrifugation, le matériau est tassé au fond du tube et on récupère la solution pour l'analyser par spectrométrie UV-visible (Figure 42).

Les étalons sont analysés par spectrométrie UV-visible. On trace une courbe d'étalonnage en utilisant le logiciel relié à la spectrométrie UV-visible. On mesure ensuite la concentration de la solution de cobaltihexamine qui a été adsorbée par l'argile et on détermine la quantité de cations fixés qui correspond à la CEC.

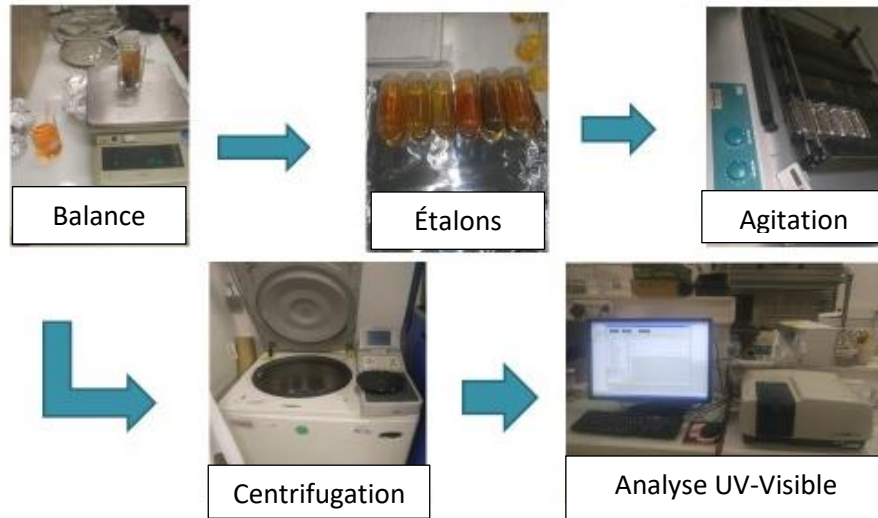


Figure 42: Mode opératoire de détermination de la CEC par la méthode de cobaltihexamine

2.3.2.4. Les essais de lixiviation

Ces essais ont été réalisés dans le but d'étudier le comportement à la lixiviation à l'eau de l'argile polluée artificiellement au cuivre avant et après traitement aux géopolymères. Le but est d'évaluer la capacité des géopolymères à immobiliser le cuivre dans la matrice du solide et donc de pouvoir comparer la mobilité du cuivre avant et après traitement. Le programme est basé sur un essai de conformité selon la norme EN 12457-2/2002 et sur un essai de lixiviation Tank test selon la norme NEN 7347.

a) Essai de conformité (EN 12457-2/2002)

L'essai de « conformité » permet de vérifier que le déchet respecte les seuils de référence spécifiques à une utilisation déterminée. L'essai de conformité a été réalisé à température ambiante $20^{\circ}\text{C} \pm 5$. Nous avons placé les flacons sur l'agitateur à retournement (Figure 43) réglé sur une vitesse de 10 tours/minute pendant 24 heures qui correspond à la durée fixée par la norme. Les échantillons analysés sont ceux formulés par le métakolin, la cendre volante et la chaux. Pendant l'agitation, nous avons veillé à éviter la décantation des solides dans le flacon et toute abrasion importante pouvant entraîner une réduction significative de la taille des particules.

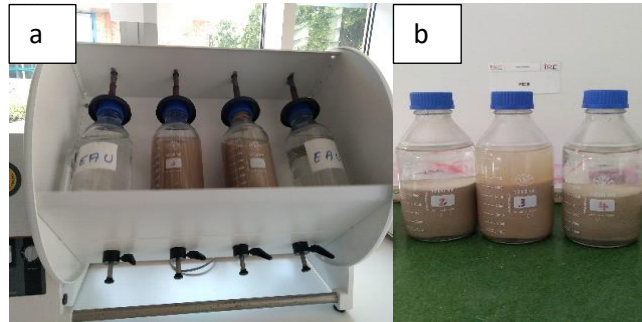


Figure 43: a) système d'agitateur à retournement b) Phase de décantation des différents échantillons

La séparation liquide-solide a été réalisée grâce à système de filtration sous vide. Les solides en suspension ont été laissés pendant 15 à 20 minutes. La filtration des éluats sous vide a été réalisée sur un filtre à membrane de $0.45 \mu\text{m}$ (pour éliminer les plus petites particules) en utilisant un dispositif de filtration sous vide Büchner. Lorsque la densité de la solution est importante et que la décantation est très lente pour certains échantillons, nous avons procédé à l'utilisation de la centrifugation avant la filtration (Figure 44).

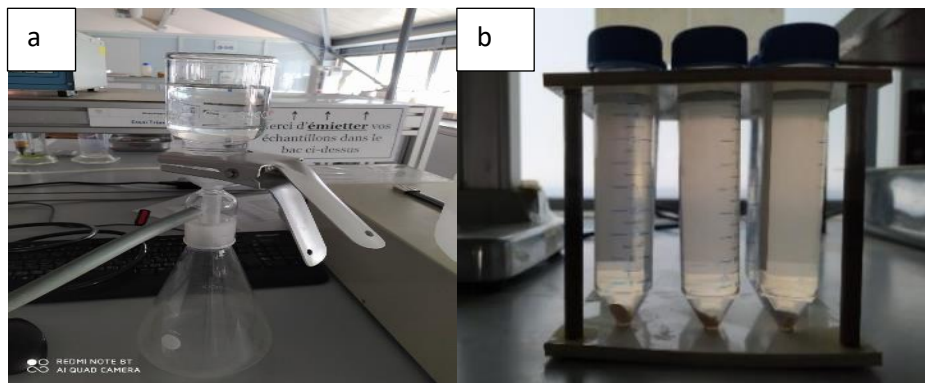


Figure 44 : a) Dispositif de filtration sous vide b) Echantillons lixiviés après centrifugation

b) Essai de lixiviation (Tank test ou test de diffusion NEN 7347)

L'essai de lixiviation est un essai de caractérisation (tank test ou test de diffusion) qui a pour objectif d'obtenir des informations sur le comportement à la lixiviation et les propriétés caractéristiques des déchets à court et long terme. L'essai de lixiviation a été réalisé pour faire un suivi de l'évolution de la quantité du cuivre relargué selon l'échéancier défini par la norme néerlandaise NEN 7347. Cet essai permet de déterminer la lixiviation des composés inorganiques de matériaux granulaires ainsi que le mécanisme de relargage. Le mode opératoire doit prendre en compte les paramètres suivants :

Tableau 9:Tableau des paramètres de l'essai de lixiviation selon la norme NEN 7347

Paramètre	Description
Forme du matériau	Granulaire compacté
pH du lixiviant	pH neutre
Echéances	6h, 1jr, 2jrs, 4jrs, 9jrs, 16jrs, 28jrs, 36jrs et 64jrs
Mode d'agitation	Sans agitation

L'essai de diffusion est réalisé à une température de $20^{\circ}\text{C} \pm 2$ et selon huit étapes qui sont :

- Etape 1 : Mise en place de l'échantillon dans l'éprouvette, compactage et saturation de l'échantillon,
- Etape de 2 à 8 : Vidange de l'éluat et changement d'eau déminéralisée selon les échéances citées dans le tableau 8.

Nous avons mis en place l'échantillon de sol dans l'éprouvette en respectant les conditions de compactage et de saturation décrite dans la norme. Après compactage, l'échantillon a été recouvert par un lit de billes en verre d'épaisseur 2mm afin d'éviter que les grains de sol se mélangent avec l'éluat. (Figure 45),

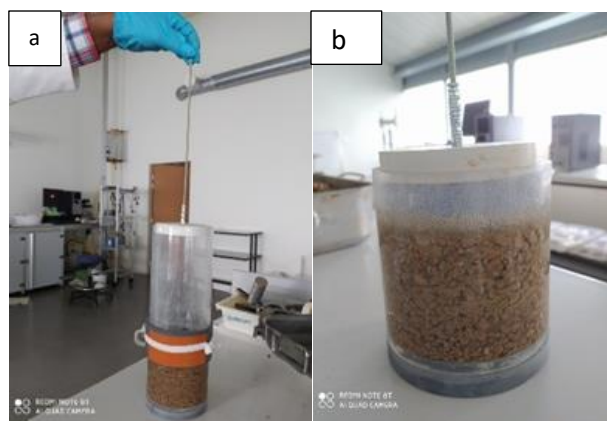


Figure 45 :a) mise en place de l'échantillon et compactage b) pose d'un lit de billes de 2 cm d'épaisseur

Le récipient contenant l'échantillon de sol recouvert de billes de verre est ensuite rempli d'eau déminéralisée jusqu'à saturation complète puis placé dans une salle de conservation à une température de 20°C . Les éluats sont récupérés pour chaque échéance et l'opération est répétée jusqu'à 64 jours. La séparation de la phase liquide du solide est également réalisée en effectuant

une filtration sous vide. La fraction de l'éluât récupérée pendant chacune des périodes est alors soumise aux différentes mesures des paramètres et différentes analyses.

Les mesures concernant le pH, la conductivité (en $\mu\text{S}/\text{cm}$), et la température sont réalisées immédiatement, puis interviennent l'analyse à la Fluorescence des Rayons X et l'analyse de Spectroscopie Ultraviolet-Visible afin de déterminer la concentration du cuivre dans l'éluat (Figure 46).



Figure 46 :Echantillon des éluats obtenus après la filtration sous vide.

2.4. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de présenter la méthodologie utilisée et exposer en même temps le programme expérimental (3.2.) que nous avons adopté pour notre étude. Le sol étudié est une argile plastique de type A4 qui a été ensuite contaminée artificiellement (chapitre 4 uniquement) par du sulfate de cuivre. Les différents matériaux sélectionnés parmi les précurseurs (métakalin et les co-produits industriels) pour synthétiser les géopolymères ont été également présentés.

Pour évaluer l'effet du traitement, nous avons mené conjointement les caractérisations physico-chimiques et minéralogiques avec les caractérisations géotechniques. Une étude de caractérisation environnementale a été conduite par une étude de lixiviation dans le but d'évaluer la mobilité du cuivre avant et après traitement.

Les résultats de ces caractérisations seront présentés dans le chapitre 3.

Chapitre 3

Comportement physicochimique et géotechnique des argiles traitées : cas des argiles plastiques de Clamart

3.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats de l'étude menée sur le traitement par alcali-activation et géopolymérisation des argiles plastiques de Clamart avec des formulations utilisant des précurseurs à base de cendres volantes, de métakaolin et de laitiers de hauts fourneaux et une formulation n'utilisant que de l'hydroxyde de sodium sans ajout de précurseurs. Une étude globale d'optimisation des formulations sera présentée et permettra de retenir les formulations optimales pour la suite des travaux. Une étude approfondie sera menée pour les formulations optimales retenues qui vont être discutées dans cette thèse. Ces résultats concernent, pour les éprouvettes étudiées, les analyses physicochimiques, minéralogiques et géotechniques effectuées pour caractériser les sols avant et après traitement. Les analyses physico-chimiques et minéralogiques ont été réalisées avec la Fluorescence aux rayons X (FRX), la diffraction aux rayons X (DRX), la spectrométrie à Infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) et l'analyse au microscope électronique à balayage (MEB). Les caractérisations géotechniques concernent la résistance à la compression simple, les limites d'Atterberg, le gonflement et la résistance au cisaillement.

Une comparaison avec le traitement conventionnel utilisant la chaux sera également réalisée.

3.2. Etude d'optimisation des formulations

Cette étude d'optimisation a consisté à faire varier la nature et le pourcentage des précurseurs, ainsi que la nature des solutions alcalines (pour un pourcentage fixe) afin de ne retenir, pour la suite de l'étude, que les valeurs des paramètres ayant donné les résistances à la compression les plus élevées. Le but est de travailler dans les conditions optimales en utilisant moins de matériaux et surtout d'utiliser moins de produits chimiques à cause de leur nocivité sur la santé humaine (brûlure, irritation de la peau etc.). L'argile a également été activée par une solution alcaline sans ajout de précurseurs. La solution alcaline était soit l'hydroxyde de sodium, soit le silicate de sodium, soit un mélange des deux, à parts égales pour le traitement utilisant des précurseurs et dans différentes proportions (50/50, 80/20 et 20/80) dans le cas du traitement sans précurseurs. L'argile non traitée est prise comme référence.

L'essai de compression simple a été réalisé 3 fois pour chaque formulation et le résultat indiqué est la moyenne des 3 valeurs obtenues. Les résultats des essais de compression simple pour le traitement sans précurseurs sont donnés (Tableau 10) et (Figure 47).

Les dosages en précurseurs sont réalisés avec 5%, 10% et 15% en masse de matières sèches. Les résultats sont indiqués dans le (Tableau 11) ainsi que sur (Figure 48).

L'argile traitée avec seulement les solutions alcalines et sans précurseurs a donné des résultats améliorés par rapport à l'argile non traitée en terme de comportement mécanique. Le traitement avec 5% de solution d'hydroxyde de sodium NaOH a donné une résistance de 460 kPa 3 fois supérieure à celle de l'argile non traitée (158 kPa avant traitement et 460 kPa après traitement). L'ajout de la solution de silicate de sodium Na_2SiO_3 a également eu pour effet d'améliorer sensiblement la résistance à la compression simple, la faisant passer également à une valeur presque 3 fois supérieure. Le mélange des deux solutions alcalines à proportion égale a donné un résultat inférieur aux deux précédents. Comme il a été expliqué dans le chapitre 2, nous allons travailler avec NaOH préparé à 14M dosée à 5% dans le but de rester dans la limite des seuils fixés par la réglementation en vigueur concernant l'utilisation des produits chimiques en raison de leur effet corrosif et irritant.

Nous avons regroupé dans la (Figure 47) ci-dessous, les résultats des essais de compression simple réalisés sur des éprouvettes traitées juste avec les solutions alcalines et sur l'argile sans traitement (APNT= argile plastique non traité). Tous les traitements utilisés ont amélioré la résistance du sol argileux.

Tableau 10: Résistance à la compression simple de l'argile traitée par les alcalins

	APNT	AP + NaOH	AP + Na_2SiO_3	AP + 50% Na_2SiO_3 + 50%NaOH	AP + 80% Na_2SiO_3 + 20% NaOH	AP + 20% Na_2SiO_3 + 80% NaOH
Rc (kPa)	158±20	460±20	391±20	431±20	401±20	410±20

Concernant la combinaison entre NaOH et Na_2SiO_3 à différentes proportions (50/50, 80/20 et 20/80), le meilleur résultat est obtenu avec mélange à égale proportion 50/50. Il a été mentionné dans la littérature [37], [81] que l'ajout de NaOH procure une réaction de dissolution des espèces aluminosilicates qui vont par la suite se condenser grâce à la réaction de polycondensation. Cette réaction de polycondensation va produire une amélioration de la résistance à la compression simple. En effet, la dissolution et la polycondensation des espèces aluminosilicates tendent à renforcer les caractéristiques du sol traité.

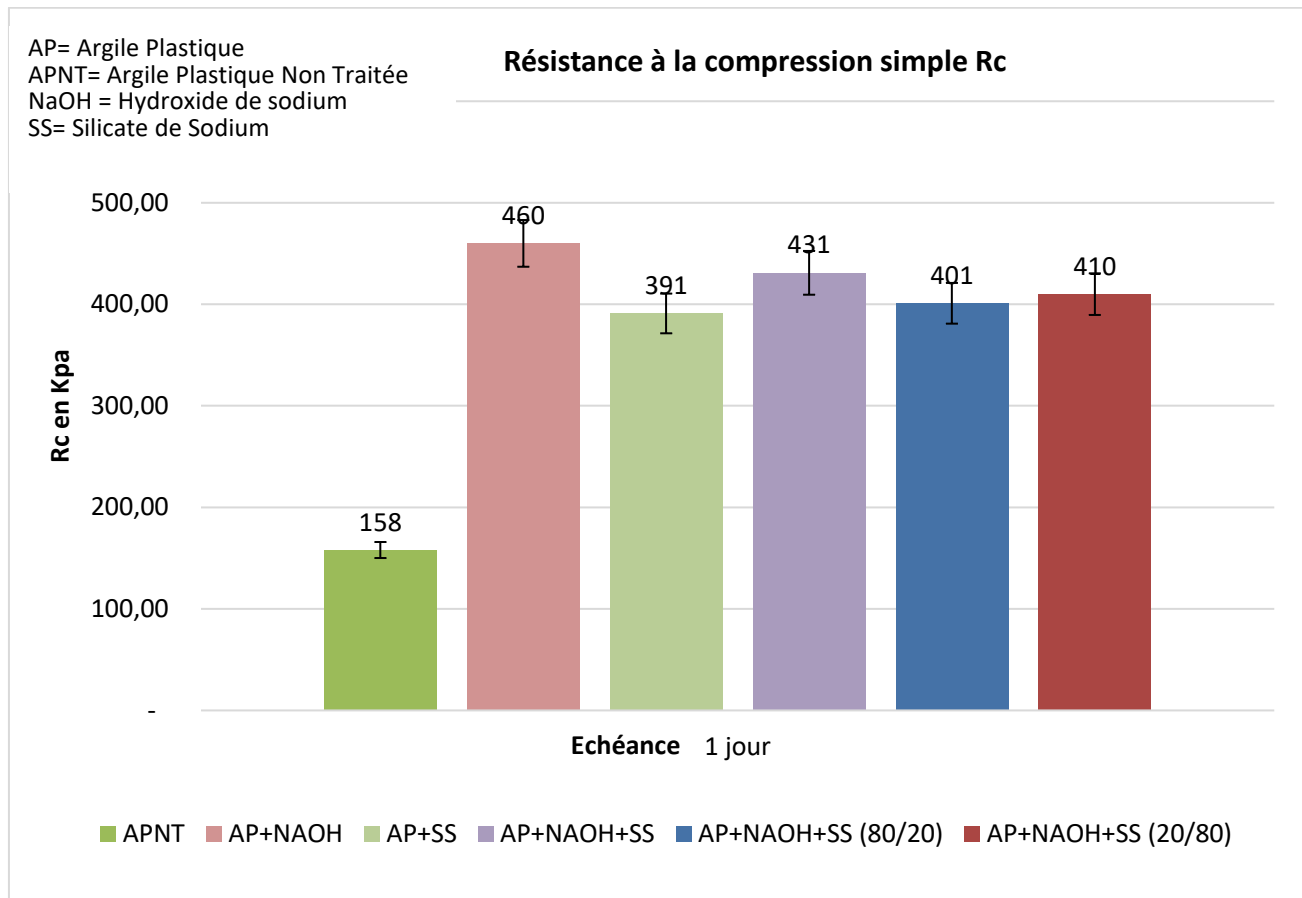


Figure 47: Résistance à la compression simple de l'argile AP traitée par les alcalins pour 1 jour de cure

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de la résistance à la compression simple des éprouvettes traitées respectivement au CVG, MKG, LHFG, avec différents dosages de précurseurs (5%, 10% et 15%) et l'ajout de 5% de solution activatrice.

Le (Tableau 11) donne la résistance à la compression simple à 1 jour (kPa) pour les différentes formulations.

Tableau 11: Résistance à la compression simple à 1 jour

% de précurseur	5%			10%			15%		
Activateurs	5%NaOH	5%SS	5%(NaOH+SS)	5%NaOH	5%SS	5%(NaOH+SS)	5%NaOH	5%SS	5%(NaOH+SS)
CVG	296±2	356±2	281±2	372±2	476±2	350±2	418±2	384±2	298±2
MKG	417±2	369±2	248±2	523±2	440±2	360±2	571±2	343±2	290±2
LHFG	373±2	260±2	225±2	344±2	389±2	358±2	373±2	222±2	339±2

Nous avons regroupé dans (Figure 48) ci-dessous, l'ensemble des résultats d'essais de compression simple réalisés sur les échantillons traités par avec les 3 géopolymères :

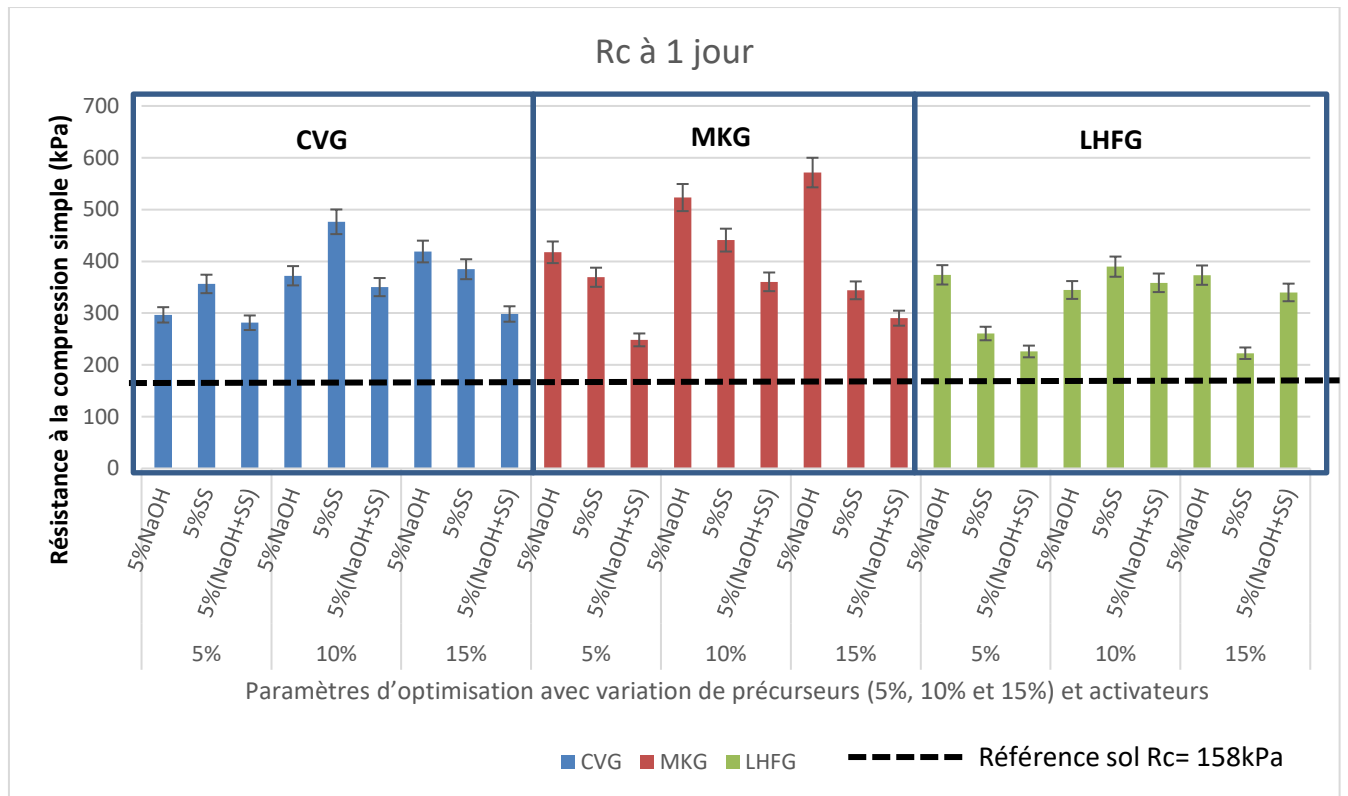


Figure 48: Résistance à la compression simple obtenue avec les différentes formulations à 1 jour de cure

Cette (Figure 48) nous donne les valeurs de résistance à la compression simple à un jour de cure pour les différentes formulations utilisées. Il apparaît clairement que lorsqu'on réalise ces traitements avec n'importe lequel des 3 précurseurs, la résistance à la compression simple augmente par rapport à celle avant traitement. La valeur la plus élevée est obtenue avec le traitement à base de MKG pour un dosage de 15% avec 5% de solution de NaOH. Dans le cas d'un dosage inférieur (10% par exemple), on constate toujours que la valeur la plus élevée est obtenue avec l'ajout de 5% de NaOH. Concernant le traitement à base de CVG, la valeur la plus élevée est obtenue avec un dosage de 10% et 5% de solution de silicate de sodium. On observe que l'ajout de NaOH seule procure une meilleure résistance par rapport au mélange NaOH et de silicate de soude. Concernant les mélanges avec les précurseurs, la résistance à la compression simple croît en fonction de la variation du dosage en cendres volantes, alors que l'ajout de silicate croît de 5 à 10% mais décroît à 15%. Lorsqu'on augmente le dosage de cendres volantes à 15%, c'est plutôt l'ajout de 5% de NaOH qui donne le meilleur résultat. Concernant le traitement à base de LHFG, on constate que la solution de NaOH réagit mieux avec tous les dosages sauf dans certains cas où la solution de silicate de sodium procure un meilleur résultat notamment pour le dosage à 10%.

La (Figure 49) ci-dessous nous donne les tendances observées pour la variation de la résistance à la compression pour les différentes formulations.

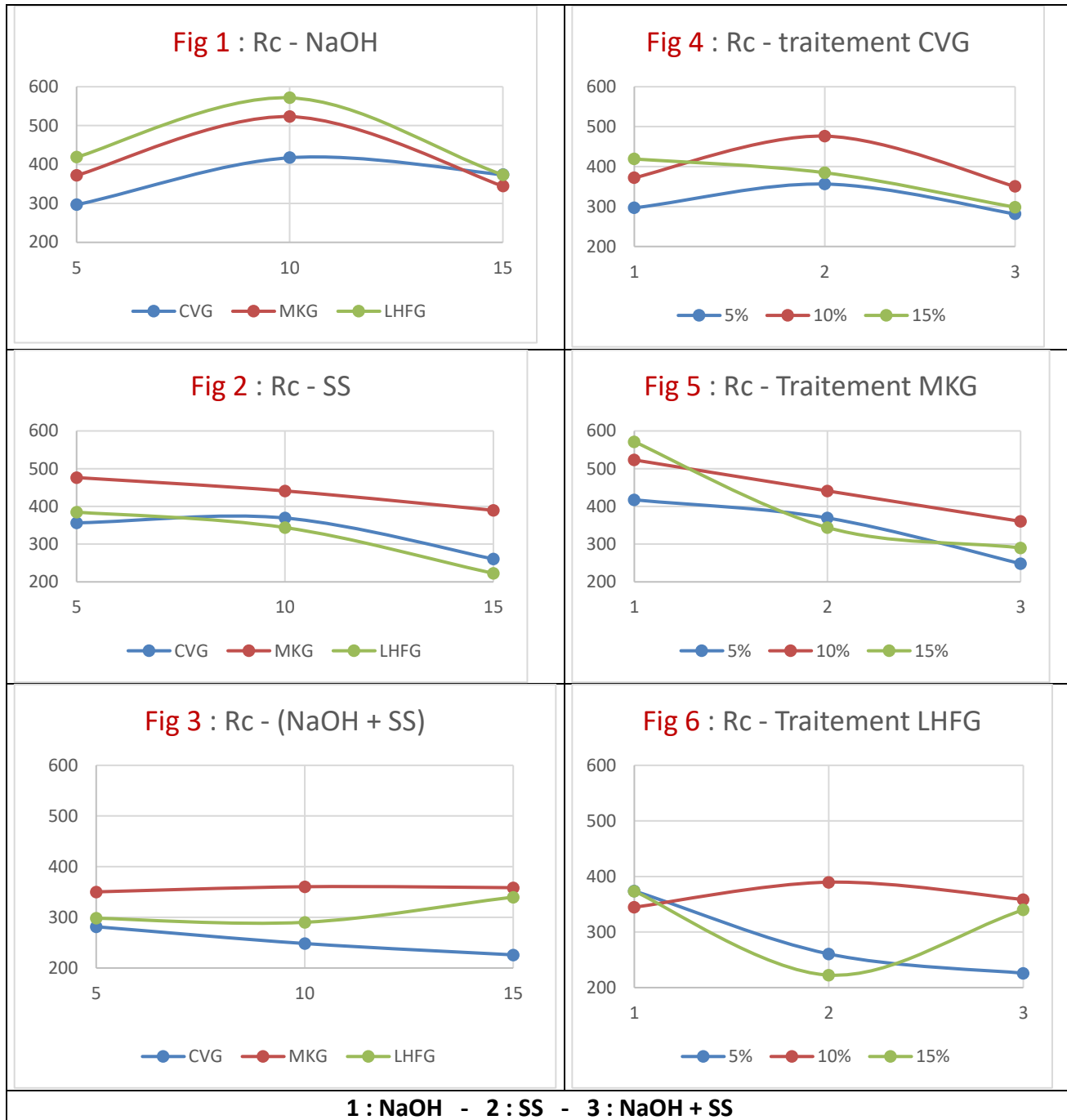


Figure 49: Courbe de tendance avec différentes formulations et dosages différents

Les Figure 49.1, 2 et 3 donnent la résistance à la compression simple en fonction du pourcentage de précurseurs pour les 3 solutions alcalines utilisées, respectivement hydroxyde de sodium, silicate de sodium et mélange des deux à parts égales. Il apparaît que quel que soit le géopolymère utilisé pour le traitement, le pourcentage de NaOH comme activateur passe par un optimum

(Figure 49.1). Cela peut être dû au fait que la solution de NaOH favorise une dissolution rapide des aluminosilicates. Il a été mentionné dans plusieurs études [5], [69] que l'ajout de NaOH en l'absence de calcium engendre la formation d'un gel NASH qui est responsable de l'augmentation de la résistance mécanique. Cependant en présence de calcium, ce gel s'apparente aux gels formés par les matériaux cimentaires tels que le CSH et le CASH.

La Figure 49.2 montre les résultats obtenus avec le silicate de sodium comme activateur. Deux tendances semblent se dégager. En premier lieu, on note que quel que soit le géopolymère, la résistance décroît avec l'augmentation du dosage. Les valeurs de R_c sont meilleures avec 5% de silicate de sodium. La deuxième remarque que l'on peut faire est que pour les 3 pourcentages testés, les résultats sont meilleurs avec le géopolymère aux métakaolins. Il est clair que la tendance avec le silicate de sodium n'est pas stable, la résistance varie en fonction du dosage de précurseurs et décroît lorsque celui-ci atteint 15%. Il est connu que la présence des espèces silicatées joue le rôle d'accélérateur dans le processus de géopolymérisation. Dans notre cas, cette déclaration n'est pas vérifiée car le mélange avec la solution de NaOH a donné un résultat plus intéressant que le silicate de sodium. Cependant la dissolution des espèces aluminosilicates en présence de solution de silicate de sodium utilisée seule peut être lente et par conséquent la tendance observée peut être justifiée. Cela peut être dû au fait que le silicate de sodium est lui-même obtenu à partir de la dissolution de sable de verre fondu (waterglass) dont la structure est complexe et dépend du ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ [69], [76], [109]. En effet, un faible ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de la solution d'activation engendre la formation majoritaire d'espèces silicatées monomériques en solution. Les petits oligomères formés sont très mobiles en solution et permettent une meilleure organisation structurale et la densification du matériau final. A l'inverse un ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ élevé conduit à la formation de larges oligomères possédant un haut degré de réactivité [110]. Ces derniers sont peu mobiles et limitent l'organisation structurale du gel N-A-S-H en favorisant des phases hétérogènes. Pour produire des phases homogènes, il est important de jouer sur le rapport $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ pour la formation du matériau alcali-activé ou du géopolymère, car les solutions d'activation à SiO_2 plus élevé sont très visqueuses et nécessitent donc plus de temps de mélange. Ainsi le ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ contrôle la mobilité des espèces silicatées en solution et est

étroitement lié à la densification du gel N-A-S-H avant le durcissement du matériau final. C'est justement ce que nous allons essayer de montrer dans la suite de notre étude. Les pâtes contenant du sodium sont plus visqueuses, probablement en raison de la forte hydratation des cations Na^+ réduisant la quantité d'eau libre dans le mélange. C'est pourquoi le silicate de sodium est plutôt utilisé comme un accélérateur du processus de géopolymérisation [72].

L'utilisation du mélange 50% de NaOH et 50% de SS ne semble pas être favorable pour le traitement avec les cendres volantes. En effet, les valeurs de R_c ne dépassent pas 300 kPa pour 5% et elles décroissent avec l'augmentation du pourcentage de l'activateur (Figure 49.3). On remarque également dans cette figure que pour le géopolymère à base de métakaolin, la résistance à la compression simple est stable autour d'une valeur de l'ordre de 350 kPa. Notons enfin qu'avec les laitiers de hauts fourneaux, la résistance, de l'ordre de 300 kPa pour 5% et 10% d'activateur, semble augmenter légèrement avec l'augmentation du pourcentage d'activateur. Dans ce cas de figure, la solution de NaOH n'est pas assez suffisante pour engendrer une dissolution rapide. Mais on voit bien qu'il y a amélioration de la performance mécanique et la tendance est menée vers le traitement à base de MKG. La principale conclusion à partir des résultats ci-dessus est que le rapport Si/Al semble jouer un rôle majeur dans le contrôle des caractéristiques de prise des géopolymères [76].

Dans les Figure 49.4, 5 et 6, la résistance à la compression simple est étudiée en fonction du type d'activateur.

La Figure 49.4 montre qu'avec le géopolymère à base de cendres volantes, c'est pour 10% d'activateur que les résistances sont les plus élevées. Le meilleur résultat étant celui correspondant au silicate de sodium comme activateur. Avec un dosage plus important (15%), la résistance décroît lorsqu'on utilise du silicate de sodium, tout seul ou mélangé avec du NaOH.

Globalement, pour l'ensemble des traitements (à base de CVG, de MKG et de LHFG), les valeurs de résistance les plus élevées sont obtenues pour un dosage à 10% de précurseurs et avec 5% de solution de NaOH. C'est donc pour cette configuration de traitement qu'une étude approfondie est proposée pour la suite. Notons que la réglementation en vigueur (Articles R. 4412-1 à R. 4412-

57 du Code du travail). La circulaire du 13 mai 1987 modifiant la circulaire du ministère du Travail du 19 juillet 1982, autorise l'utilisation du NaOH à des proportions qui ne dépassent les valeurs limites fixant les seuils de dangerosité (5% à 6% autorisée).

Pour la synthèse des géopolymères, il est également possible d'utiliser de l'hydroxyde de potassium (KOH) mais notre choix s'est porté sur l'hydroxyde de sodium (NaOH) car il est beaucoup plus utilisé [79]. L'auteur a utilisé l'activation alcaline des cendres volantes pour fabriquer des géopolymères à base de NaOH et KOH. Il indique que l'ajout d'une solution de silicate de sodium peut accélérer le processus de dissolution. L'auteur estime que la propriété mécanique du géopolymère a été affectée par l'activateur utilisé car NaOH présente une meilleure résistance à la compression par rapport au KOH. De plus, l'auteur observe que la résistance à la compression la plus élevée a été obtenue en utilisant la solution de NaOH seule sans ajout de silicate. De plus, la synthèse utilisant l'hydroxyde de potassium (KOH) peut provoquer des problèmes d'efflorescence qui peut stopper le processus en raison du durcissement rapide améliorant quand même la résistance à la compression simple.

3.3. Influence des rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pour les formulations

Les ratios des différentes formulations (Tableau 13) utilisées sont résumés dans le (Tableau 12) ci-dessous :

Tableau 12: Ratios des différentes formulations

Formulations	Rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
CVG	1,68
MKG	2,13
LHFG	1,73
Argile+NaOH	2,14

Nous avons constaté que les éprouvettes traités avec la formulation MKG dont le rapport est de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,13$ ont donné les meilleurs résultats au test d'écrasement avec la résistance à la compression la plus élevée. Le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a un effet sur le développement de la résistance et la formation de la phase de gel des matériaux alcali-activés et des géopolymères. Le développement de la microstructure a été examiné au MEB pour étudier la morphologie des

matériaux avant et après traitement. Dans notre cas nous avons détecté la présence d'une phase de gel qui est clairement visible avec le traitement MKG. Nous supposons que cela peut être un gel de type NASH en raison de la présence de NaOH et des précurseurs aluminosilicates. Il a été mentionné dans la littérature [111] que pour les matériaux alcali-activés et les géopolymères, le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a un effet sur leur comportement microstructural. De nombreuses études [110], [112], [113] montrent que le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ influence les propriétés mécaniques des matériaux alcali-activés.

Selon [76], [77], les formulations réalisées en laboratoire avec des rapports molaires $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ variant pour l'essentiel entre 1,60 et 2,25 peuvent être utilisées dans le but de réduire la nocivité des produits chimiques utilisés. C'est-à-dire limiter l'utilisation des produits chimiques car plus la quantité est élevée, plus le risque de brûlure et d'irritation est élevée.

Des modifications de ce rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ peuvent altérer le processus d'alcali-activation et de géopolymérisation selon (De silva et al., 2007) par diminution de la résistance car de plus petits rapports donnent des valeurs de résistances plus faibles. L'auteur ajoute aussi que plus ce rapport augmente, plus le temps de prise devient plus long. Mais les vitesses de réaction sont très différentes car cela dépend de la disponibilité et de l'abondance des silices et des alumines dans le matériau.

En cas d'abondance, la réactivité devient plus grande et le processus de dissolution des espèces aluminosilicates et de polycondensation se produit simultanément. Le réseau géopolymère est formé dans le court terme par polycondensation du matériau. Selon [5], ce processus est accompagné d'une faible augmentation de la température contrairement à l'hydratation des ciments qui peut être accompagnée par une réaction exothermique significative pendant le processus.

3.4. Caractérisations physicochimiques et minéralogiques

3.4.1. Analyse par diffraction des rayons X

La (Figure 50) montrent les diffractogrammes pour l'argile non traitée et l'argile traitée avec différentes formulations pour une durée de cure de 24 heures, 7 jours et 28 jours respectivement (a, b, c).

Les formulations retenues sont récapitulées dans le tableau 13.

Tableau 13: Récapitulatif des formulations retenues

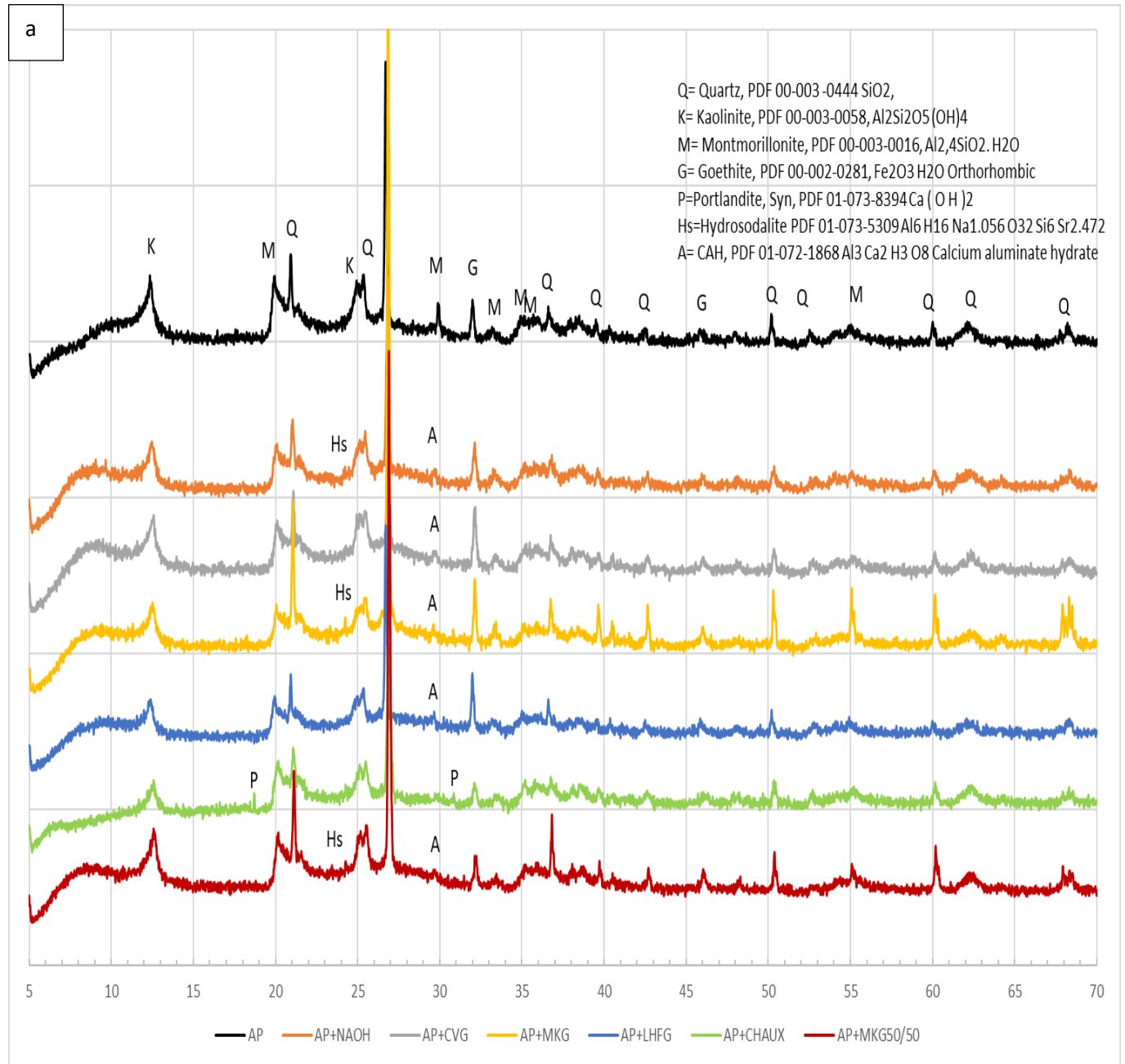
Formulations	Précurseurs	Activateurs
MKG	10%MK	5% NaOH
CVG	10% CV	
LHFG	10% LHF	
MKG50/50	10% MK	5% (NaOH+ SS)

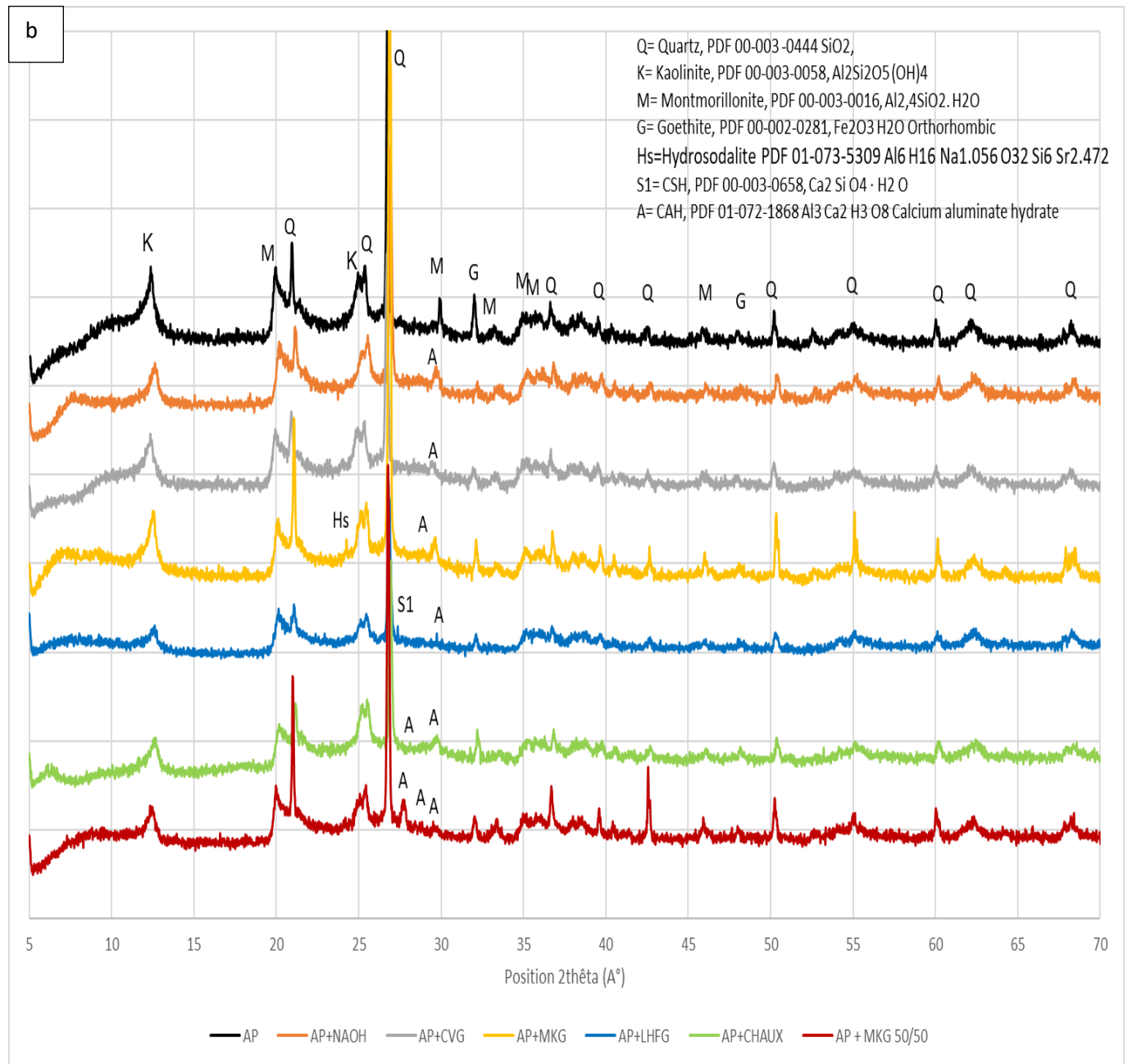
L'élément le plus prépondérant représenté par le pic le plus intense dans le diagramme de diffraction correspond au quartz hexagonal (Q= SiO_2). Nous avons noté la présence de montmorillonite ($\text{M} = (\text{Mg,Al})_2\text{-SiO}_4 \cdot 0_{10} \text{ 8H}_2\text{O}$) et celle de traces de kaolinite ($\text{K} = \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{OH}_4$) pour l'argile non traitée.

Nous avons également noté la présence de l'oxyde de fer sous forme de goethite ($\text{G} = \text{FeO}(\text{OH})$) et la présence de quelques pics de l'anorthite ($\text{A} = \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$).

Les pics correspondant au quartz indiquent des phases qui ne participent pas au processus de géopolymérisation mais leur intensité peut diminuer suite à l'effet de dilution (dissolution). Selon [87], aucune nouvelle phase cristalline ne s'est formée pendant la stabilisation du matériau. L'auteur a travaillé sur un géopolymère synthétisé par activation alcaline du métakaolin pour stabiliser un sol argileux riche en sulfate de calcium. Il attribue l'amélioration des propriétés mécaniques des sols stabilisés par MKG à l'effet de liaison des gels de géopolymère amorphes synthétisés. En effet, l'auteur explique que le quartz est presque non réactif alors que l'intensité

des pics peut diminuer du fait de l'effet de la dissolution. Cela signifie que l'intensité du quartz reste presque la même car il s'agit d'un minéral inerte, observation confirmée par [114].





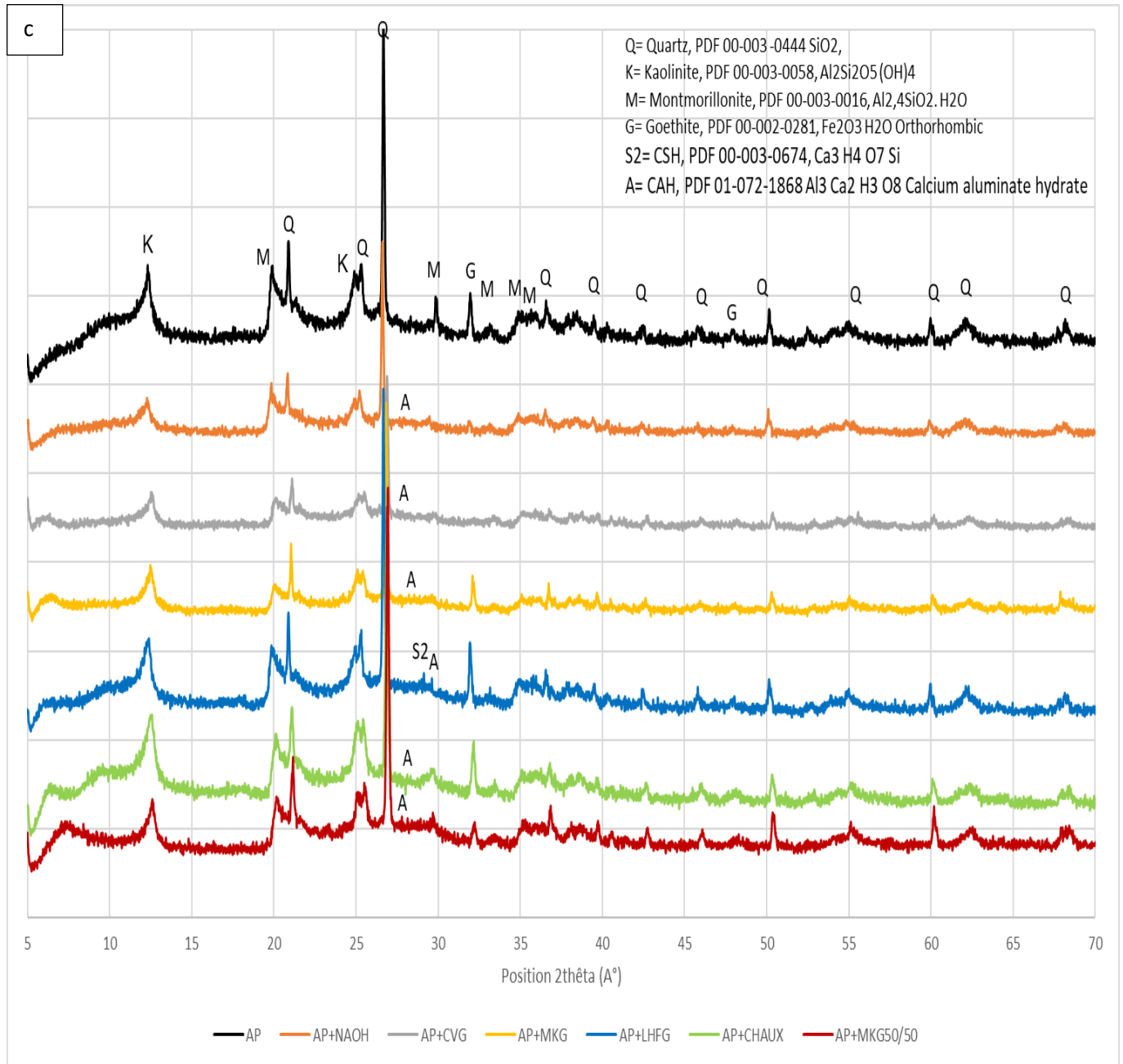


Figure 50: Diagrammes de diffraction aux rayons X des argiles non traitées et traitées a) 24h de cure b) 7 jours de cure c) 28 jours de cure

Les diffractogrammes des matériaux traités après 24 heures de cure (Figure 50.a) montrent quelques changements sur les pics enregistrés.

- Traitement à la chaux

Concernant le traitement conventionnel à la chaux (3%), il a été observé l'apparition de nouveaux pics correspondant à la portlandite P=Portlandite, Syn, PDF 01-073-8394 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à deux angles différents respectivement à $18,9^\circ\text{A}$ et $30,8^\circ\text{A}$. L'apparition de ces pics est le résultat de la cristallisation de la chaux qui va provoquer la floculation des particules et des réactions d'hydratation qui se produisent à court et à moyen terme. En effet, les réactions de floculation se produisent immédiatement dans les heures qui suivent la mise en contact du sol et de la chaux. La portlandite est le résultat de la réaction d'hydratation de la chaux vive en contact avec le sol humide selon l'Équation 3:

La dissolution de la portlandite provoque une réaction qui entraîne la libération des ions Ca^{2+} selon l'Équation 4, et des hydroxydes en solution (OH^-) en solution. Ces ions Ca^{2+} vont s'associer sur les sites échangeables des argiles pour provoquer une amélioration de la texture des argiles par échange cationique. Les particules s'agrègent ensuite par effet de floculation et provoquent une augmentation de la résistance mécanique [7].

Cette portlandite va ensuite disparaître dans le long terme laissant place à la formation de nouveaux composés hydratés comme le CAH et le CSH dans le temps. La réaction pouzzolanique se produit donc à long terme. Malgré que certains auteurs [7], [28] ont mentionné que la réaction pouzzolanique peut se produire dans les 24 heures qui suivent la réaction d'hydratation, dans notre cas, nous n'avons pas eu l'apparition de pics correspondant à ces composés hydratés dans les 24 heures. Par contre, les pics de portlandite ont disparu après 7 et 28 jours de cure laissant place à la formation de CAH (A= CAH, PDF 01-072-1868 $\text{Al}_3\text{Ca}_2\text{H}_3\text{O}_8$ Calcium aluminate hydrate) à différents angles respectivement à $28,3^\circ\text{A}$ et $29,5^\circ\text{A}$. Cela est dû au fait que la réaction pouzzolanique responsable des modifications structurales ne se produit pas immédiatement mais à long terme. Par contre, la réaction de floculation est rapide et se produit à court terme suite à l'introduction des ions Ca^{2+} dans la solution du sol par un processus d'échange cationique et

augmente capacité de charge des échantillons traités. Néanmoins la réaction chimique est enclenchée, ce qui permet d'observer un pic vers l'angle $2\theta=32^\circ$ correspondant au développement de CAH. Cette remarque a été mentionnée dans la littérature [28], [56].

Toujours concernant le traitement à la chaux, il a été constaté que le sol argileux traité contient aussi les mêmes pics que le sol non traité mais avec la présence des pics supplémentaires vers l'angle $2\theta=29,5^\circ$ qui correspond à la formation des gels C-S-H et C-A-H. Cette formation de gels peut être due à la réaction pouzzolanique à long terme comme indiqué dans les équations (*Équation 5* et *Équation 6*) :

De plus, cette réaction se produit sans consommer les pics de montmorillonite et de kaolinite. Ce qui explique le comportement au gonflement du sol traité à la chaux. Par ailleurs, le traitement à la chaux provoque une réaction de carbonatation indésirable pour le matériau traité car dans le temps, la chaux réagit avec le CO_2 de l'air ou du sol pour former du CaCO_3 comme le montre l'équation (*Équation 7*) [57].

La carbonatation est une réaction indésirable pour les sols. Cette réaction se produit lorsqu'une quantité excessive de chaux a été ajoutée et qui réagit avec du carbonate insoluble. Cette réaction provoque la dégradation du matériau après traitement car la carbonatation ne réagit pas avec les sols pouzzolaniques [61].

- Traitement par alcali-activation et géopolymérisation

Concernant le traitement non conventionnel par alcali-activation et géopolymérisation, la dissolution des espèces aluminosilicates provoque la diminution des intensités des pics. En effet, ce qui paraît comme une diminution de l'intensité des pics est expliqué par certains auteurs [5], [87] comme l'effet de la « dilution » des phases cristallisées dans le géopolymère synthétisé.

Concernant les sols traités aux laitiers (LHFG) et aux cendres volantes (CVG), on observe la disparition du pic de la montmorillonite (M) à l'angle $2\theta=29,91^\circ$ alors que l'intensité du pic correspondant à la goethite G à l'angle $2\theta=32,00^\circ$ a considérablement diminué. Nous avons également noté une diminution des intensités de certains pics et un élargissement d'autres pics

comme avec le M à 19,95°, K à 12,35°. Concernant le traitement à base de MKG, nous avons observé en plus de la formation du CAH (composé aluminat de calcium hydraté), la présence de nouvelles phases secondaires correspondant à des phases zéolitiques et d'hydroxysodalite (Hs=Hydrosodalite PDF 01-073-5309 Al₆ H₁₆ Na_{1.056} O₃₂ Si₆ Sr_{2.472}).

La présence du NaOH favorise la dissolution rapide des espèces engendrant la réaction d'alcali-activation ou de géopolymérisation, et améliorant ainsi les propriétés mécaniques du matériau traité. Les mêmes observations sont faites par [5], [69]. Lors de l'activation alcaline des sources aluminosilicates pauvres en calcium, en plus du NASH, d'autres phases peuvent être observées telles que les phases zéolitiques [92]. Cette modification de la structure du matériau traité est attribuée à la phase de production du gel NASH dans le cas du traitement à base de CVG et MKG.

Concernant le traitement de l'argile avec le NaOH seul, nous avons observé un élargissement du pic de montmorillonite ainsi que la diminution de leur intensité. Cela est dû à la dissolution des espèces aluminosilicates qui se produit instantanément et favorise la séparation des éléments. Ce processus consomme l'eau du système et le mélange atteint un équilibre en solution qui engendre la formation du gel géopolymère. Les particules s'organisent (réarrangement) et subissent des réorganisations constituant des éléments condensés afin d'être solidement liées et mécaniquement stables. Cette remarque a été également développée dans le mécanisme établi par [72].

Concernant le cas du traitement à base de LHFG, nous avons observé la disparition quasi-complète des pics de montmorillonite et la présence des phases correspondant aux CSH et CASH. Ces phases résultent de la présence de calcium qui s'associe au gel initial pour provoquer la formation de gels similaires aux gels formés par les matériaux cimentaires. Les mêmes observations ont été mentionnées dans la littérature [72]. Ces gels augmentent la cohésion des particules par effet de colle et lient les particules entre elles qui vont s'associer pour devenir plus grosses et plus stables avec une résistance à la compression améliorée. Ainsi, le matériau traité obtient une meilleure performance et améliore son aptitude au gonflement. C'est le résultat de la disparition des pics de la montmorillonite. La montmorillonite est responsable du gonflement

des argiles, ce qui fait qu'on l'évite souvent dans la construction. En effet, il a été mentionné dans la littérature [80] que la montmorillonite participe au processus de dissolution et qu'elle peut être consommée en présence des alcalis. C'est pourquoi, dans notre cas nous avons aussi observé la disparition des pics de montmorillonite.

Concernant le traitement au mélange MKG 50/50 (géopolymère à base de métakaolin activé avec un mélange de NaOH et silicate de soude à proportion égale de 50%), nous remarquons que la grande quantité de kaolinite (K) et de montmorillonite (M) n'a pas été consommée. Mais on observe néanmoins la présence des phases à l'angle $2\theta=24,2^\circ$ qui peuvent être assimilées à des phases zéolitiques et d'hydroxysodalite (Hs=Hydrosodalite PDF 01-073-5309 Al₆ H₁₆ Na₁.056 O₃₂ Si₆ Sr₂.472) avec des intensités très petites et donc difficile à confirmer. Cela indique que la réaction de géopolymérisation n'est pas terminée. Des observations similaires ont été trouvées dans la littérature [115]. Nous allons effectuer une observation au MEB pour confirmer ces hypothèses.

Par ailleurs, en analysant les diagrammes de diffraction après 28 jours de cure (Figure 50.c), on observe la disparition totale du pic de la montmorillonite (M) à l'angle $2\theta=29,91^\circ$ et de l'anorthite (A) pour les sols traités ainsi que la goethite G à l'angle $2\theta=32,00^\circ$ qui disparaît pour deux types de traitement : l'argile traitée avec NaOH seul et l'argile traitée au géopolymère CVG. Nous observons également une diminution des intensités ou élargissement de certains pics comme avec le M à $19,95^\circ$, K à $12,35^\circ$. Pour tous les traitements, nous avons observé la formation de nouvelles phases telles que les gels aluminosilicates de sodium hydratés (NASH) et, dans une certaine mesure (pour LHFG) et surtout en présence de calcium, les gels aluminosilicates de calcium hydratés (CASH) ou de silicate de calcium hydraté (CSH).

Nous avons également noté une diminution des intensités et/ou élargissement de certains pics comme le M à $19,95^\circ$ et le K à $12,35^\circ$. Ces deux éléments, la montmorillonite M et la kaolinite K, sont considérés comme responsables des mauvaises propriétés des sols qui leur attribuent leur caractère de retrait et de gonflement. Le même constat a été fait par [116].

Concernant les réactions d'activation alcaline, la géopolymérisation se produit rapidement et à court terme. La dissolution des précurseurs en présence de la solution alcaline conduit à la séparation des silicates, aluminates et oxydes de calcium et la réorganisation des composés conduit à la formation de nouvelles phases NASH, Zéolite, CSH, CAH et CASH (Chen et al.2018). D'une manière générale, les formations de gel N-A-S-H, C-S-H, C-A-H et C-S-A-H ont une structure amorphe [5], [117].

Les propriétés mécaniques et géotechniques des sols sont améliorées [30].

La libération des Si et des Al de l'argile et du précurseur, en même temps, et la présence de Na⁺ joue un rôle important dans l'équilibre des charges, en effet, le Na⁺ compense les charges négatives résultant des réactions de dissolution. Le réarrangement avec l'accumulation et la précipitation des ions permet généralement la formation de gel d'hydrate d'aluminosilicate de sodium (N-A-S-H) et de certaines zéolithes [31]. De plus, avec la présence de calcium (Ca) dans le mélange comme dans le cas des géopolymères à base de cendres volantes et de certaines argiles, la formation d'hydrates d'alumino-silicate de calcium C-A-S-H, C-S-H et C-A-H peut être observée.

Selon [72], l'ajout des géopolymères dans les sols provoque la dissolution des espèces en présence de la solution alcaline et la réorganisation des particules suivies d'une nouvelle phase de formation des gels. La dissolution de particules minérales est donnée par l'Équation 14 :



L'amélioration des propriétés mécaniques des sols stabilisés peut être attribuée à l'effet de liaison des gels géopolymères amorphes synthétisés qui vont coller les particules ensemble et procurer des performances plus élevées. La dissolution des précurseurs en présence de la solution alcaline conduit à la séparation des silicates, aluminates et oxydes de calcium et la réorganisation des composés CaO-SiO₂-Al₂O₃-H₂O conduit à la formation de nouvelles phases CSH, CAH et CASH [14], [118]. Des observations similaires ont été faites par d'autres auteurs chercheurs comme [119].

Concernant le traitement par géopolymère à base de cendres volantes (AP + CVG) et pour le traitement par activation alcaline (AP + NaOH), le pic d'Anorthite (A) à l'angle 2theta = 32,00 °

disparaît. La disparition de ce pic est attribuée à l'effet de dissolution qui a provoqué la séparation des espèces aluminosilicate et le réarrangement des particules a donc favorisé l'apparition de nouveaux pics correspondant à la formation de CAH.

L'amélioration des propriétés mécaniques des sols stabilisés notamment pour le traitement avec un géopolymère à base de métakaolin (AP + MKG) peut être attribuée à l'effet de liaison des gels de géopolymère amorphe synthétisés qui lient les particules entre elles. La formation de nouveaux composés tels que le CAH est le résultat de la polycondensation des espèces aluminosilicates et offre donc au matériau traité des performances mécaniques améliorées. Des observations du même type ont été faites par [113]. Concernant le traitement à base de MKG 50/50, la réaction de géopolymérisation n'est pas terminée. Néanmoins le processus de dissolution et de polycondensation a engendré la présence des phases identifiées comme des phases zéolitiques et d'hydroxysodalite. Cette observation sera confirmée par une observation au MEB. Des observations similaires ont été trouvées dans la littérature [115].

L'élargissement de certains pics ou la tendance à l'élargissement de certains pics correspondant à M à $19,9^\circ\text{A}$ et K à $12,3^\circ\text{A}$ par diminution de leur intensité montre que les géopolymères ont un avantage de pouvoir consommer les ces pics qui sont des minéraux responsables de la mauvaise propriété de l'argile. Les deux éléments M et K (en particulier M) sont considérés comme responsables des mauvaises propriétés des sols, leur attribuant un caractère de retrait et de gonflement. En effet, l'allure des réflexions caractéristiques de la montmorillonite, à $2\theta = 19,9^\circ$ et $29,9^\circ$ traduit un système pour lequel l'empilement des feuillets est désordonné [7]. Des observations similaires ont été également faites par d'autres chercheurs comme [116].

La différence entre le traitement à la chaux et le traitement aux géopolymères est que la chaux crée une réaction pouzzolanique à long terme alors que le géopolymère produit, à court terme, une polycondensation après dissolution et réarrangement des particules. L'avantage de la géopolymérisation réside dans le fait que la dissolution de l'argile provoque la disparition des pics de montmorillonite alors que cet effet n'est pas observé dans le cas d'un traitement à la chaux.

3.4.2. Analyse par spectrométrie infrarouge (FTIR)

Afin d'étudier les groupes minéraux fonctionnels, une spectroscopie infrarouge (FTIR) est réalisée pour tous les matériaux bruts ainsi que les matériaux traités aux différents géopolymères. Les résultats qui seront présentés concernent les échantillons qui ont subi un traitement à 7 jours de cure et ceux qui ont subi un traitement à 28 jours de cure. Les spectres ont été collectés en utilisant un accessoire ATR diamant à réflexion unique (Réflectance Totale Atténuée) de 4000 à 400 cm^{-1} à une résolution de 2 cm^{-1} et 32 balayages par spectre.

En complément, une analyse au MEB est effectuée pour observer la morphologie des matériaux après traitement. Le but est d'apporter un complément d'information sur les changements de phases de géopolymérisation, notamment des phases amorphes qui sont difficilement détectables par la diffraction des rayons X. C'est le cas des phases de zéolites ou d'autres phases comme l'hydroxysodalite, etc.

Les spectres infrarouges des matériaux bruts sont considérés comme témoins de référence et sont présentés sur la (Figure 51) ci-dessous.

Les principales bandes de transmittance correspondent à :

- des liaisons –OH situées vers 3200 à 3600 cm^{-1} ;
- des liaisons H-O-H des molécules d'eau vers 1638 cm^{-1} ;
- la vibration de déformation sur le plan Si-O-Al vers 471 à 579 cm^{-1} ;

la vibration de déformation sur le plan Si-O-Si vers 971 cm^{-1} La présence d'un pic à 3600 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} est attribuée à l'étirement et à la flexion de l'eau.

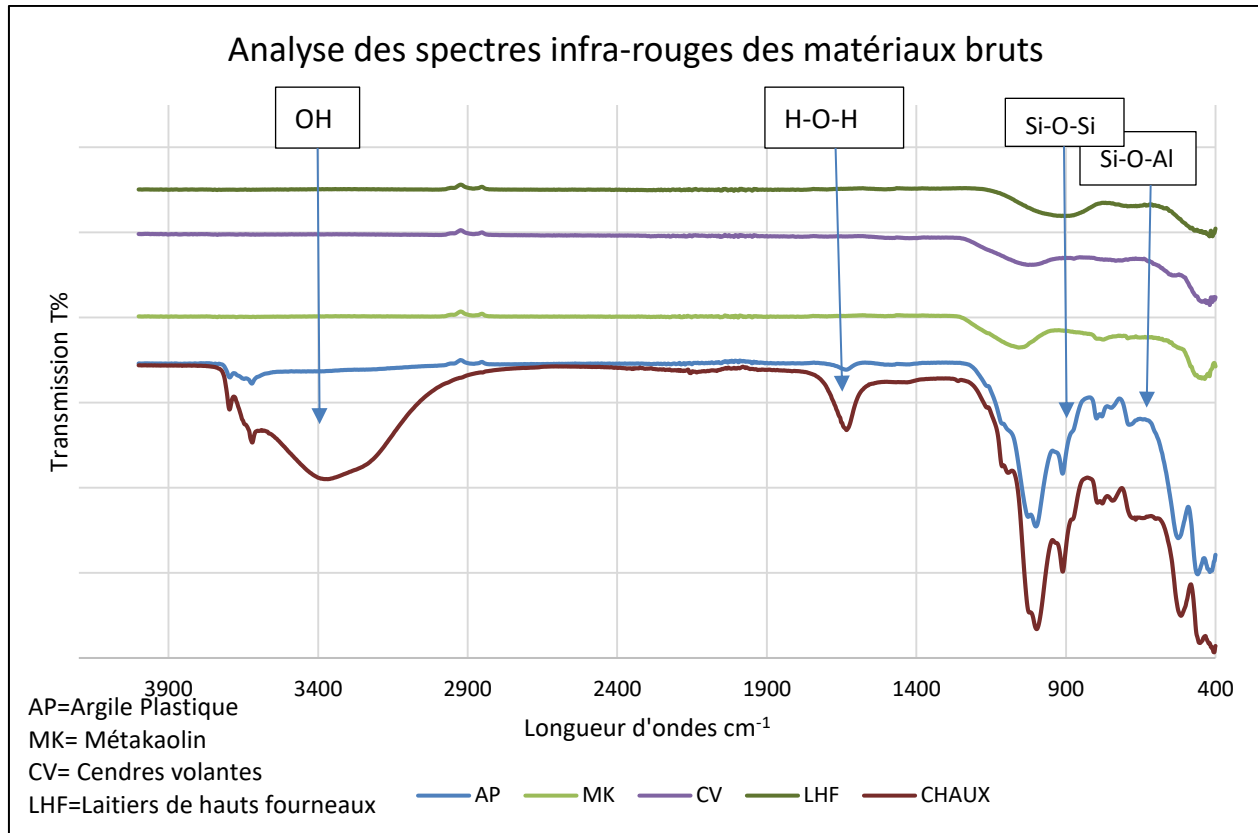


Figure 51: spectres infrarouges des matériaux bruts

Les bandes les plus intenses des spectres FTIR ont été observées entre 950 et 1080 cm⁻¹. Cette région est dominée par les bandes Si-O-M (M = Si ou Al tétraédriques) des phases précurseurs et des phases de produits aluminosilicates alcalins respectivement.

Dans notre cas, les spectres FTIR de l'analyse des sols traités pour un temps de cure de 7 jours sont présentés sur (Figure 52).

- Les bandes situées autour de 900 à 1011 cm⁻¹ traduisent des vibrations d'élongation asymétriques des liaisons Si-O-M avec M :(Si, Al ou Na) qui caractérisent la géopolymérisation.
- Les bandes 791 cm⁻¹ correspondent à la vibration de liaison Al-OH

La bande comprise entre 900 cm⁻¹ et 1011 cm⁻¹ correspond à la liaison Si-O-M où M peut être Si, Al ou Na, reflétant la vibration d'allongement caractéristique de la géopolymérisation comme on peut le voir sur la (Figure 52).

Les spectres de tous les échantillons traités par alcali-activation et géopolymérisation ont montré que la bande caractéristique entre 3600 cm^{-1} et 3400 cm^{-1} est attribuée à l'étirement des hydroxyles structuraux (OH). Des observations similaires mentionnées dans la littérature [120] confirment que les principales bandes de transmittance à des longueurs d'onde caractéristiques situées entre 3400 et 3600 cm^{-1} correspondent à des liaisons OH.

Les bandes localisées autour de 1638 cm^{-1} correspondent aux liaisons O-H des molécules d'eau. Les bandes de 791 cm^{-1} correspondent à la vibration de collage Al-OH.

Les bandes situées entre 471 et 579 cm^{-1} sont attribuées à la vibration de déformation sur le plan Si-O-Si et Si-O-Al comme confirmé dans plusieurs travaux [114], [121], [122].

Nous avons observé également la présence d'eau dans les échantillons traités vers la bande de 3400 cm^{-1} à 3600 cm^{-1} . L'augmentation de l'intensité maximale de transmittance peut être due à la réaction chimique produite après l'ajout de géopolymères et de l'eau pour atteindre l'optimum Proctor lors de la réparation des échantillons.

Nous avons enregistré un décalage du pic de l'ordre de 10 cm^{-1} vers 1090 cm^{-1} et de 900 vers 890 cm^{-1} pour les échantillons traités tandis que le pic lié à Si-O-Al est décalé à 904 cm^{-1} .

Concernant le traitement à la chaux, les différents pics correspondant à la présence des hydroxyles et des molécules d'eau ont disparu. Cette disparition est due la réactivité de la chaux qui consomme l'eau et qui dégage de la chaleur. La chaux a réagi pendant la cure pour sécher le matériau, d'où l'absence du pic correspondant aux molécules d'eau. De plus le comportement de la chaux est différent des matériaux alcali-activés car il ne présente pas de pic à double crête (observé vers la bande 907 cm^{-1}) caractéristique de l'effet de géopolymérisation [86], [93], [123].

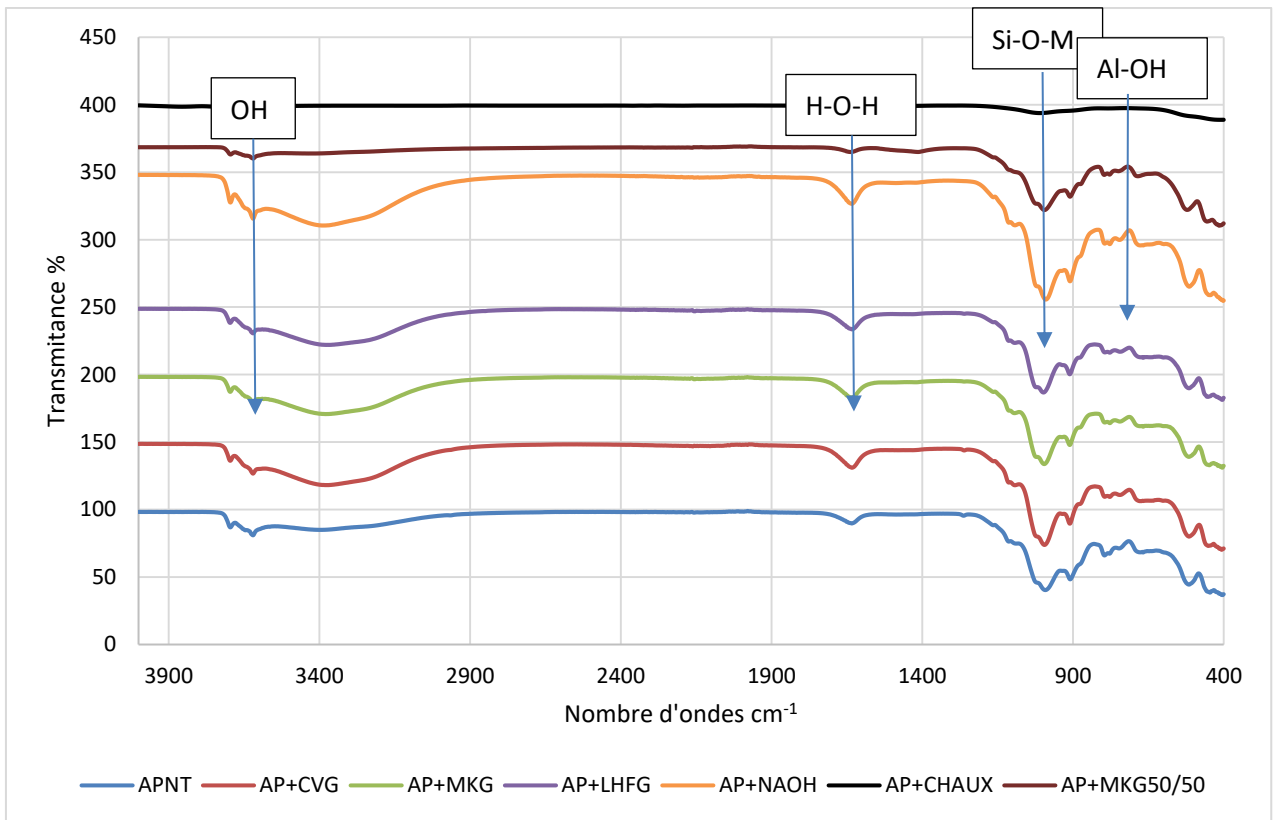


Figure 52: Spectres Infrarouge des échantillons traités à 7 jours de cure, 20°C, 50% humidité

Pour tous les traitements, les spectres obtenus montrent que la bande dominante est la vibration d'étirement Si-O-T dans la région de 970 à 1070 cm^{-1} . L'utilisation de Si-O-T (avec T=Si, Al ou Na) a été choisie ici pour les minéraux plutôt que Si-O-Si, car d'autres arrangements tels que Si-O-Al peuvent également être présents. La bande dominante dans les deux phases du produit d'aluminosilicate alcalin cristallin, hydrosodalite et hydroxycancrinite, est une vibration d'étirement asymétrique Si-O-Al dans la région de 980 à 1000 cm^{-1} [80].

Dans un géopolymère, il s'agit d'une vibration d'étirement asymétrique Si-O-T dont la position dépend du déplacement des éléments Si ou Al et de la formation du gel-géopolymère et du nombre d'atomes d'oxygène non pontant et l'étendue de l'activation [17], [67], [72].

Les spectres FTIR (Figure 53) montrent un changement de phase du sol lorsque celui-ci est traité aux géopolymères. Nous observons dans ce cas la présence d'une double crête autour de la bande 900 cm^{-1} , inexistante lors d'un traitement à la chaux. Les bandes étirées entre 900 cm^{-1} et 1200

cm^{-1} sont considérées comme des changements de phase c'est-à-dire remplacement de la bande Si-O-Si par la bande Si-O-Al. Ces changements de phase confirment la formation de gel-géopolymère qui peut avoir un effet d'amélioration sur le comportement des sols traités causés par l'ajout de précurseurs et de la solution activatrice alcaline comme l'augmentation de la résistance, la réduction du gonflement et l'amélioration des propriétés géotechniques.

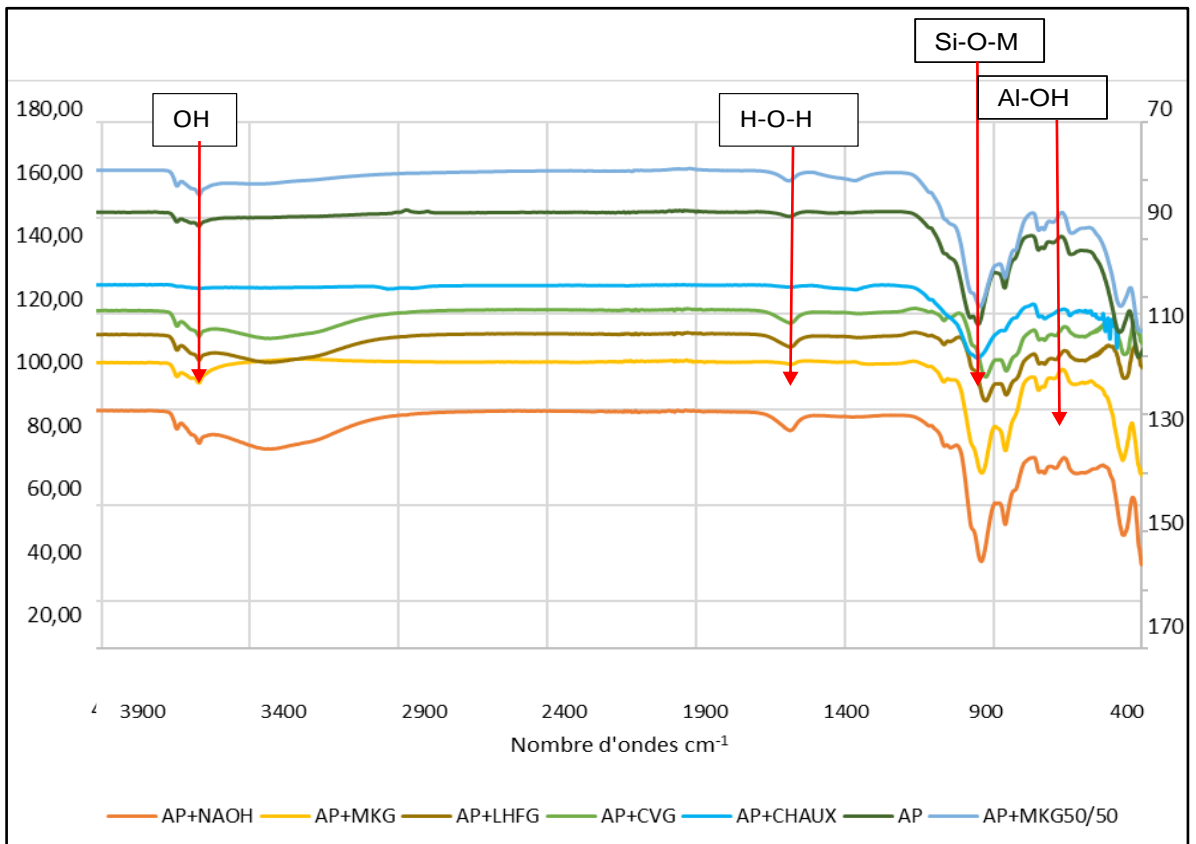


Figure 53: Spectres infrarouge des échantillons traités à 28 jours de cure

Concernant le traitement à la chaux, la bande autour de 900 cm^{-1} présente une seule crête qui correspond à phase pouzzolanique. Comme il a été mentionné lors de l'analyse par diffraction aux rayons X, la floculation des particules se produisant à court terme favorise la liaison chimique des particules et la réaction pouzzolanique qui se produit à long terme qui conduit à la formation de nouvelles phases comme le CSH et le CAH. Ces résultats concordent avec ceux de travaux antérieurs [28], [33], [56].

Des études précédentes [114] ont montré que la stabilisation chimique est capable de provoquer des changements dans les groupes minéraux fonctionnels. Dans notre cas par exemple, nous avons observé une réduction de l'intensité des pics du sol stabilisé, ce qui peut être attribué à la réaction de pouzzolanique. D'autres auteurs comme [98] ont montré que les bandes de sol non traité de l'ordre de 600 à 800 cm^{-1} et les sols traités avec un géopolymère présentent des vibrations similaires à celles d'un géopolymère pur. Ceci est révélateur d'une réaction d'étirement des silicates qui est caractéristique de la géopolymérisation.

Selon [72], les résultats de la stabilisation des sols traités sont attribués au processus de géopolymérisation. La modification de la structure des échantillons peut être attribuée au mécanisme de géopolymérisation suite à la formation des gels géopolymères qui peut être suivi dans le temps par analyse FTIR in situ

3.4.3. Analyse FTIR in situ

Une analyse in situ FTIR est également réalisée dans l'objectif de justifier la formation des gels lors des premiers stades du processus d'alcali-activation et de géopolymérisation. Les spectres in situ ont été suivis toutes les 10 minutes pendant les 13 premières heures. En effet, il s'agit de suivre l'évolution de la réaction pour confirmer que le mécanisme de géopolymérisation a eu lieu. L'objectif est donc de prouver les résultats de matériaux consolidés obtenus en mélangeant des matériaux allumino-silicates avec un sol argileux en présence de solution alcaline produisant la formation des gels qui caractérisent la géopolymérisation ou la présence des phases secondaires comme les zéolites et l'hydroxysodalite par exemple. Il a été rapporté par (Gharzouni, 2016) que les techniques spectroscopiques telles que la spectroscopie à Transformée de Fourier (FTIR) et ont apporté une contribution importante à la compréhension de la structure de ces solutions. Les études réalisées par spectroscopie FTIR in situ ont prouvé l'existence de corrélation entre les nombres d'onde et les pentes. Les différents nombres d'onde et les contributions attribuées relatives aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Si. L'auteur affirme qu'en général, ces bandes sont situées entre 800 et 1200 cm^{-1} . En effet, FTIR in situ permet de faire le suivi dans le temps des matériaux traités. Cependant, la formation des réseaux de type géopolymère est favorisée dans le cas d'une solution alcaline très réactive. L'auteur a observé que le principal

changement au cours du temps est la diminution de l'intensité des bandes OH et H-O-H et le déplacement de la bande Si-O-M vers des nombres d'onde plus petits, ce qui conduit à l'apparition d'une réaction de polycondensation. L'évolution de la position de la bande Si-O-M en fonction du temps est alors tracée, et la pente de la courbe est aussi calculée. Le décalage indique le remplacement de la bande Si-O-Si par des liaisons Si-O-Al pendant la géopolymérisation, et la valeur de pente donne des informations sur la cinétique de la réaction (Autef et al., 2013; Prud'homme, 2011).

Nous allons présenter ici tous les traitements par alcali-activation et géopolymérisation ainsi que le traitement à la chaux.

La Figure 54 ci-dessous présente le suivi infrarouge in situ de l'argile traitée à la chaux. Nous observons sur cette figure que le pic caractéristique correspondant aux vibrations et à la formation des géopolymères ne bouge pas. Néanmoins, on observe dès les premières 10 minutes que le pic correspondant à liaison H-O-H vers 1600 cm^{-1} disparaît suite à un assèchement dans le temps qui est matérialisé par un shift de 3 cm^{-1} . Nous avons considéré que ce shift est négligeable et qu'il peut être dû à une erreur d'incertitude. En revanche, cette première réaction d'assèchement dans les 10 premières minutes peut être attribué à la réaction de floculation ou à la réaction d'hydratation qui provoque une réaction exothermique avec apparition de la portlandite comme nous avons pu le voir grâce à l'analyse DRX. En réalité, la chaux ne se comporte pas de la même manière que les matériaux traités par alcali-activation ou par géopolymérisation puisque la réaction de la chaux provient de d'une réaction pouzzolanique alors les matériaux alcali-activés sont le résultat d'un processus de dissolution et de polycondensation suivi d'une réorganisation des particules qui vont ensuite se condenser pour former un matériau solide et stable.

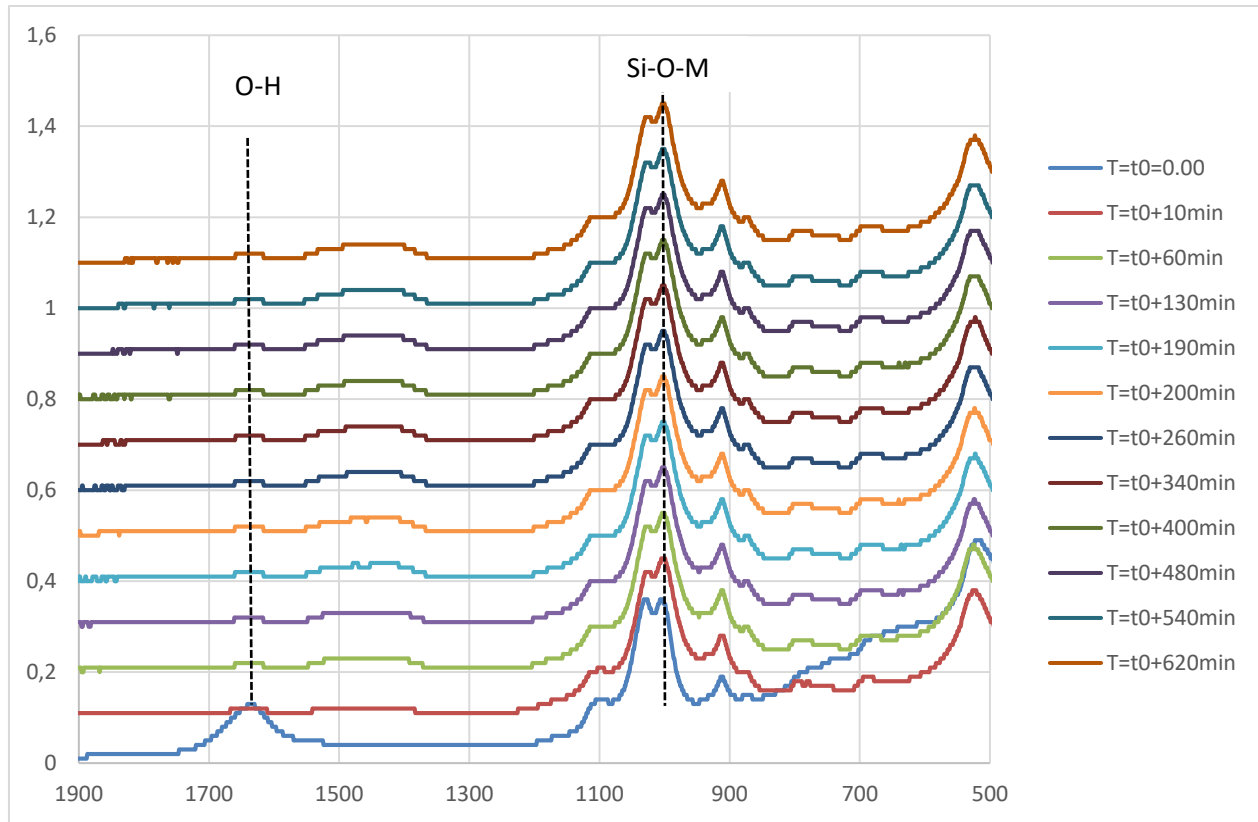


Figure 54 : Suivi infrarouge in situ des sols traités à la chaux

L'infrarouge in situ a été réalisé pour évaluer l'effet du traitement dans le temps avec les différentes formulations de géopolymères. Les résultats obtenus confirment la formation des gels NASH caractéristiques des matériaux alcali-activés dans les géopolymères et la disparition de la bande de liaisons –OH située vers 3200 à 3600 cm^{-1} . Les bandes localisées vers 1638 cm^{-1} correspondent aux liaisons H-O-H des molécules d'eau. On voit clairement un shift autour des bandes situées entre 900 à 1011 cm^{-1} traduisant des vibrations d'élongation asymétriques des liaisons Si-O-M avec M :(Si, Al ou Na) qui caractérisent la géopolymérisation. On observe un déplacement de la bande située à 791 cm^{-1} correspondant à la vibration de liaison Al-OH.

La modification de la structure des échantillons peut être attribuée au mécanisme de l'alcali-activation et de la géopolymérisation suite à la formation des gels géopolymères qui peut être suivie dans le temps par analyse FTIR in situ. Le but est de faire un suivi toutes les 10 minutes

pendant 780 minutes (13 heures) afin d'étudier l'évolution des liaisons entre éléments lors du processus de polycondensation

La Figure 55 montre les spectres de l'échantillon traité uniquement par NaOH avec un suivi infrarouge toutes les 10 minutes jusqu'à 620 minutes. On observe la croissance du pic correspondant à Si-O-M des spectres à 980 cm^{-1} . Comme précédemment utilisé dans les études portant sur les variables du temps [92], [124], la position de la bande Si-O-T dominante dans l'échantillon peut aider à comprendre les différentes phases formées lors de l'activation alcaline.

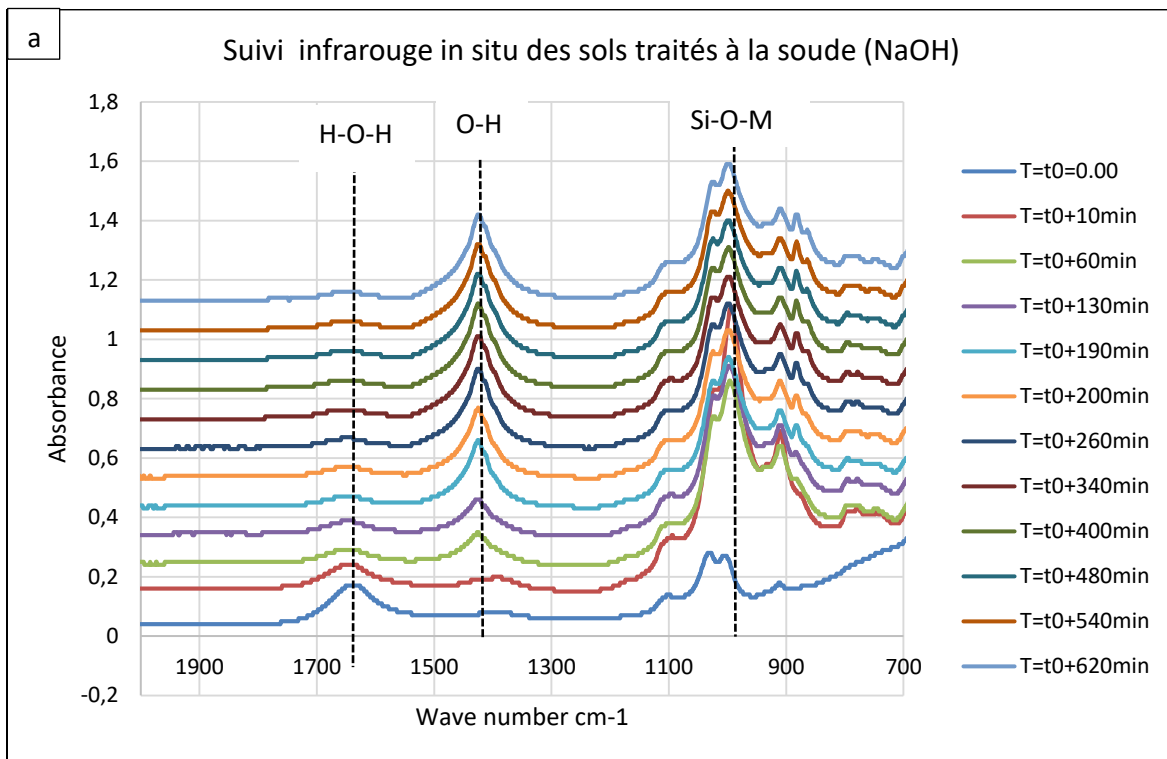


Figure 55: Suivi infrarouge in situ des sols traités aux géopolymères par activation alcaline (NaOH)

Concernant le traitement avec ajout de NaOH seul, nous avons observé un glissement de 1003 cm^{-1} à 990 cm^{-1} correspondant au Si qui est libéré progressivement en faveur de Al en raison de la réorganisation selon le mécanisme de géopolymérisation pour former Si-O-Al. Le décalage des liaisons Si-O-Al est estimé environ à 13 cm^{-1} . Ce décalage est attribué à la substitution des bandes Si-O-Si par des liaisons Si-O-Al qui peut être attribué à l'effet de géopolymérisation.

La Figure 56 ci-dessous montre le décalage de la position de la bande Si-O-T dans le temps. Il a été observé un décalage de la bande qui peut être attribué à l'étirement symétrique de Si-O-Si et Al-O-Si comme dans le cas de formation des géopolymères. Ces bandes caractérisent la réaction de géopolymérisation [90], [92], [120]. Ce résultat concorde aussi avec les résultats obtenus avec l'analyse DRX. Nous remarquons aussi que les bandes des groupes hydroxyles caractéristiques trouvées dans les gammes de $3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ et $1640\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$ diminuent en intensité avec le temps (figure 8).

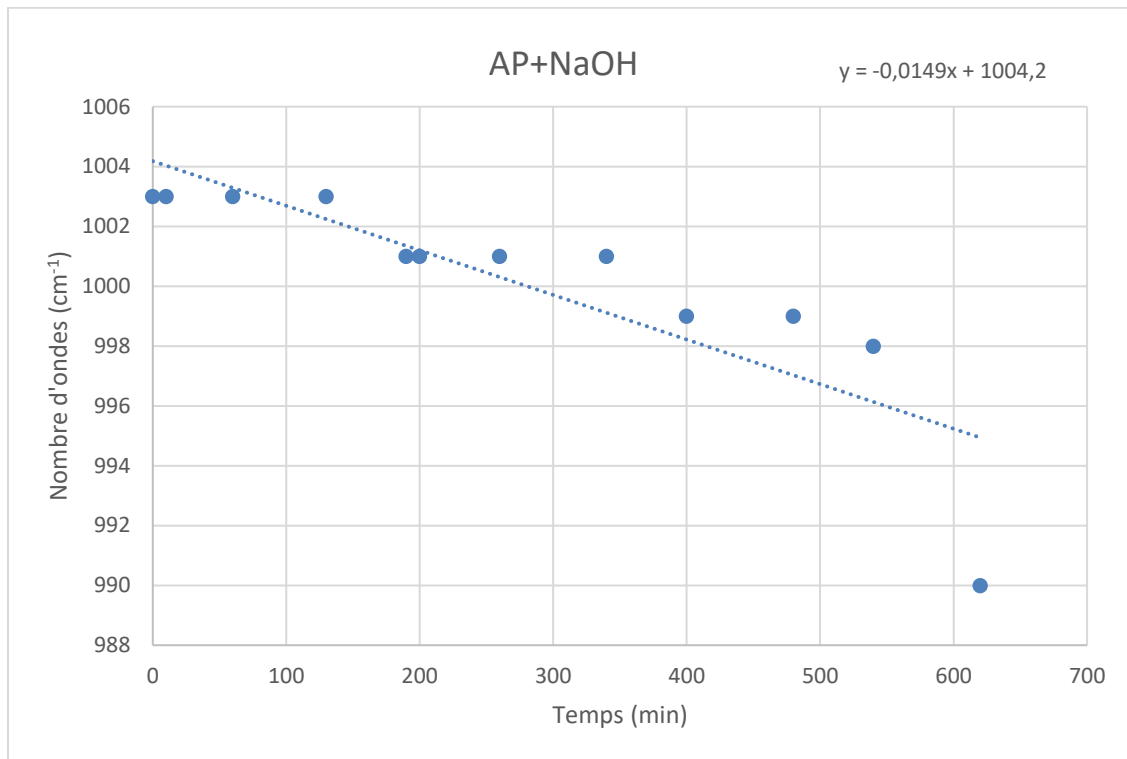


Figure 56: Décalage de la position de la bande Si-O-T en fonction du temps pour les sols traités au NaOH

La Figure 57 ci-dessous montre les spectres d'échantillons traités par un géopolymère à base de métakaolin. La même observation est faite ici en estimant le décalage des liaisons Si-O-Al (1008 cm^{-1}) substituées par des liaisons Si-O-Si (978 cm^{-1}). Le décalage de la bande shiftée est déterminée à 29 cm^{-1} . Ce qui peut être lié à la quantité de sources d'aluminosilicates provenant du métakaolin qui par dissolution se séparent et se réorganisent pour remplacer les Si par Al. La composition chimique du métakaolin obtenu par la FRX a montré que le métakaolin contient le plus d'aluminosilicates dont le ratio Si/Al est le plus grand parmi tous les autres précurseurs. Ce

qui peut expliquer une meilleure réactivité et par conséquent un grand décalage qui signifie que de nouvelles phases de types zéolites et géopolymères sont formées. Ce décalage est d'autant plus important que celui du traitement au NaOH, ce qui explique le développement des caractéristiques mécaniques qui ont donné la plus grande valeur avec le traitement au MKG. Cela est dû à l'apport par le métakaolin des aluminosilicates. Le décalage de la position de la bande Si-O-T, accompagné d'une diminution de l'intensité des groupes hydroxyles H-O-H observée à 1640-1560 cm^{-1} et des groupes Si-O-H à 3200 cm^{-1} , sont caractéristiques de la formation d'un réseau géopolymère [92].

Les larges bandes dans la région 1640 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'étirement et de déformation des groupes OH et H – O – H des molécules d'eau faiblement liées qui sont adsorbées sur la surface ou piégées dans les grandes cavités entre les anneaux des produits de gel géopolymères.

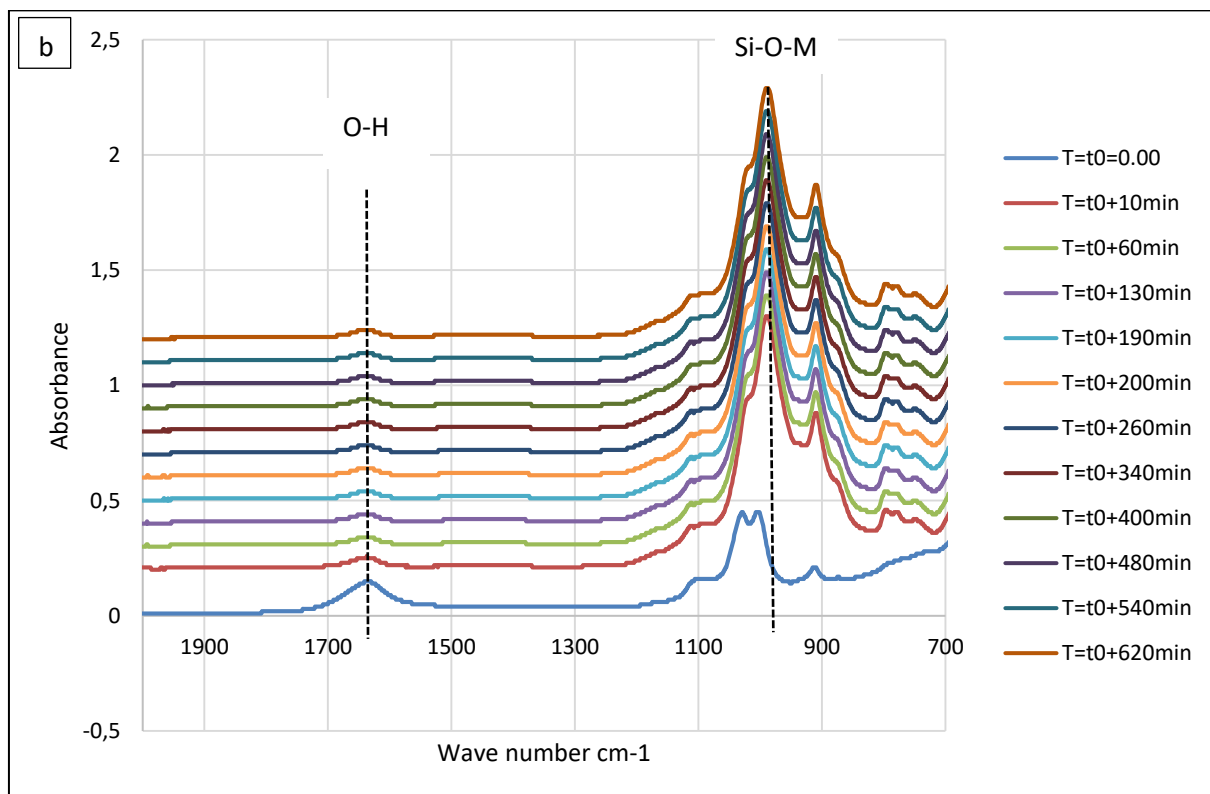


Figure 57: Suivi infrarouge in situ des sols traités aux géopolymères à base de Metakaolin

La Figure 58 ci-dessous montre le décalage de la bande shiftée au cours du temps pour le traitement au MKG. Le décalage de la bande shiftée est estimée à 29 cm^{-1} . Cela correspond à la présence de nouvelles formation de zéolites ou de gel NASH de géopolymères. La présence de gel NASH caractéristique de la géopolymérisation améliore la résistance à la compression du matériau traité. La réduction de ces bandes sur les spectres, accompagnée du déplacement de la bande Si-O-T vers des nombres d'ondes inférieurs, indique un degré croissant de polymérisation [120].

La Figure 59 montre les spectres du sol traité par un géopolymère à base de cendres volantes. Le décalage est estimé ici à 20 cm^{-1} de 1004 cm^{-1} à 984 cm^{-1} . Ce résultat provient de l'enrichissement des sources d'aluminosilicates dû à l'ajout de cendres volantes.

Par manque de travaux sur FTIR in situ réalisés sur les sols, nous nous sommes inspiré des travaux de recherche menée sur les géopolymères pour expliquer nos résultats puisque nous avons estimé que l'amélioration du comportement physiques et mécaniques du sol étudié est apporté par l'effet de géopolymérisation. Des auteurs comme [92], ont confirmé la formation de gel de géopolymères par le suivi infrarouge (FTIR in situ). Ils ont observé un large pic à 990 cm^{-1} qui est attribué à Si-O-M (M = Si ou Al) et la bande observée à 980 cm^{-1} a augmenté en intensité et s'est déplacée vers des nombres d'onde inférieurs. Cet écart est provoqué par une réduction de la force de liaison chimique, indiquant la substitution du Si-O-Si par des liaisons Si-O-Al qui peut impliquer la formation d'une structure de gel géopolymère N-A-S-H.

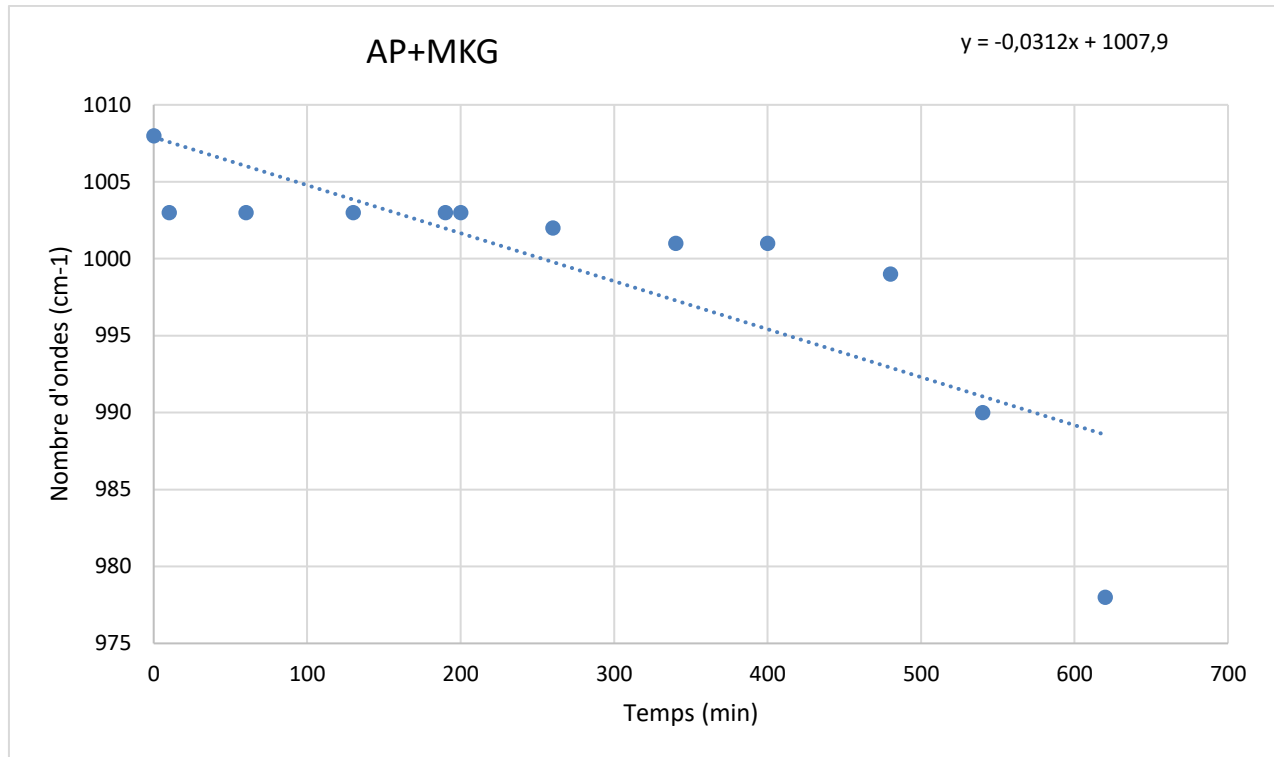


Figure 58: Décalage de la position de la bande Si-O-T en fonction du temps pour les sols traités au MKG

La Figure 60 ci-dessous montre le décalage de la bande shiftée au cours du temps pour le traitement aux CVG. Nous remarquons sur cette figure que la bande caractéristique à 1004 cm^{-1} se déplace vers des nombres d'ondes inférieurs, avec des valeurs de décalage différentes par rapport aux échantillons précédents traités avec d'autres précurseurs et avec une diminution de son intensité. Dans la littérature, d'autres auteurs [94] ont examiné les spectres ATR-FTIR in situ aux stades précoces de la formation de gels géopolymères à base de cendres volantes obtenues par activation alcaline. Les auteurs ont activé les cendres volantes avec une solution alcaline composée de silicate de sodium et d'hydroxyde de sodium et ont suivi la progression de la réaction. Les spectres FTIR des échantillons ont été collectés puis les auteurs ont noté que la bande principale du spectre FTIR à 1055 cm^{-1} était réduite en intensité au fil du temps et décalée vers des nombres d'ondes inférieurs. Ils expliquent que cette tendance par la formation d'une nouvelle phase de gel enrichie en Al grâce à l'ajout du précurseur.

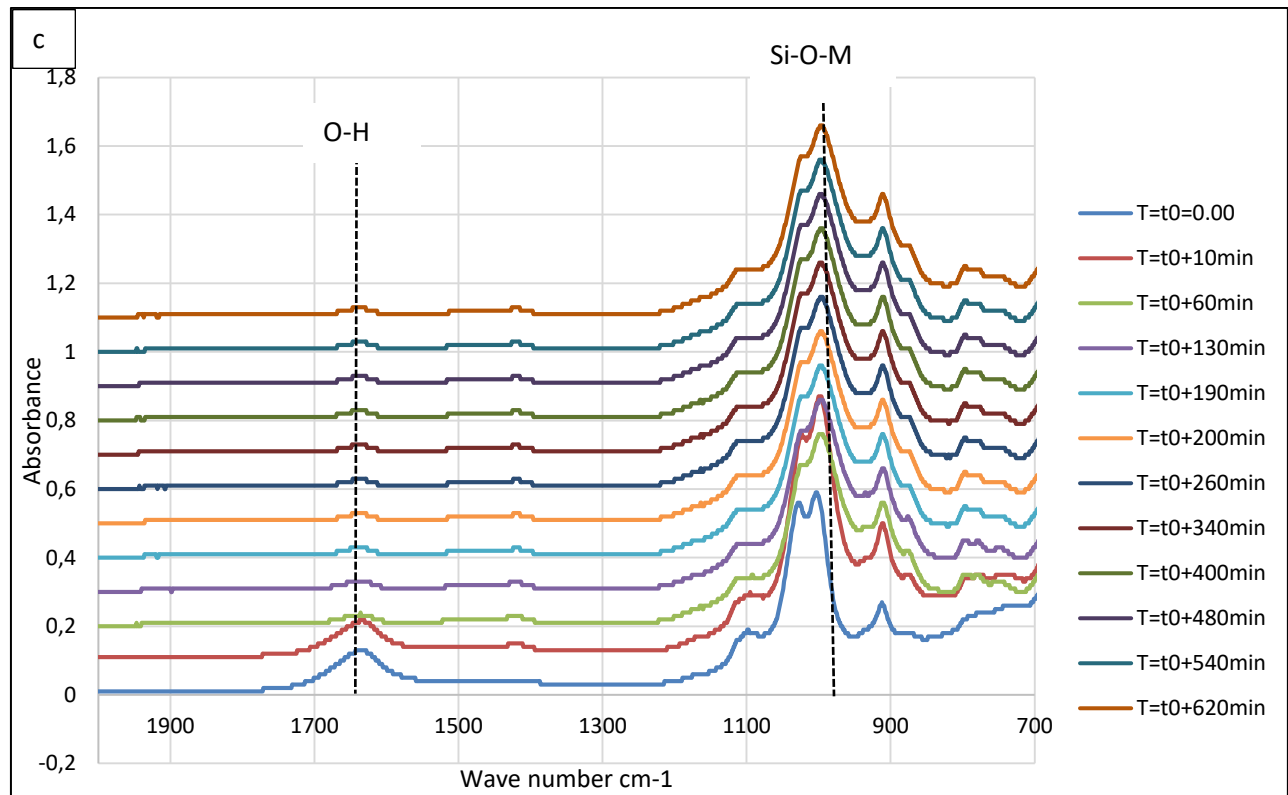


Figure 59: Suivi infrarouge in situ des sols traités au géopolymère à base de cendres volantes

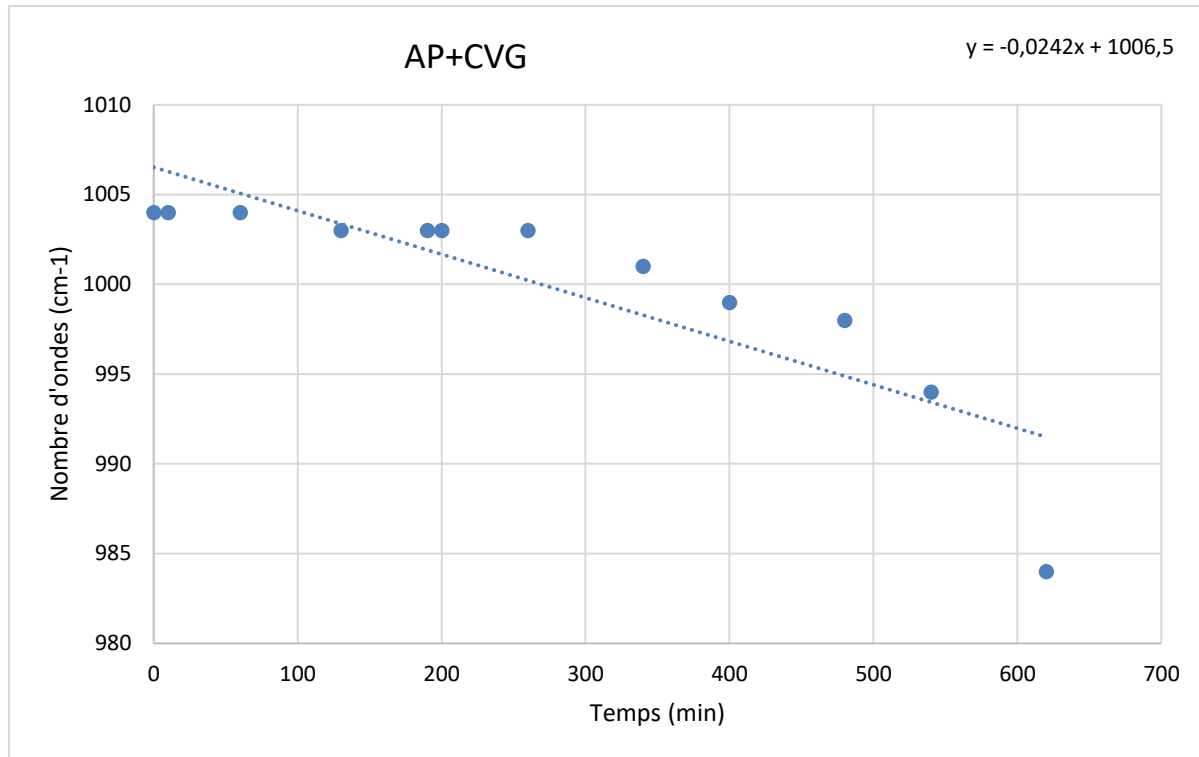


Figure 60: Décalage de la position de la bande Si-O-T en fonction du temps pour les sols traités au CVG

La Figure 61 montre les spectres du traitement à base de laitiers de hauts fourneaux LHFG. Il apparaît un changement dès les 10 premières minutes puis les spectres restent quasiment inchangés pendant le processus du suivi jusqu'à la fin de l'essai. En somme, l'introduction des laitiers de hauts fourneaux, riche en calcium conduit à l'apparition de nouvelles phases que l'on trouve souvent dans la pâte de ciment traditionnelle tels que le gel CSH (silicate de calcium hydraté) ou les aluminosilicates de calcium hydratés (CASH). Cependant, l'ajout de NaOH favorise la dissolution rapide des espèces aluminosilicates et la formation de gel NASH se combine avec celle des deux autres phases (CSH et CASH) pour donner un matériau compacte et solide. Ce comportement est dû au processus de polycondensation permettant de confirmer la formation de la géopolymérisation.

D'autre part, la diminution des bandes -OH et le décalage de la bande Si-O-M indiquent la dissolution des espèces en milieu alcalin et la réorganisation des espèces, suivies de la réaction

de polycondensation qui conduit à la formation d'un nouveau réseau types zéolitique ou géopolymères.

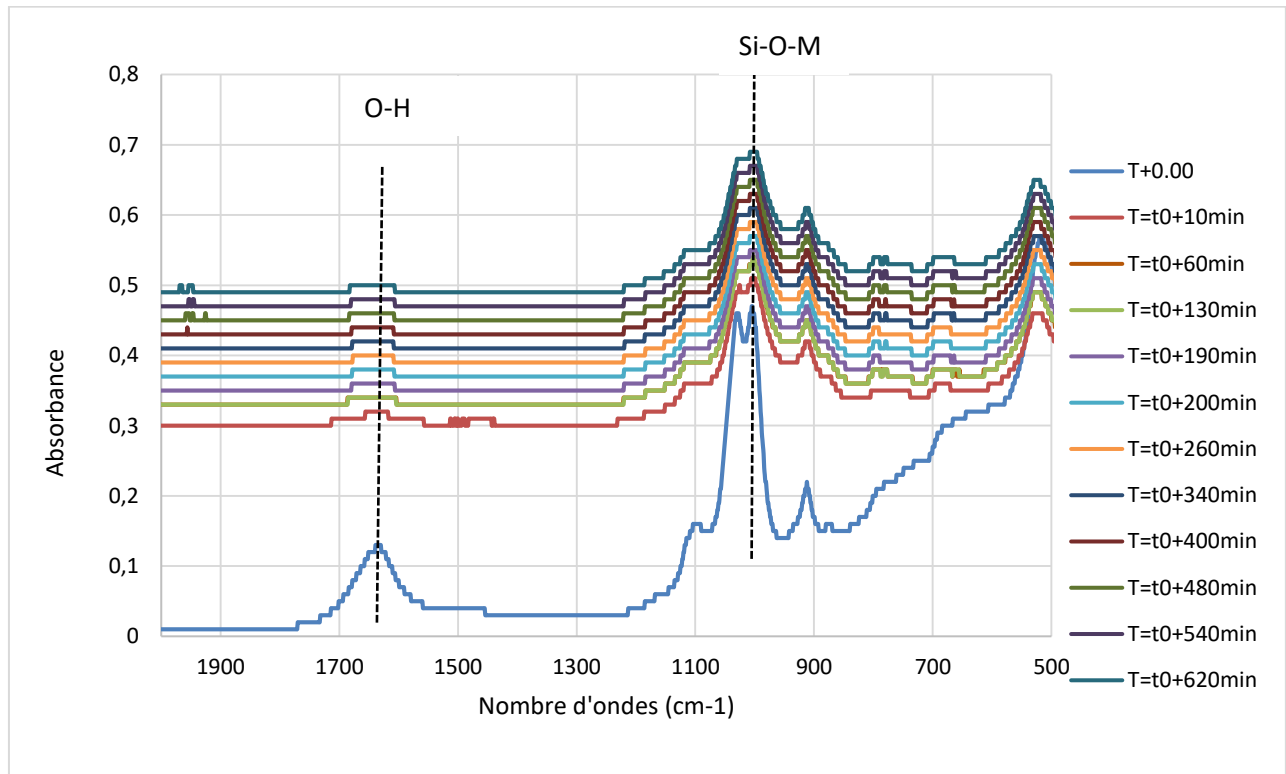


Figure 61: Suivi infrarouge in situ du sol traité géopolymère à base de LHF

La Figure 62 indique un décalage de 7 cm^{-1} sur la durée totale de l'analyse (780minutes). Pendant la phase de dissolution, la séparation des espèces aluminosilicates en présence de la solution alcaline a eu lieu mais la réorganisation des espèces a été accompagnée d'autres phases qui ont empêché la réaction de polycondensation, d'où une géopolymérisation incomplète. D'autres études [92], [104], [123] ont également confirmé que l'apport des matériaux riches en calcium engendre la formation de phases semblables à celles qu'on observe dans les matériaux cimentaires.

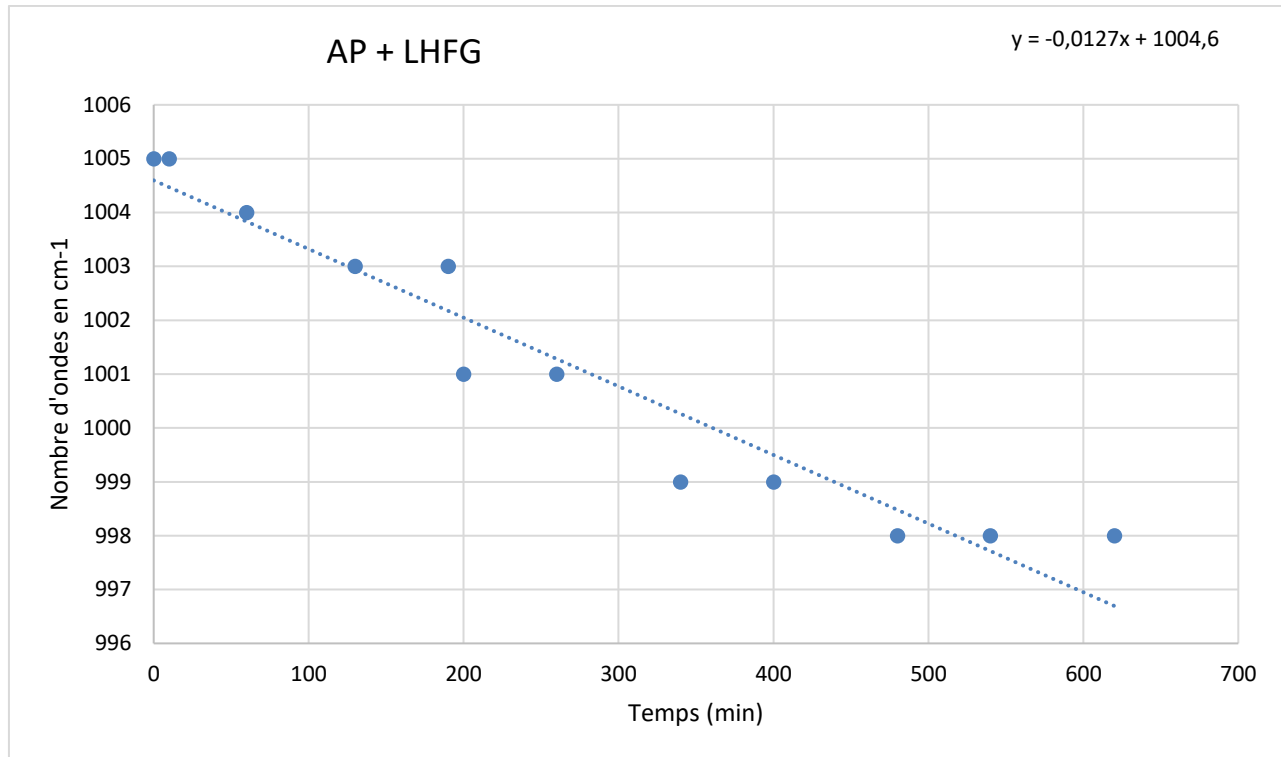


Figure 62: Décalage de la position de la bande Si-O-T en fonction du temps pour les sols traités au LHFG

La Figure 63 montre les spectres des matériaux traités au mélange de métakaolin avec une solution alcaline préparée par combinaison de silicate de sodium et d'hydroxyde de sodium en proportion égale d'où la notation MKG50/50.

Les matériaux formés par le procédé d'alcali-activation et la géopolymérisation combinant le mélange MKG 50/50 indiquent la présence d'un gel produit à partir de la dissolution des espèces aluminosilicates provenant de la réaction de polycondensation avec de l'hydroxyde alcalin. La combinaison avec le silicate alcalin forme également un gel NASH et qui implique une réaction chimique entre divers oxydes d'aluminosilicates et des silicates dans des conditions fortement alcalines, donnant lieu à des liaisons polymères Si-O-Al. Cette observation est attribuée au décalage de la bande shiftée est estimée à 19 cm^{-1} . Ce qui est proche du décalage observé pour le traitement à base de CVG. La dissolution des espèces aluminosilicates en milieu alcalin a été rapidement favorisé par l'apport de l'hydroxyde alcalin. L'ajout de silicate alcalin a accéléré le processus de dissolution, ce qui peut expliquer une meilleure réactivité et par conséquent la formation de nouvelles phases NASH de types zéolites et géopolymères.

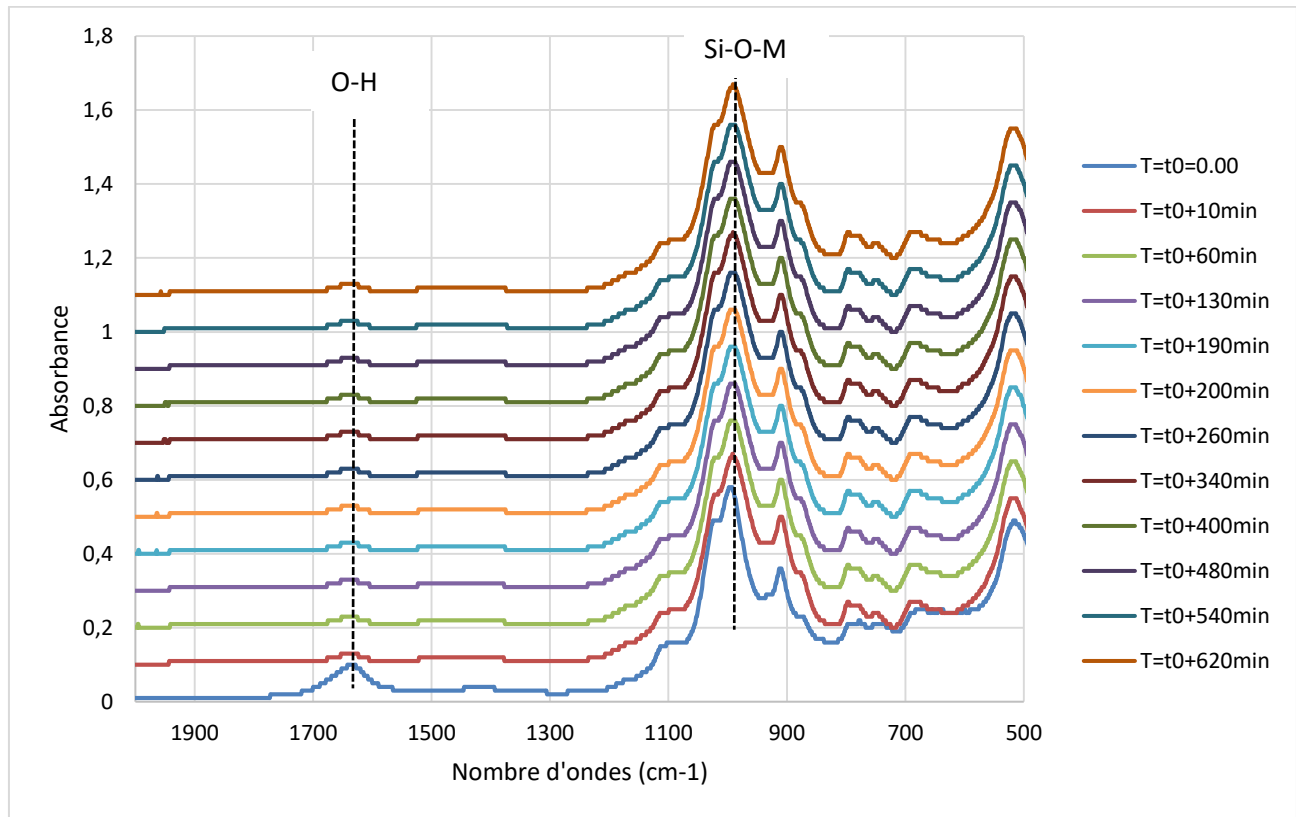


Figure 63: Suivi infrarouge du sol traité au géopolymère à base de MKG 50/50

La Figure 64 montre le décalage de la position de la bande Si-O-T en fonction du temps pour les sols traités au mélange MKG 50/50. Le décalage de la position de la bande Si-O-T, accompagné d'une diminution de l'intensité des groupes hydroxyles H-O-H observée à 1640-1560 cm^{-1} et des groupes Si-O-H à 3200 cm^{-1} sont caractéristiques de la formation des phases correspondant aux géopolymères.

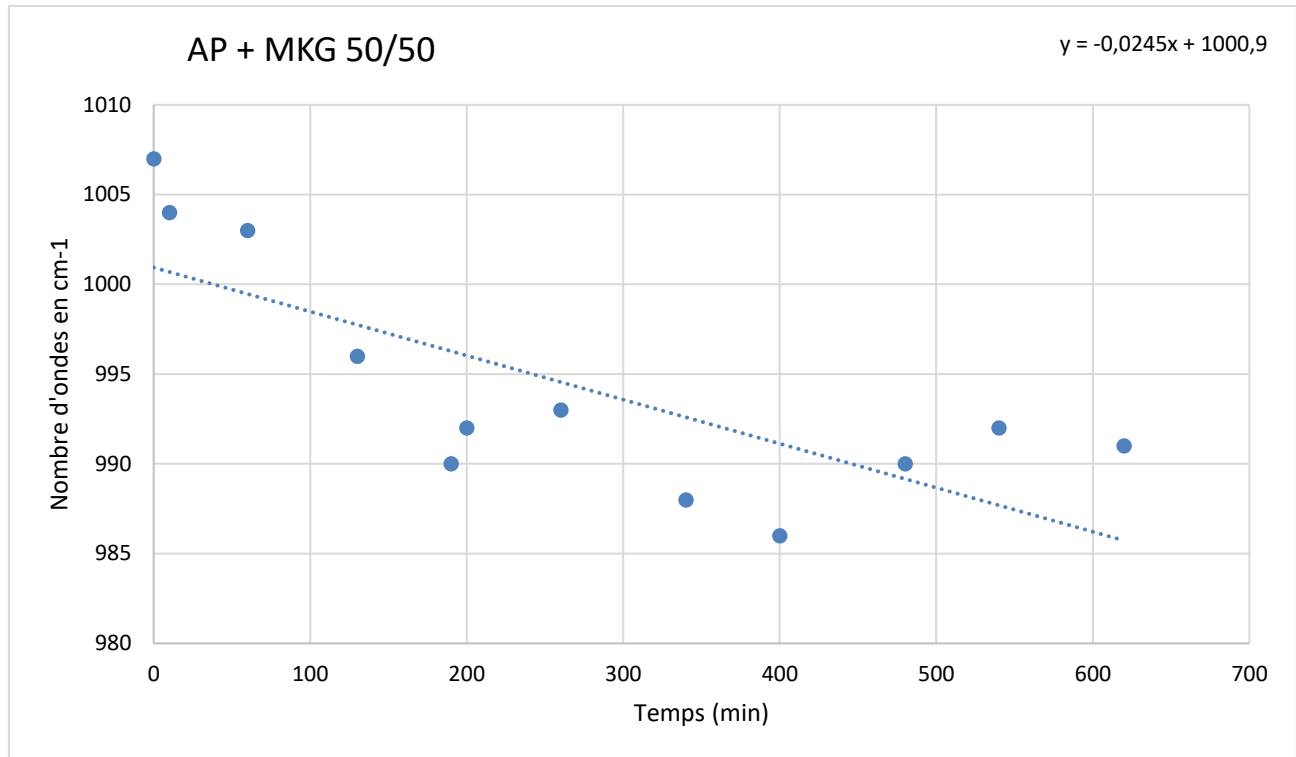


Figure 64: Décalage de la position de la bande Si-O-T en fonction du temps pour les sols traités au mélange MKG 50/50

En résumé, dans notre cas, nous soupçonnons que pendant la première étape de mélange de NaOH avec de l'argile seule, il se produit des changements par activation alcaline (faible décalage 13 cm^{-1}), ce qui correspond au début du processus de dissolution et géopolymérisation. Dans le cas du géopolymère à base de cendres volantes, nous avons enregistré un décalage de 20 cm^{-1} qui est lié à la réaction de géopolymérisation tandis que pour le géopolymère à base de métakaolin, nous avons enregistré un décalage de 29 cm^{-1} . Concernant le traitement aux LHFG, le décalage très faible même par rapport au traitement au NaOH et montre que le processus de géopolymérisation n'est pas complet et que la réaction de polycondensation n'a pas eu lieu. Par contre, une phase de formation de nouveaux composés a eu lieu telles que les phases CSH et CASH qui sont dues à la présence de calcium dans la composition des laitiers de hauts fourneaux. En effet, l'apport de Ca favorise la consolidation du matériau traité.

La substitution de SiO_2 provoque une différence dans la bande principale caractéristique de la géopolymérisation qui est décalée. Classiquement, la géopolymérisation totale peut être observée lorsque le décalage est d'environ 40 cm^{-1} comme l'annoncent certains auteurs [90], [95].

D'autre part, après 130 minutes, tous les spectres montrent la diminution de l'intensité de la bande d'OH à environ 1634 cm^{-1} qui est attribuée à la disparition de la molécule d'eau liée à sa consommation et à la sécheresse dans le temps. Le décalage élevé obtenu par le métakaolin provient de l'enrichissement en silices et alumines qui sont plus réactives en solution alcaline. La valeur du décalage est proche de la caractéristique de la géopolymérisation.

En conclusion, nous soupçonnons que le géopolymère à base de métakaolin pour le traitement des sols est assez proche de la géopolymérisation, mais dans le cas de l'argile traitée par NaOH, il ne s'agit que d'une activation alcaline (alcali-activation). Dans le cas d'un géopolymère à base de cendres volantes, la valeur du décalage indique que dans l'interaction entre l'activation alcaline et la géopolymérisation, la géopolymérisation n'est pas encore terminée ou a été partiellement réactive pour créer la structure finale observée.

Les chercheurs comme [123] ont également utilisé le FTIR in situ pour étudier la formation de gel géopolymère. Ils ont constaté que les bandes à 1090 cm^{-1} correspondaient à l'étirement des liaisons Si-O-Si sur des particules de silice n'ayant pas réagi. Mais les auteurs ont également observé que de nouvelles bandes se développent à des liaisons de 950 cm^{-1} dans le réseau géopolymère qui correspondent aux vibrations d'étirement asymétriques de Si-O-M (M : Si ou Al en coordination tétraédrique).

La Figure 65 ci-dessous montre le décalage de la position de la bande Si-O-T en fonction de la pente pour tous les sols traités. En effet, nous avons évalué, pendant la durée du suivi infrarouge in situ, le décalage de la bande caractéristique de la géopolymérisation puis nous avons tracé la pente correspondant à la courbe de tendance obtenue les points de suivi toutes les 10 minutes. Nous nous sommes ensuite inspiré du graphique utilisé dans la littérature [92], [94], qui caractérise la formation des géopolymères en fonction de pente et de la bande shiftée. Nous avons trouvé que la géopolymérisation s'est formée pour le cas du traitement au MKG et CVG. Par contre pour le

traitement au LHFG, nous avons observé la formation des CSH et CAH mais la pente et la bande shifté ne permet pas de confirmer la géopolymérisation.

Concernant le traitement au MKG, le décalage de position en fonction de la pente présente la plus grande valeur qui correspond à 29 cm^{-1} avec une pente $0,03 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$ et qui se situe dans le quadrant en haut à droite correspondant à une géopolymérisation complète.

Concernant le traitement au CVG, nous avons placé le point avec le coupe de coordonnée (le décalage et la pente). Le point correspondant à un shift de 20 cm^{-1} et une pente de $0,02 \text{ cm}^{-1}$ se situe dans le quadrant en bas à droite qui correspond à la formation de phase gel-NASH. Le décalage et la pente observés peuvent être expliqués par la combinaison de la bande Si-O-M à partir des espèces dissoutes. La réaction de géopolymérisation implique par conséquent la rupture des liaisons - oxygène dans la solution alcaline. Ainsi, la réactivité des espèces siliceuses relâchées par les précurseurs contrôle la cinétique de substitution des Si-O-Si par des liaisons Si-O-Al et la réorganisation du réseau. Au vue des valeurs obtenues, on en conclut que le traitement au MKG est le plus réactif et correspond à une formation d'oligomères plus favorisée et plus rapide qui correspond à la formation des géopolymères. Les mêmes observations sont mentionnées dans la littérature [94].

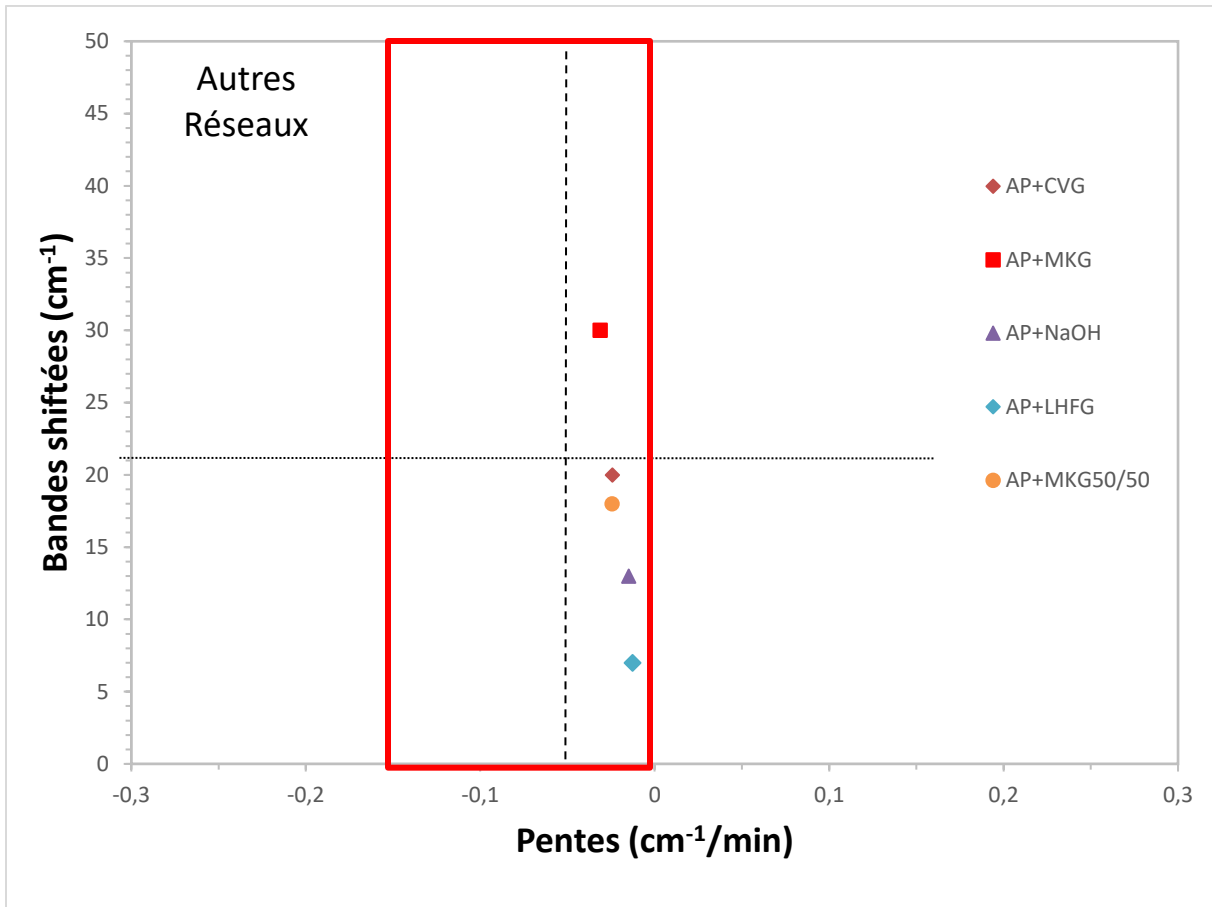


Figure 65: Décalage de la position de la bande Si-O-T en fonction de la pente pour les sols traités

Les résultats obtenus par FTIR in situ vont être accompagnés des analyses microscopiques à balayage électronique dans le but d'étudier la morphologie des échantillons traités et de confirmer la présence des gels à la surface des matériaux ayant subi un traitement. L'objectif est de mener des analyses combinées pour confirmer que le changement de comportement des matériaux traités est attribué à la géopolymérisation.

3.4.4. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

Les résultats de l'analyse du MEB/EDS permettent de faire une observation morphologique permettant de confirmer l'hypothèse de formation de nouvelles phases observées dans les matériaux, à savoir la matrice géopolymère et les particules des différents précurseurs de cendres volantes, du métakaolin qui sont dissouts ainsi que des laitiers de hauts fourneaux qui n'ont pas complètement participé à la géopolymérisation.

Concernant le traitement aux géopolymères à base de cendres volantes, les Figure 66 (a,b,c et d) montrent les images du MEB ainsi que les résultats de composition chimique (obtenus par EDS (spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie). On y observe les phases compactes sols densifiés (a) et des billes correspondant aux cendres volantes (b) puis des nouvelles phases correspondant à la géopolymérisation (c et d).

En effet, l'activation des cendres volantes par la solution alcaline d'hydroxyde de sodium a permis de synthétiser une nouvelle phase de géopolymérisation. Les échantillons ont été caractérisés après 28 jours de durcissement avec la MEB/EDS pour examiner les changements minéralogiques et microstructuraux. La microstructure des échantillons de sol est devenue plus homogène après traitement au CVG. Ceci est attribué aux gels géopolymères qui collent les particules de sol dans une matrice plus compacte (a), ce qui a entraîné une résistance à la compression plus élevées, comme indiqué précédemment sur la figure 9 (résistance à la compression).

La réaction de géopolymérisation peut également favoriser le glissement des particules entre elles et conduit au changement de la texture et de la morphologie. D'autre part, les particules de cendres volantes encerclées (b) n'ont pas participé totalement au processus de géopolymérisation mais elles ont réagi avec le mélange (apport de Si et Al du précurseur aluminosilicate) pour produire des effets d'amélioration de l'aptitude au gonflement plus important que les autres traitements comme indiqué sur la Figure 78 (Courbe de gonflement). On peut dire que c'est l'alcali-activation des cendres volantes qui a conduit aux changements morphologiques importants (apport du Na dû à l'ajout de NaOH) ayant amélioré les propriétés géotechniques du sol traité. Les mêmes observations ont été mentionnées par [16]. Selon [86] la microstructure des cendres volantes se compose d'une série de particules vitreuses sphériques de différentes tailles, mais avec une texture lisse régulière. Ces particules sphériques peuvent contenir d'autres particules de plus petite taille à l'intérieur. La réaction de géopolymérisation ou d'alcali-activation des cendres volantes fait apparaître les particules discrètes étroitement liées avec une texture dense dans le matériau traité. Sur la base des spectres EDS (Figure 67), nous avons détectés des pics importants de Si, Al, Mg, et des pics mineurs de Na et Ca. Ce qui confirme

la présence de la phase aluminosilicate de calcium hydratés CASH et de la phase aluminosilicate de sodium hydraté NASH.

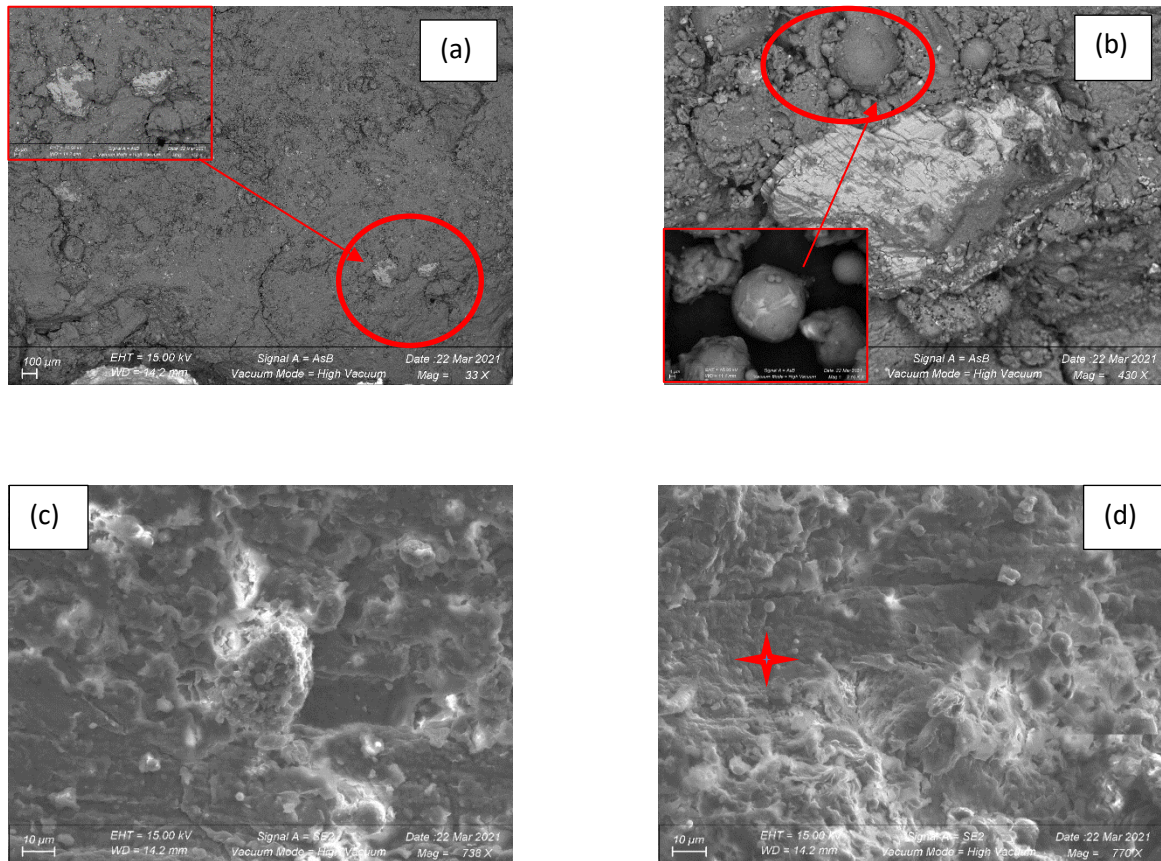


Figure 66: Imagerie MEB des différentes phases des échantillons traités au CVG

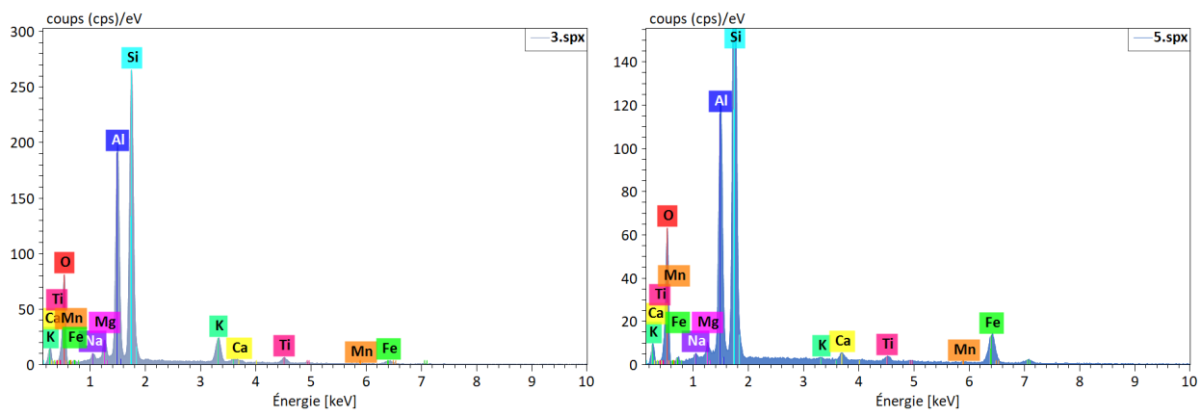


Figure 67: Résultats EDS composition chimique des échantillons traités au CVG

L'analyse EDS permet de confirmer la présence des éléments majeurs tels que le Si, Al et des éléments mineurs comme le Na, Ca, K, Mg. Ces éléments sont caractéristiques de formation des phases NASH ou CAH. Des observations similaires ont été faites par d'autres chercheurs [5], [86], [92]

Concernant le traitement aux géopolymères à base de métakaolin, l'observation microstructurale montre une morphologie dense et les propriétés mécaniques obtenues sont supérieures à celles des échantillons des autres traitements. Certaines morphologies caractéristiques des gels géopolymères sont également observées dans les échantillons traités au MKG. Les Figure 68 (a et b) montrent un matériau dense avec une structure compacte tandis que les Figure 68 (c et d) montrent une structure gélifiée caractéristique de la géopolymérisation. La présence de ces gels provoque la liaison des particules après la dissolution des espèces aluminates et silicates dans la solution alcaline puis la polycondensation. Les réactions de polycondensation et la formation des gels géopolymères peuvent accélérer le collage des grains dans un réseau vitreux. Ces phénomènes ont déjà été observés dans d'autres travaux [92]. L'observation MEB du sol traité au MKG (Figure 68 c et d) montre la présence de gel en surface. Cela peut être dû au fait que le métakaolin contient une quantité importante d'aluminosilicates, confirmée par la fluorescence aux rayons X. La polycondensation de ces éléments, après réorganisation dans la solution d'activation, entraîne le changement de comportement du matériau traité et améliore les caractéristiques mécaniques. La preuve est que le meilleur résultat est obtenu par le traitement au MKG qui a apporté la meilleure résistance mécanique.

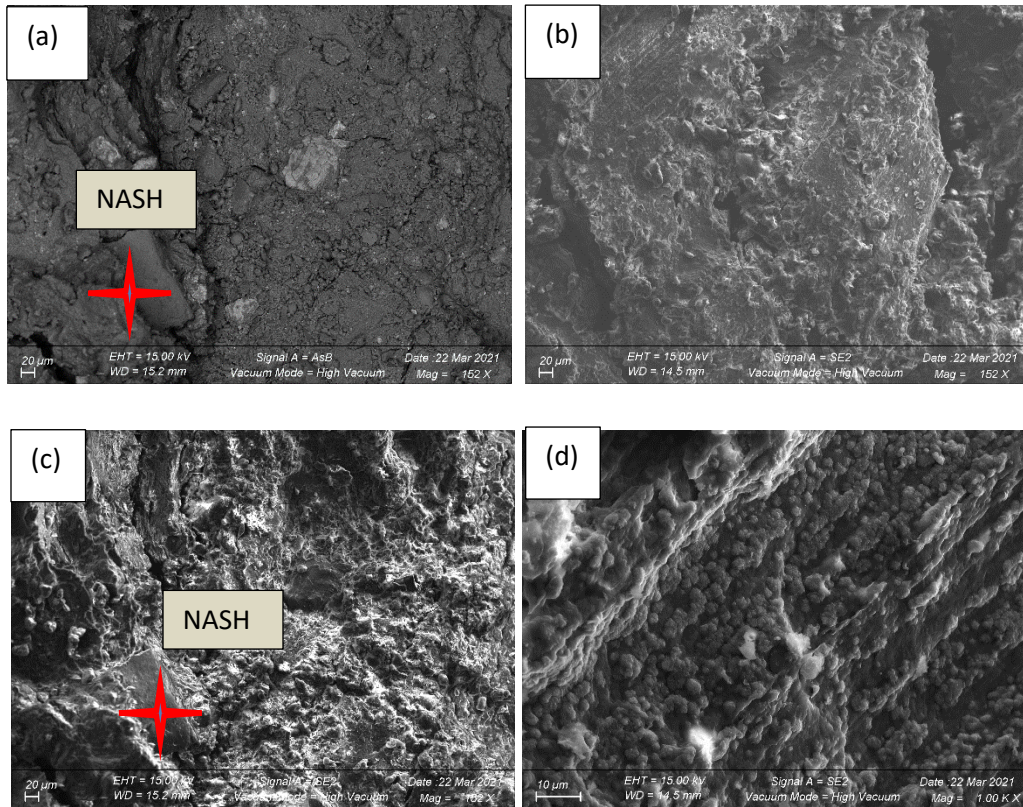


Figure 68: Imagerie MEB des échantillons traités au MKG (photographies a,b,c et d montrant la présence du NASH)

De plus l'analyse EDS (Figure 69) montre la présence d'un pic important en Ca et des pics moyens de Si et Al puis un pic mineur de Na. Ce qui permet de confirmer la présence du gel aluminosilicate de calcium hydraté CASH et un gel mineur NASH.

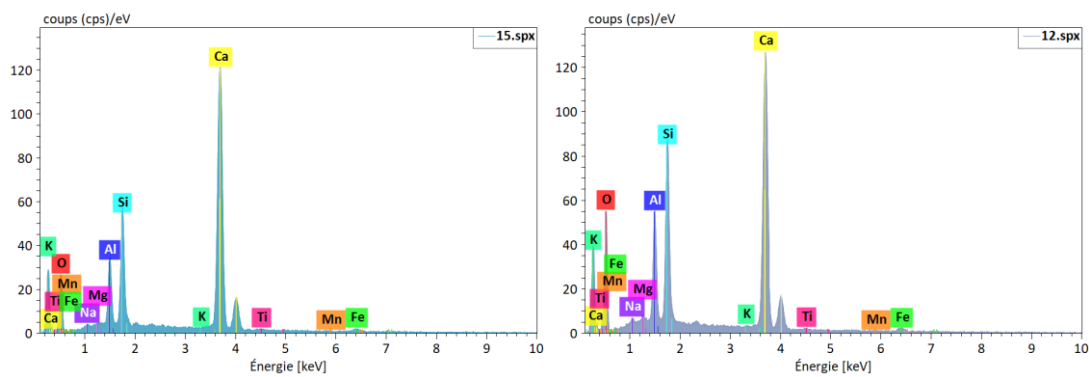


Figure 69: Résultats EDS Composition chimique des échantillons traités au MKG

L'analyse EDS montre un pic intense de Ca et la présence des éléments secondaires (Si et Al). Ces éléments sont caractéristiques de la phase de formation de CAH.

La Figure 70 montre la microstructure du matériau traité au LHFG. Les particules présentent une surface rugueuse (a et b) et ont des formes irrégulières avec des arêtes à angles vifs (c et d). De plus, la micrographie des particules observée au MEB montre une morphologie massive en forme de pierre et une texture particulière avec des particules de forme angulaire de tailles différentes. L'activation alcaline produit une réaction d'hydratation et conduit à la formation d'un gel géopolymère qui augmente la résistance mécanique mais pas autant que le métakaolin. Néanmoins cette augmentation est souhaitable pour convenir à une application dans le domaine de construction.

D'autre part, l'analyse EDS Figure 71 montre la présence des pics intenses de Si et Al ainsi que des pics moyens de Ca et Na, ce qui permet de confirmer la présence de gels CASH et NASH.

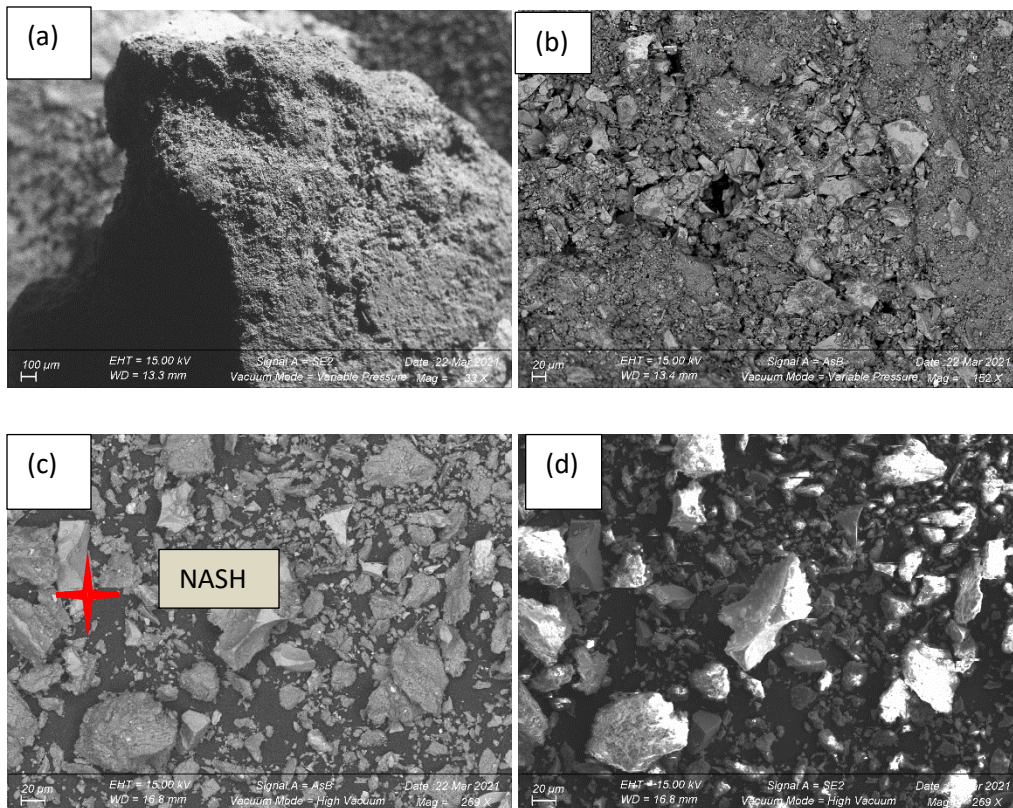


Figure 70: Imagerie MEB des échantillons traités au LHFG

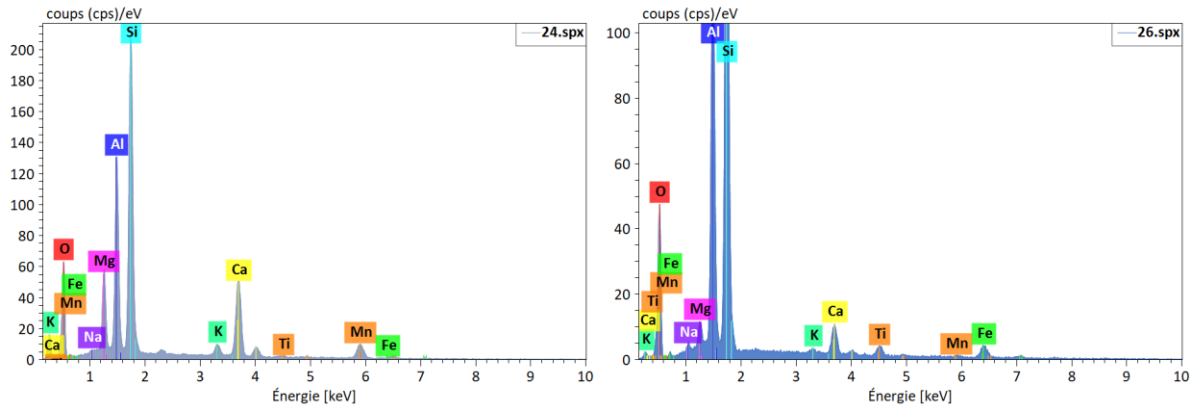


Figure 71: Résultats EDS composition chimique des échantillons traités au LHFQ

Concernant le traitement à la chaux, la morphologie du matériau (Figure 72) semble être compacte (a et b). La réaction de floculation semble lier les particules ensemble avec un matériau de type gel qui recouvre les floccs. Cette observation est en accord avec celle réalisée dans les travaux de [28]. En effet, l'agrégation de particules résulte de la réaction de floculation des particules qui a été favorisée par l'ajout de chaux. Cet aspect est également décrit a également été observé dans plusieurs études [7], [28].

De plus, l'ajout de la chaux a donné naissance à des petites tâches qu'on peut observer sur les bords des particules (b, c et d). L'observation au MEB laisse apparaitre une microporosité de taille micronique (très petite) mais une structure isotrope dont les particules sont liées dans la matrice argileuse (c et d). Ces observations sont en concordance avec des travaux antérieurs comme [1]. En outre, l'observation au MEB a pu mettre en évidence la présence d'un amas de particules (c) qui peut être attribué à la chaux, ce qui veut dire que toute la chaux n'a pas été consommée lors du traitement.

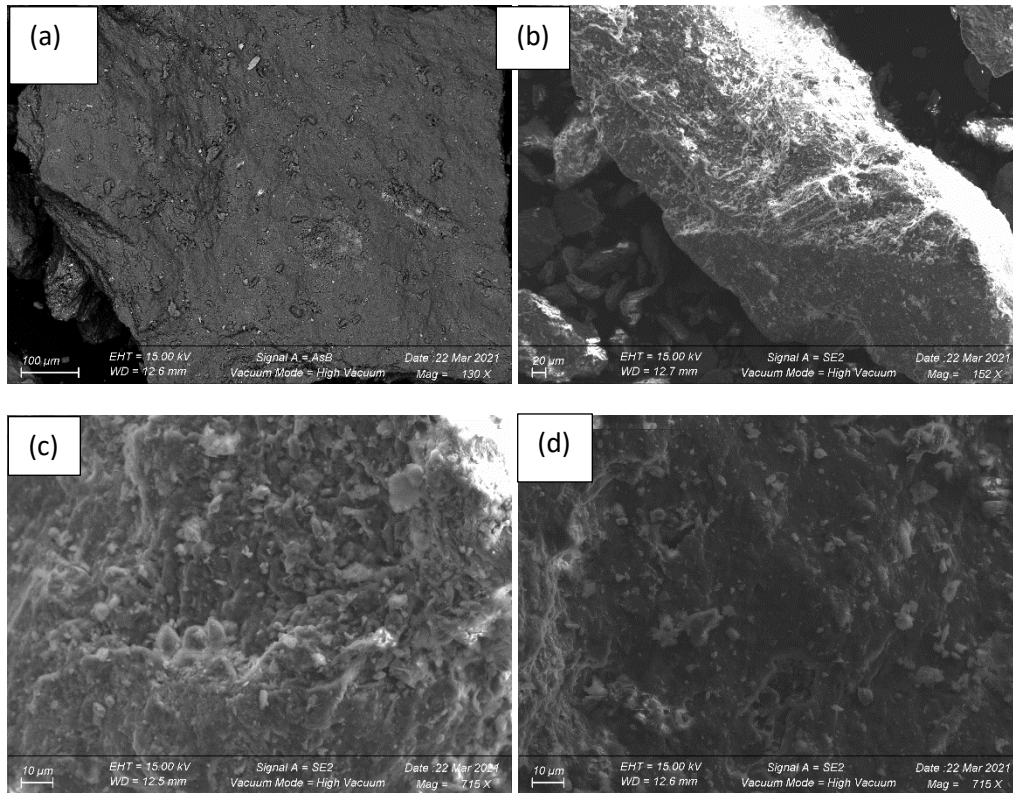


Figure 72: Imagerie MEB des échantillons traités à la chaux

Dans le cas du traitement à la chaux, l'analyse EDS Figure 73 associée au MEB révèle la présence des pics majoritaires de Si et Al ainsi que des pics moyens de Ca. Ce type de structure concerne la présence des phases de CAH et CSH.

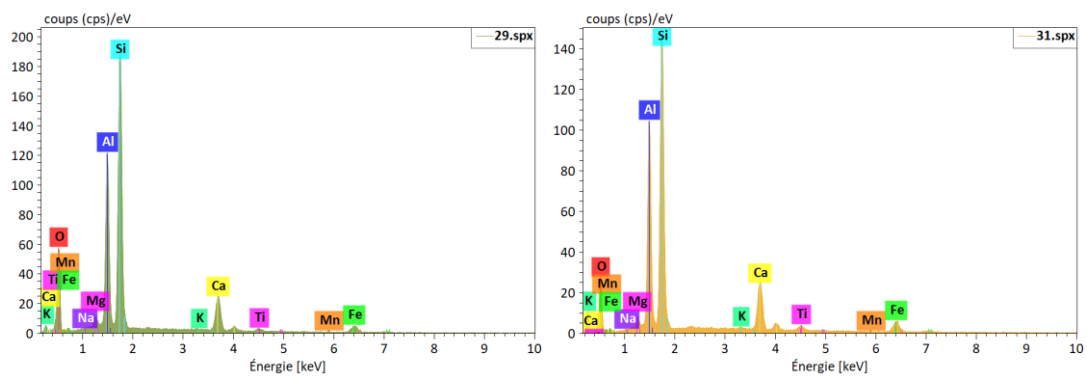
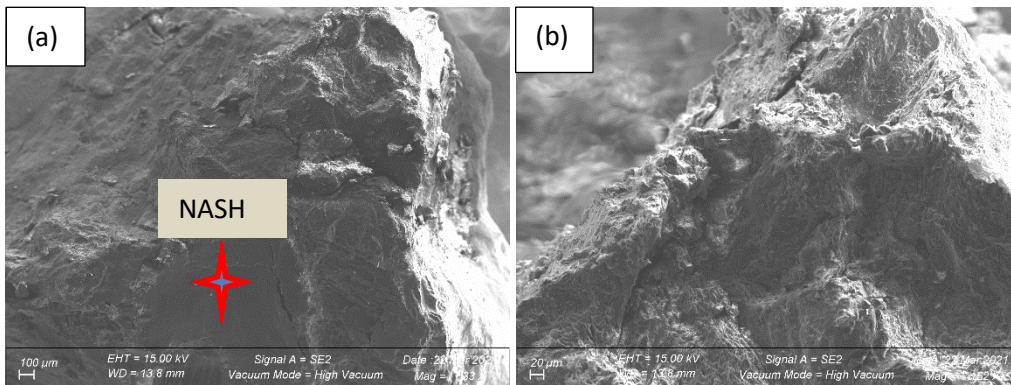


Figure 73: Résultats EDS des échantillons traités à la chaux

Concernant le traitement par alcali-activation, La nature microstructurale de l'argile traitée aux géopolymères est complexe et la formation des hydrates CASH et NASH et difficile à détecter par DRX. On a donc recours à l'analyse au MEB pour compléter les observations réalisées en DRX, l'objectif étant de détecter les gels et de décrire le changement de morphologie du matériau traité.

La Figure 74 montre l'observation au MEB de l'échantillon traité au NaOH. Les clichés (a) et (b) révèlent une surface lisse et cimentée caractéristique du gel NASH en particulier. La présence de gel CASH, en quantité plus réduite, est suggérée sur les clichés (c) et (d) par la présence du calcium confirmé par l'analyse EDS. Cela confirme les résultats de la DRX avec la détection d'un pic relatif à la présence de CSH à 29,5°. Les mêmes observations ont été mentionnées par [37] sur l'activation à la soude d'un matériau marin non calciné.

L'analyse EDS (Figure 75) montre la présence d'éléments chimiques caractéristiques permettant de distinguer la présence des gels CASH et NASH avec un pic intense en Fe dû à la présence en quantité importante d'oxyde de fer dans le sol, ce que confirme également l'analyse réalisé par FRX.



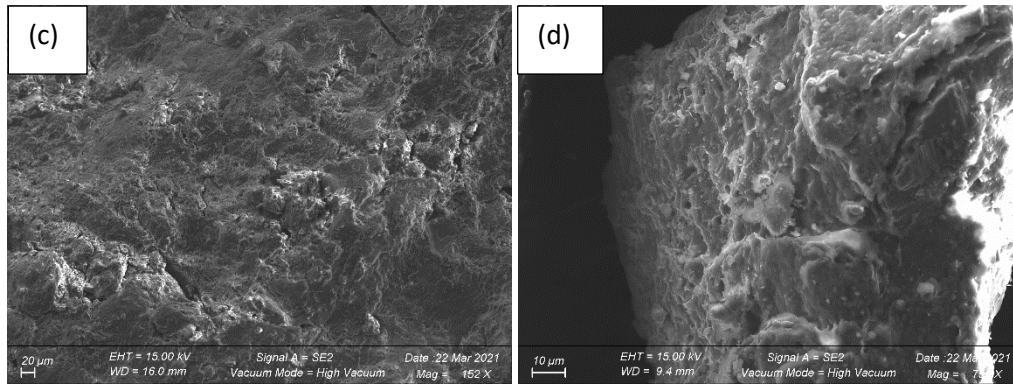


Figure 74: Imagerie MEB des échantillons traités au NaOH

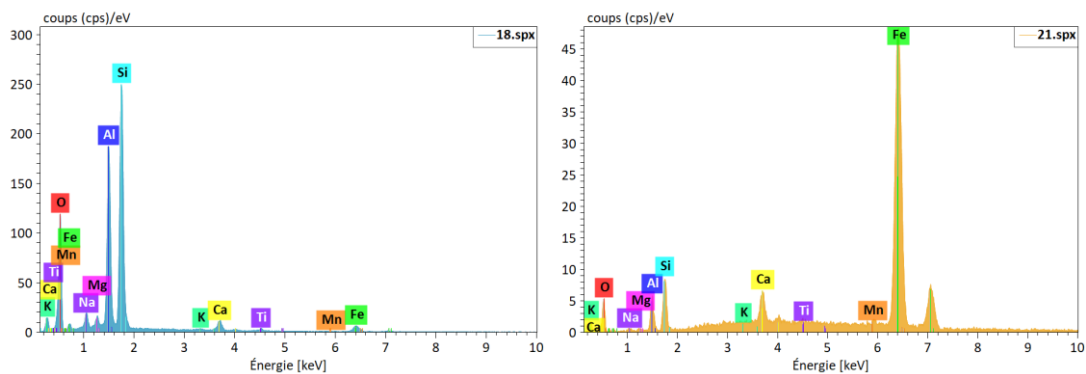


Figure 75: Résultats EDS composition chimique des échantillons traités avec NaOH

Concernant le traitement au mélange MKG 50/50 (Figure 76), c'est-à-dire traitement au métakaolin activé par une solution alcaline d'hydroxyde de sodium et de silicate de sodium à proportions égales, on peut observer que le gel de géopolymère synthétisé agit comme un liant entre les particules pour former une microstructure compacte dans le matériau traité (cliché a). Cependant on peut observer des zones où certaines particules encerclées (cliché b) n'ont pas participé à la réaction et qui sont identifiées comme des particules de quartz non réactif soit par la présence de phase d'hydrosodalite. On observe également à la surface une zone lisse qui correspond à la formation du gel NASH (cliché d), ainsi qu'une quantité moins importante de gel CASH dont la formation est due à la présence de calcium. Cela se concorde avec les résultats de la DRX avec la détection d'un pic relatif à la présence de CSH.

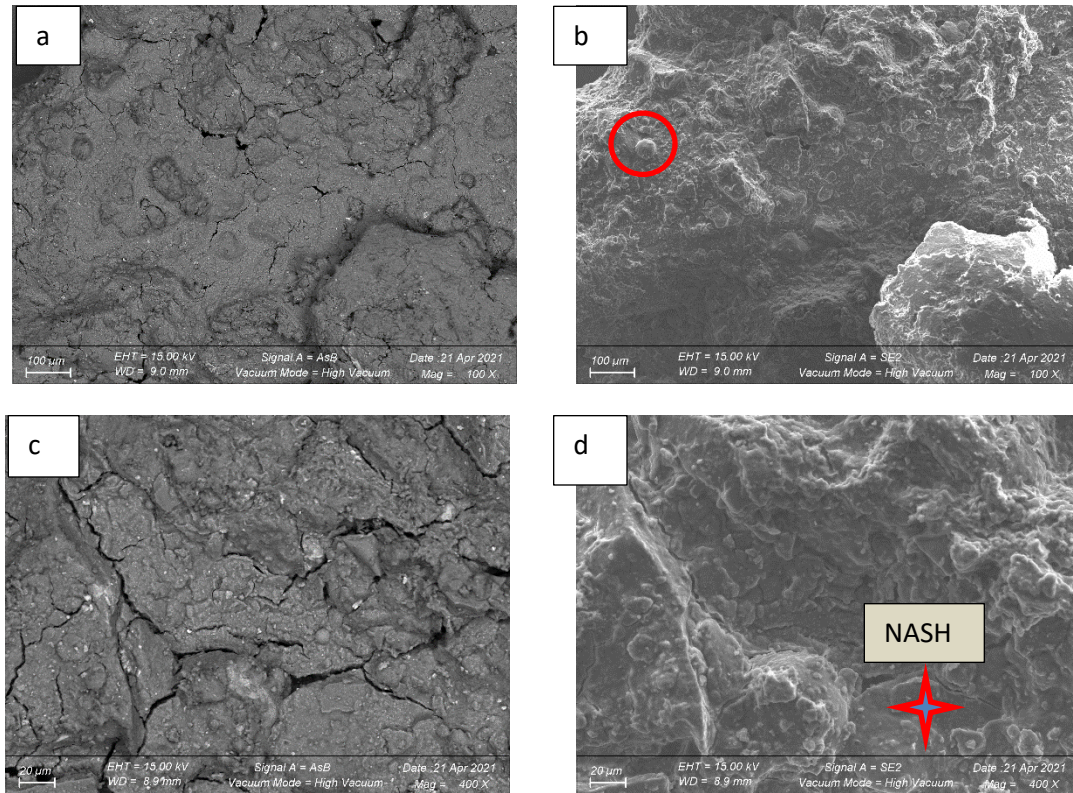


Figure 76: Imagerie MEB des échantillons traités au MKG 50/50

3.4.5. Conclusion partielle de la caractérisation microstructurale.

De plus, les résultats de l'analyse DRX ont montré que les traitements par alcali-activation et par géopolymérisation parviennent à neutraliser les agents responsables de gonflement des sols argileux étudiés en réduisant le potentiel de gonflement grâce à transformation des phases cristallines et au degré de consommation des phases de la montmorillonite et de la kaolinite.

Les bandes spectrales obtenues par FTIR permettent de détecter la formation de nouveaux composés chimiques (liaisons chimiques) qui confirme le changement de comportement du sol à de meilleures performances grâce à l'ajout des géopolymères. L'analyse FTIR in situ a permis de montrer que les bandes caractéristiques de la géopolymérisation ont shifté vers des zones de formation des phases correspondant aux géopolymères dans le cas du traitement au MKG. Les traitements au CVG ont montré une bonne dissolution des espèces qui tendent vers la géopolymérisation mais le degré de dissolution est plutôt proche de la formation des phases

NASH caractéristique de l'alcali-activation. Concernant le traitement au LHFG, il a été mis en évidence que la géopolymérisation n'est pas complète.

L'observation effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB) a permis de montrer les changements de morphologie des particules ainsi que des modifications de la structure du matériau après un traitement, notamment la formation d'agrégats compactés et la formation des nouvelles phases telles que la formation des gels hydrates NASH, CSH et CASH.

Nous pouvons conclure que le traitement des sols par la méthode de type géopolymérisation améliore les caractéristiques mécaniques et géotechniques du sol naturel. En effet, la formation du gel géopolymères produit par activation alcaline provoque une sécheresse assez rapide du matériau traité traduisant ainsi sa consolidation et en même temps procure un effet de colle qui lie les particules entre elles. Les particules s'agrègent pour devenir plus grosses et plus stables, ce qui assure une bonne amélioration des performances mécaniques.

3.5. Caractérisations géotechniques

3.5.1. Influence de la granulométrie

A partir des courbes granulométriques des matériaux étudiés (chapitre 2) nous avons déterminé le diamètre moyen d_{50} pour tous les précurseurs. Les valeurs sont de $59\mu\text{m}$, $40\mu\text{m}$ et $34\mu\text{m}$ respectivement pour les cendres volantes, les métakaolins et les laitiers de hauts fourneaux. D'autres indices caractéristiques ont été déterminés : d_{10} , d_{50} et d_{90} . Ils sont résumés dans le tableau 14 ci-dessous.

Paramètres	Argile	Cendres volantes	Métakaolin	Laitiers
D_{10} (μm)	3,85	9,55	5,78	6,34
D_{50} (μm)	19,52	59,64	40,64	34,89
D_{90} (μm)	67,08	234,5	117,8	85,18

Tableau 14: Résumé des caractéristiques granulométriques

Les particules de cendres volantes sont plus grosses que celles des autres précurseurs. La courbe granulométrique des cendres volantes est également plus étalée ($C_u = 5,7$ contre 1,6 pour les

deux autres précurseurs). Les différences de réactivité doivent être expliquées par la surface spécifique des précurseurs. Les plus grosses particules comme dans le cas des cendres volantes réagissent plus lentement (surface spécifique moins importante que les particules fines) lors de la dissolution et provoquent une hétérogénéité au sein du mélange entre les particules due à la différence de leurs tailles. Toutefois, cette hétérogénéité n'empêche pas la grande réactivité des cendres volantes lors de leur mélange avec la solution alcaline qui favorise leur dissolution et permet d'améliorer la résistance mécanique des sols traités avec un gain trois fois plus grand. Des observations similaires ont été faites par [63].

Les particules plus fines comme les laitiers de hauts fourneaux sont dissoutes plus rapidement et ils ont une réactivité assez rapide en raison de leur surface spécifique plus grande conduisant à un mélange homogène. Il a été démontré que plus la taille des particules est fine, plus la dissolution de la couche silicique est favorisée [36]. Dans notre cas la BET du LHF est plus petite que les autres précurseurs, ce qui suggère que la finesse des particules ne leur procure pas forcément une surface de réactivité plus élevée même la dissolution en milieu alcalin est favorisée assez rapidement.

Quant au métakaolin, il se distingue par une surface spécifique très importante favorisant sa réactivité avec la solution alcaline d'où l'amélioration du comportement mécanique des matériaux traités [5].

3.5.2. Influence du traitement sur les Limites d'Atterberg

Les résultats montrent un changement de comportement de l'argile traitée par les géopolymères avec une amélioration des propriétés physiques et géotechniques, en particulier une diminution de l'indice plastique (IP). Le tableau 5 ci-dessous résume les valeurs de limites d'Atterberg montrant une plus forte diminution observée allant de IP=55 pour le sol sans traitement à 43% pour le traitement au MKG, à 46% pour le traitement au CVG et à 40% pour le traitement à la chaux.

Modalités de traitement	Paramètres				
	Wopt	densité	WL	WP	IP

Argile naturelle AP	22,82	1,58	89,00	34,00	55,00
AP + MKG	24,04	1,51	78,91	35,69	43,22
AP + CVG	24,00	1,50	81,13	35,10	46,03
AP + LHFG	24,00	1,50	87,67	34,74	52,93
AP+CHAUX	24,00	1,52	86,05	45,67	40,38

Tableau 15: Limites d'Atterberg des sols traités

Concernant le traitement aux géopolymères, cette diminution de l'indice IP est dû à l'effet de gel qui tend à lier les particules ainsi qu'à l'apport de précurseurs qui par échange cationique peut provoquer un changement de comportement physique de l'argile. En outre, les activateurs chimiques permettent la formation du gel-géopolymère qui tend à favoriser l'agglomération des particules. Ce comportement peut être attribué au rôle des activateurs chimiques et à la formation du gel géopolymère qui tendent à favoriser l'agglomération des particules entre elles. En effet, l'ajout de précurseurs en présence de la solution alcaline provoque la dissolution des espèces aluminosilicates apportées par le précurseurs et l'argile en milieu alcalin. La réorganisation des particules ainsi que la réaction de polycondensation conduit à un matériau physiquement solide et stable. L'introduction de produits chimiques peut modifier le profil de rugosité d'une surface de glissement locale au niveau microscopique, ce qui peut entraîner un changement de texture favorisant ainsi une modification des propriétés de glissement selon [32]. Une observation similaire a été faite par [33] qui ont attribué cet effet à l'ajout de cendres volantes activées qui provoquent un échange cationique et modifie la texture améliorant ainsi le comportement des sols.

Ce comportement peut être attribué aux produits des réactions chimiques entre la chaux et le sol argileux, des échanges d'ions et des réactions de floculation associées. La floculation est une réaction qui se produit à court terme et qui permet de lier les particules entre elles. En revanche, à moyen et long termes, la réaction pouzzolanique est produite et le gel produit par les réactions qui se solidifie de plus en plus les particules liées deviennent solides et plus denses pour former des particules plus grosses et plus stables. La floculation des particules a pour effet une densification du sol. Les mêmes observations ont été mentionnées par [28], [56]. Selon [56], le

mécanisme des réactions chimiques au cours du processus conduit à la stabilisation des argiles et à la réduction de leur indice plastique.

3.5.3. Influence du traitement sur les références de compactage

Les références de compactage du matériau étudié ont été déterminées grâce aux essais de compactage Proctor sur matériau naturel par un système simplifié utilisant le moule Havard miniature et une dame de compactage fabriquée au laboratoire (voir chapitre 2). La courbe du sol non traité présente une valeur maximale de densité sèche de $1,55\text{t/m}^3$ pour une teneur en eau optimale de 22,3%.

L'ajout des précurseurs aluminosilicates et des activateurs alcalins engendre au cours du malaxage une consommation d'eau qui entraîne ainsi une augmentation de la teneur en eau nécessaire pour hydrater les sols et une baisse de la densité sèche maximale. L'échantillon traité CVG présente une courbe caractéristique des matériaux propres, ce qui implique une bonne réactivité du traitement. L'échantillon traité au MKG présente une courbe quasi aplatie proche de celle de CVG alors que les traitements au LHFG et à la chaux présentent des maximums plus prononcés. Les différentes courbes issues de l'essai Proctor sont présentées sur la Figure 77 ci-dessous.

L'augmentation de la teneur en eau optimale observée peut être expliquée par l'incorporation de précurseurs dans l'argile qui accroît la surface de contact entre les particules fines. Cette consommation de la quantité d'eau est liée à l'absorption d'eau par addition de particules qui ont une réactivité plus grande en présence de la solution alcaline. Un comportement similaire a été observé par d'autres chercheurs [33], [63].

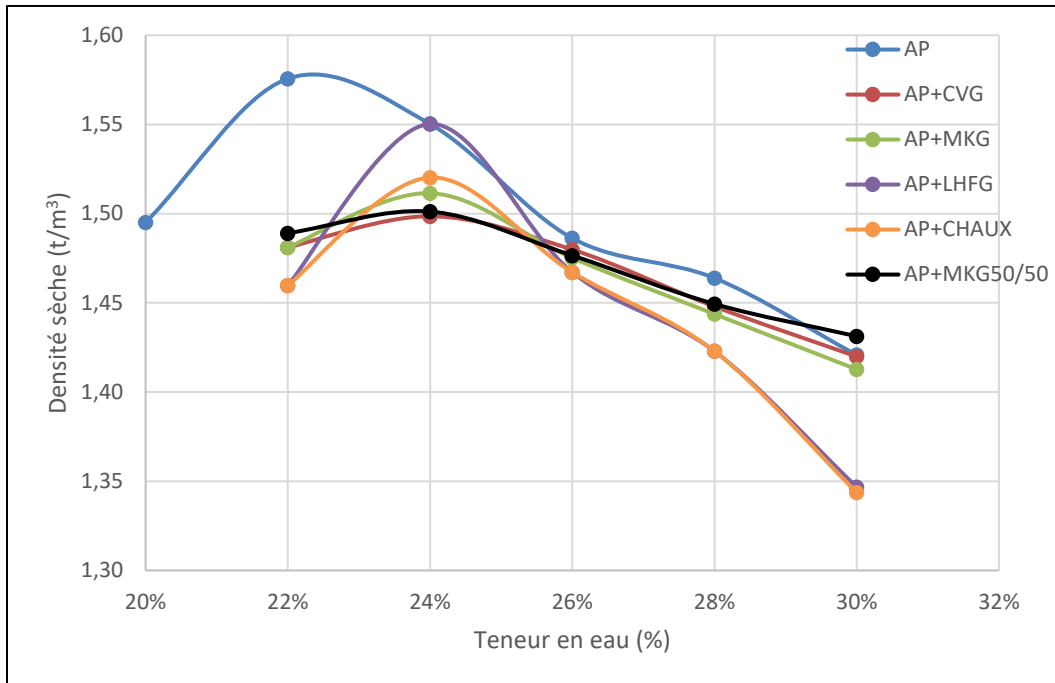


Figure 77 : courbe Proctor des matériaux traités

3.5.4. Influence du traitement sur la capacité portante (IPI)

L'indice portant immédiat (IPI) caractérise la capacité du sol à supporter les charges de roulement ou son aptitude à permettre la circulation des engins de circulation pendant la phase de chantier. Il donne des informations sur la circulation des plates-formes de travaux de construction. L'indice de portance immédiate (IPI) caractérise notamment la portance des sols utilisés en remblais. Le guide de terrassement stipule qu'un sol ayant une portance en dessous de 10%, est classé dans la catégorie de mauvais sol car sa portance est très faible et par conséquent il est considéré comme inapte pour le trafic. Ainsi dans notre cas, le sol non traité présente une très faible capacité de charge 5, ce qui ne permet pas une traficabilité acceptable des engins. Nous avons observé une augmentation significative de la valeur de IPI après traitement de l'argile.

Les résultats récapitulés dans le tableau 6 ci-dessous sont la moyenne de trois éprouvettes testées :

Modalités de traitement	AP	AP+MKG	AP+CVG	AP+LHFG	AP+CHAUX

Valeurs moyennes	5±1	17 ±1	16± 1	15±1	16± 1
------------------	-----	-------	-------	------	-------

Tableau 16: IPI des sols non traités et des sols avec différents traitements

L'IPI passe de 5,51% (sol non traité) à 17,93% et 16,96% respectivement après traitement à base de MKG et CVG. Pour tous les traitements utilisés, nous avons obtenu une valeur moyenne d'IPI supérieure à 10%. La plus grande valeur est obtenue avec le traitement à base de MKG. Ce comportement est dû à la formation de gels -géopolymères qui tendent à lier les particules entre elles et favoriser l'augmentation de leurs propriétés mécaniques. Un effet similaire a été observé dans la littérature [14], [111]. En effet, les auteurs ont affirmé qu'un dosage approprié de géopolymère incorporé dans le sol peut également remplir les pores et rendre le matériau traité plus dense pour améliorer sa résistance à la compression et sa portance. D'autres auteurs ont montré que l'échange cationique entre les particules de sol et les précurseurs qui contiennent une grande variété de cations tels que Na⁺, K⁺, Ca²⁺ et Mg²⁺ en présence de solution alcaline favorise la formation de gels qui, par voie de réaction chimique, permet d'améliorer les propriétés géotechniques et les performances mécaniques (Fernandez & Palomo 2006, Latifi et al.2016).

3.5.5. Influence du traitement sur le gonflement

L'essai de gonflement a été réalisé dans le but de réduire le risque de gonflement et de diminuer le potentiel de gonflement de l'argile après traitement. Les courbes de gonflement sous différents chargements du sol non traité et du sol traité sont illustrées à la Figure 78 ci-dessous.

Dans le cas du traitement à base CVG, la pression de gonflement passe de 600 kPa à 300 kPa. Elle diminue à 400 kPa pour les traitements à base de MK et de LHF ainsi que pour le traitement à la chaux.

Concernant le traitement avec les différents géopolymères, nous avons constaté que le gonflement a été réduit jusqu'à 40%. Des résultats similaires ont été obtenus par [14], [113]. L'étude a porté sur la faisabilité d'un géopolymère à base de métakaolin pour stabiliser un sol argileux. Les auteurs ont également étudié les changements volumétriques pendant le temps de durcissement et ils ont constaté qu'une expansion volumétrique inférieure à 2,0% est considérée comme une acceptable pour les sols stabilisés. [125] ont réalisé une étude comparative des

différents additifs utilisés dans la stabilisation des sols expansifs et ont observé un gonflement plus élevé dans le cas des sols traités avec des laitiers de hauts fourneaux alors que les cendres volantes ont réussi à diminuer le gonflement de l'ordre de 30%. [33] ont également constaté que l'ajout de cendres volantes réduit considérablement le gonflement tandis que l'ajout de chaux augmente la pression de gonflement dans le long terme car la réaction de carbonatation à long terme provoque la fissuration du matériau traité et par conséquent une augmentation de la porosité qui favorise l'expansion du matériau traité [7], [126].

Ces observations sont similaires aux nôtres car de tous les traitements, celui de CVG a donné la meilleure réduction de gonflement, même si les caractéristiques mécaniques étaient plus améliorées par le traitement au MKG. En effet, le gel de silicate de calcium hydraté formé par l'ajout des précurseurs et la solution alcaline a renforcé la structure du sol en occupant ses espaces poreux et lié mécaniquement les particules d'argile, empêchant ainsi le gonflement. Les mêmes observations ont été mentionnées par [127].

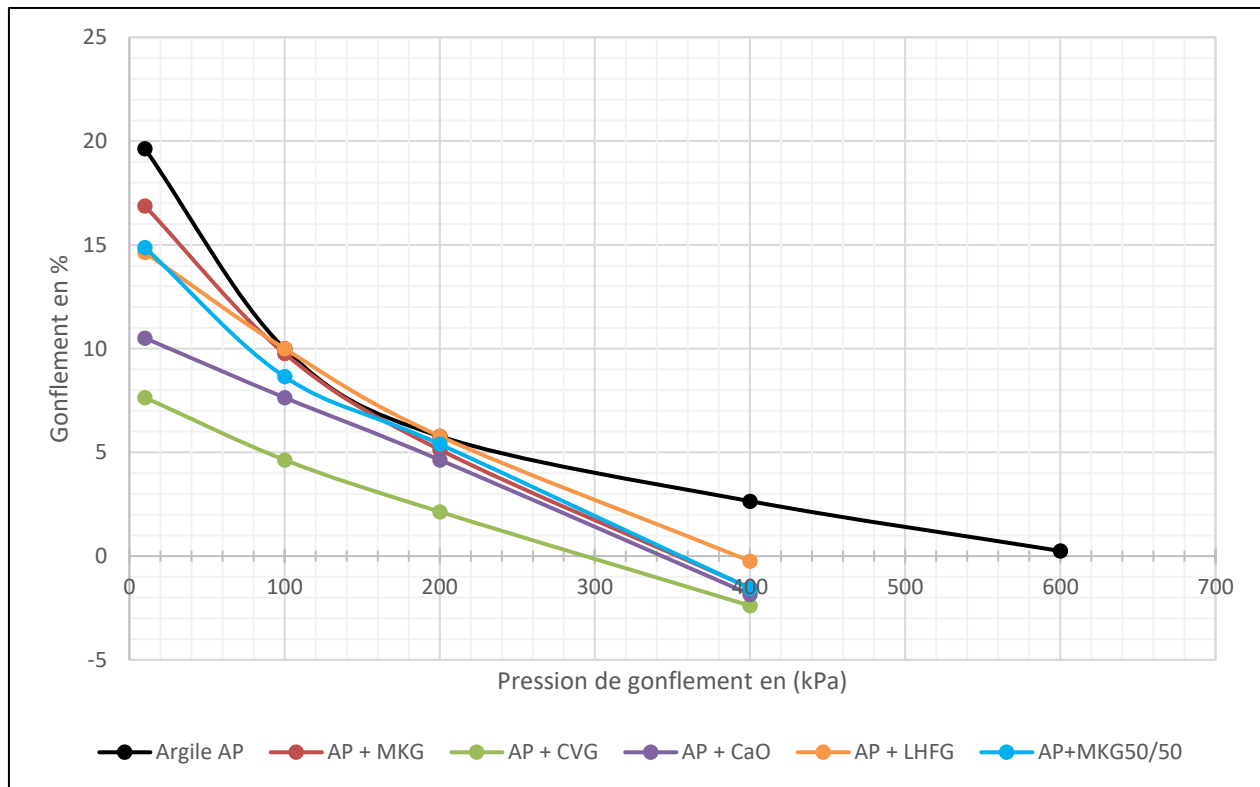


Figure 78: Courbes de gonflement du sol non traité et traité à différentes charges à 1 jour de cure et 20°C

3.5.6. Influence du traitement sur la résistance à la compression simple

La Figure 79 présente les résultats des tests de résistance à la compression simple des échantillons traités. La résistance à la compression simple a été étudiée dans le but d'évaluer le comportement du sol après traitement. Elle varie en fonction du type de traitement.

L'argile seule a été traitée par activation alcaline sans ajout de précurseurs. En effet, l'argile seule est utilisée comme source aluminosilicate et a été traitée directement par une solution activatrice en ajoutant une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH). On observe une augmentation de la résistance avec le traitement à la soude (NaOH) qui varie de 149,72KPa (argile seule) à 460,06KPa en seulement 24h. On observe également un gain de la résistance en fonction du temps de cure. On est passé de 460 KPa en 24h à 557 KPa en 7 jours et 586 KPa en 28 jours. Les traitements aux cendres volantes et aux laitiers de hauts fourneaux sont presque stationnaires en fonction du temps de cure mais ils apportent aussi un gain trois fois plus grand que l'argile avant traitement. Les résistances obtenues sont de 476 KPa, 475 KPa à 488 KPa pour les cendres volantes et 389KPa, 390KPa à 391KPa pour les laitiers de hauts fourneaux respectivement à 1 jour, 7 jours et 28 jours. Le traitement avec le métakaolin permet un gain de résistance à la compression simple quatre fois plus grand qu'avant traitement. Les valeurs sont de 523KPa, 601 KPa et 618KPa respectivement à 1, 7 et 28 jours. En revanche le traitement au MKG 50/50 présente une amélioration moins sensible de la résistance : 392kPa, 421 et 430kPa à respectivement 1, 7 et 28 jours de cure.

Nous avons étudié la relation entre R_c et le rapport ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$) de chaque mélange sol / précurseur. Les valeurs de ces derniers sont respectivement de 1,94, 1,91 et 2,16 pour les mélanges AP + LHFG, AP + CVG et AP + MKG. Le rapport ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$) le plus élevé correspond au traitement au MKG et c'est lui qui a donné la valeur la plus élevée de la résistance à 28 jours de durcissement. Le rapport $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ joue un rôle important sur le mécanisme de géopolymérisation et apporte une amélioration de la résistance des matériaux comme le confirme la littérature [76], [96], [97], [115]. L'apport de silicate augmente la concentration en silice, ce qui favorise l'accélération du processus de dissolution et donc les réactions chimiques dépendent directement du rapport Si / Al selon [112].

Concernant le traitement à la chaux, nous avons constaté que l'UCS passe de 523 KPa à 1 jour puis à 527 kPa à 7 jours et baisse à 505 KPa à 28 jours de temps de cure. Ce comportement est dû au fait que les réactions chimiques du traitement des sols à la chaux comportent deux étapes. La première étape implique une réaction à court terme au cours de laquelle les réactions de floculation ont lieu, c'est à dire l'échange de cations qui favorise l'agglomération des particules. La deuxième étape prend du temps et concerne la réaction pouzzolanique qui favorise la formation des gels CASH et augmente la résistance. La troisième phase concerne la réaction de carbonatation qui se produit à long terme et qui provoque la baisse de la résistance [128].

Concernant le traitement aux géopolymères et l'activation alcaline, la dissolution des précurseurs en présence de la solution alcaline conduit à la séparation des silicates, aluminates et des oxydes de calcium puis ensuite à la réorganisation des composés et à la formation de nouvelles NASH, CSH, CAH et CASH [111]. Ces gels ont une structure amorphe et difficilement détectable par la diffraction aux rayons X mais leur présence est quand_même suggérée par des formes particulières des spectres (halos). Leur apparition dans les phases indique la géopolymérisation et la polycondensation des particules. Ce qui peut se traduire par une augmentation de la résistance [5], [117]. Dans la chimie des solutions d'aluminosilicates, les cations Na^+ en milieu basique sont connus pour augmenter la dissolution de la phase amorphe par association avec des monomères silicates, et les cations K^+ sont connus pour augmenter la croissance du gel par association avec des anions aluminosilicates plus gros. De plus, la dissolution des précurseurs d'aluminium et de silicium est plus importante en présence de cations Na^+ qu'en présence de cations K^+ . Ce comportement a été montré par [72] pour les géopolymères

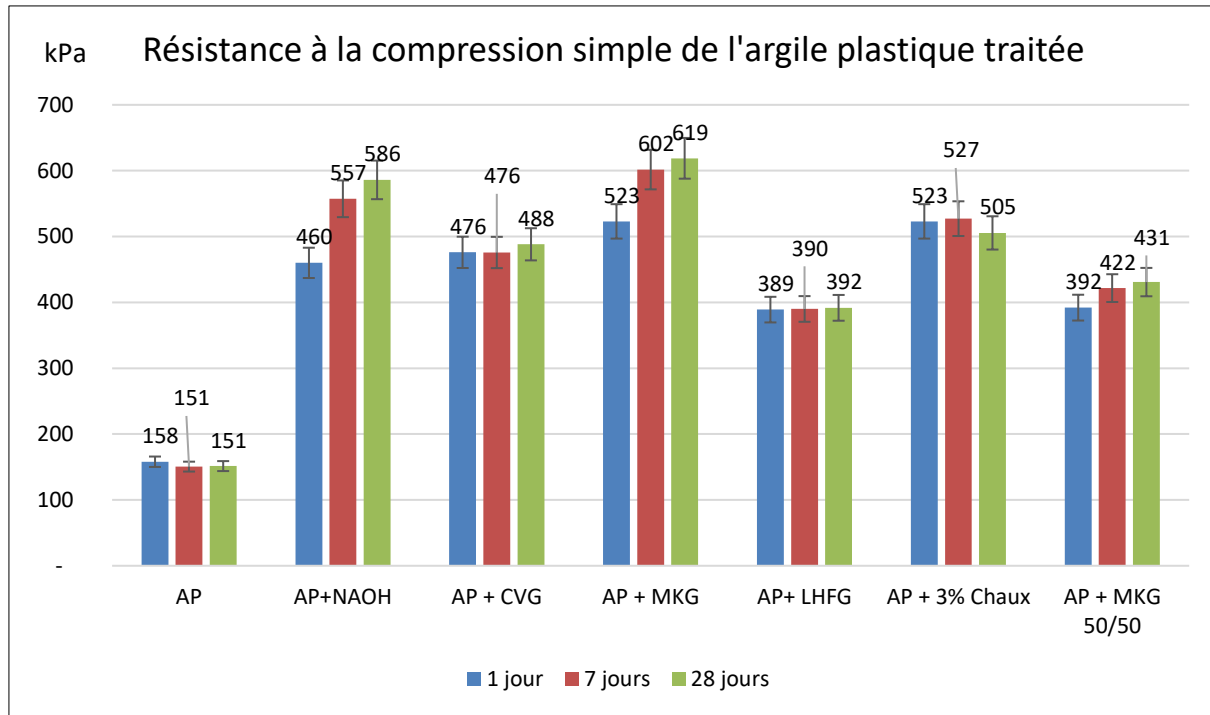


Figure 79: Résistance à compression simples des argiles non traitées et stabilisées

L'évolution de la résistance à la compression dans le temps révèle une augmentation linéaire pour tous les traitements, sauf pour le traitement à la chaux où la valeur de la résistance a diminué après un temps de cure de 28 jours. Nous avons soupçonné que ce comportement peut être dû à la réaction de carbonatation. Ce phénomène est mentionné également dans la littérature [28], [128].

Concernant le traitement à base de géopolymères, l'augmentation est linéaire avec une progression de 1jour à 7 jour et à 28 jours indiquant une amélioration de la résistance mécanique. Cette résistance ne décroît pas dans le temps comme cela a été le cas du traitement à base de chaux. De ce fait, on peut dire que les géopolymères sont aussi efficaces et par conséquent leur utilisation comme alternative peut être envisagée pour le traitement des sols en vue de les valoriser.

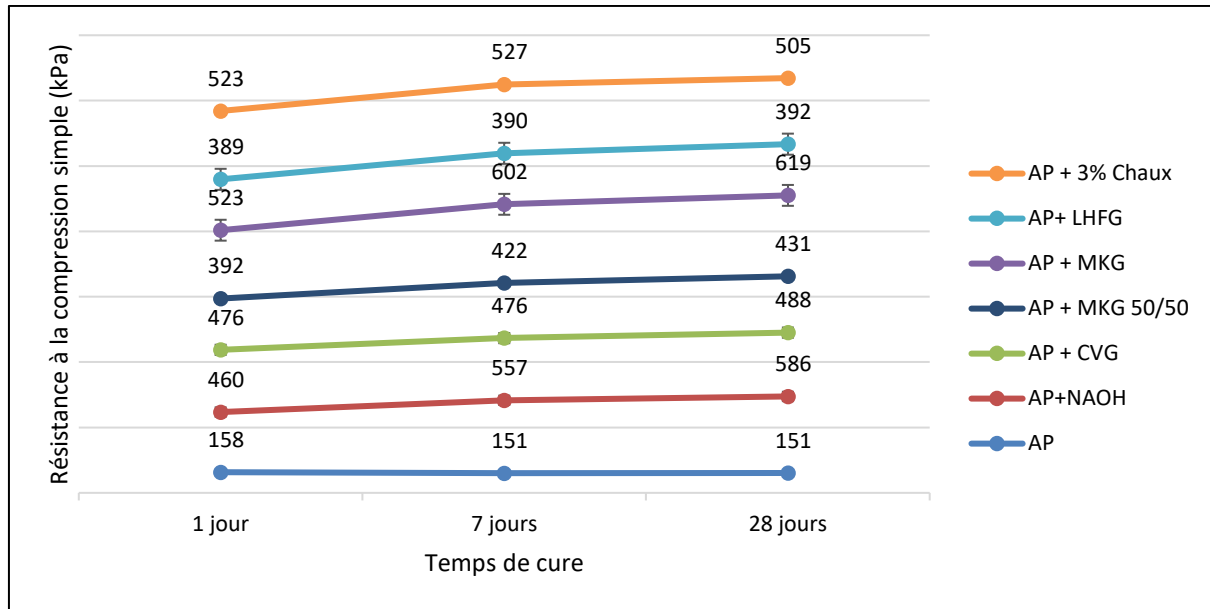


Figure 80: Evolution dans le temps de la résistance en compression simple de l'argile non traitée et traitée

En regardant l'évolution de la résistance en fonction de la déformation Figure 81, on observe que les matériaux alcali-activés et les matériaux traités aux géopolymères se distinguent des matériaux traités par la méthode conventionnelle à la chaux. Cette distinction peut être observée au niveau de la déformation. En effet, les matériaux traités au MKG, CVG et NaOH se déforment moins que les matériaux traités à la chaux et au LHFG. Le matériau qui se déforme moins est celui traité au MKG ($\epsilon = 3,3\%$) avec un module de $E = 15\,848\text{kPa}$. Cela se traduit par une bonne cohésion des particules et se caractérise par un module de Young élevé.

Dans le cas du traitement à la chaux ($\epsilon = 4,6\%$, $E = 11\,369\text{kPa}$), la floculation favorise l'augmentation de la résistance à la compression mais la déformation est plus élevée que le traitement non conventionnel. Ceci traduit la lenteur de la prise à cause des réactions pouzzolaniques qui interviennent plus tard à partir de 7 jours de cure comme nous avons montré dans la partie structurale grâce à la DRX.

Concernant le traitement au LHFG, la présence de la chaux retarde la prise, ce qui explique une résistance plus faible que les autres traitements et une déformation plus importante proche de celle du traitement à la chaux.

Il apparait clairement une augmentation du module de Young dû à l'effet du traitement. En analysant les résistances à la compression à différents temps de cure, il apparait que pour tous les traitements, on observe une progression linéaire sur l'augmentation de la résistance mécanique impliquant une augmentation du module de Young. En revanche, à partir de 28 jours de cure, la chaux se distingue du lot et sa résistance diminue, ce qui réduit son module élastique et induit donc une diminution de la rigidité du matériau traité. Cela peut être dû à des réactions à long terme observées par d'autres chercheurs comme [28], [128]. Il s'agit des réactions de carbonatation traduit par l'Équation 7.

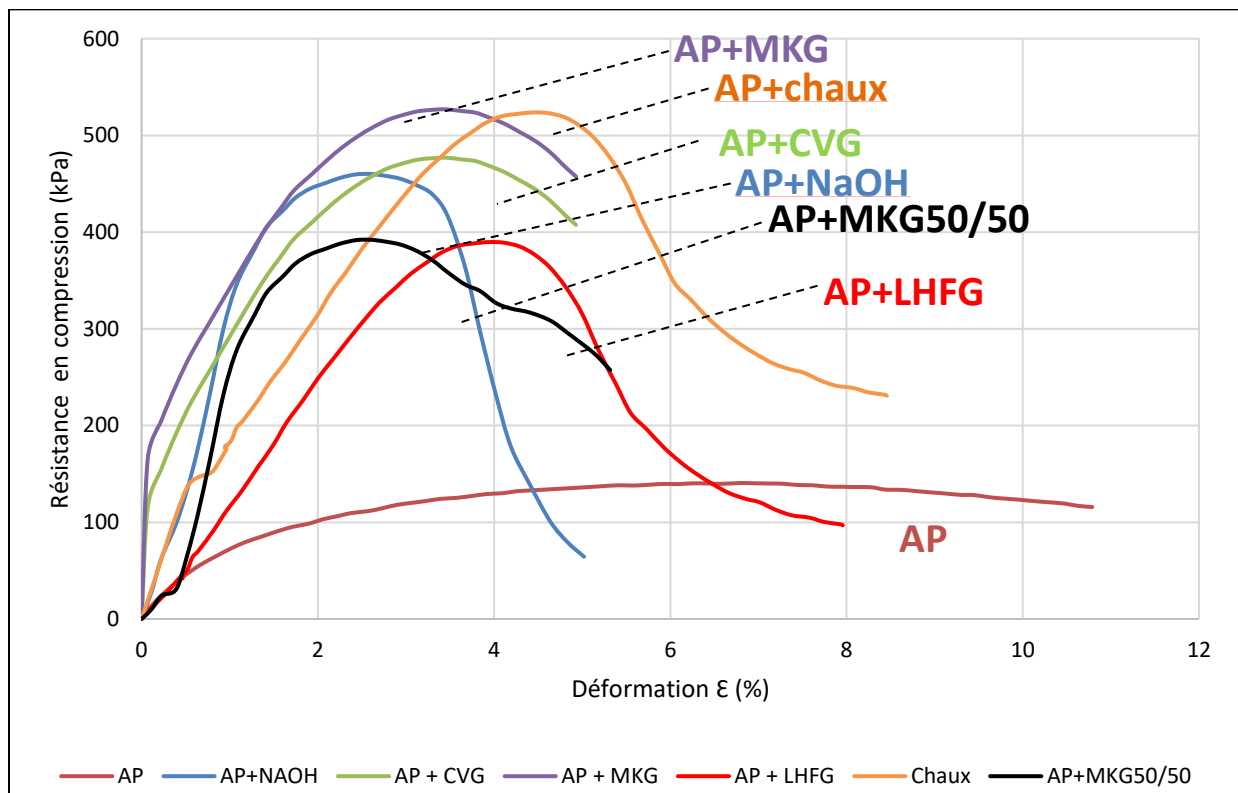


Figure 81: Evolution de la résistance en fonction de la déformation des matériaux après 1 jour de cure à 20°C

3.5.7. Influence du traitement sur la résistance au cisaillement

L'essai de cisaillement à la boîte de Casagrande (Figure 82) a été étudié selon la norme NF P94-071-1 dans le but de mesurer les caractéristiques de rupture (la cohésion et l'angle de frottement) d'un échantillon de sol fin saturé. Les caractéristiques intrinsèques sont l'angle de frottement et la cohésion.

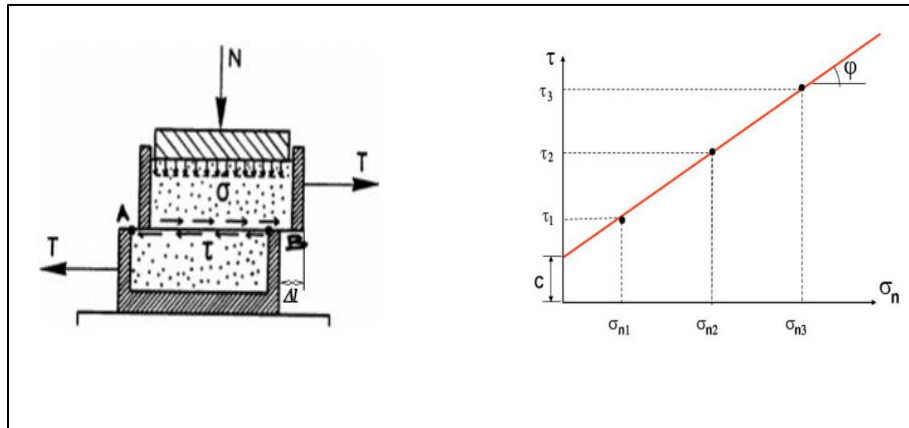


Figure 82: Boîte de Cassagrande

Traitement au géopolymère à base de cendres volantes

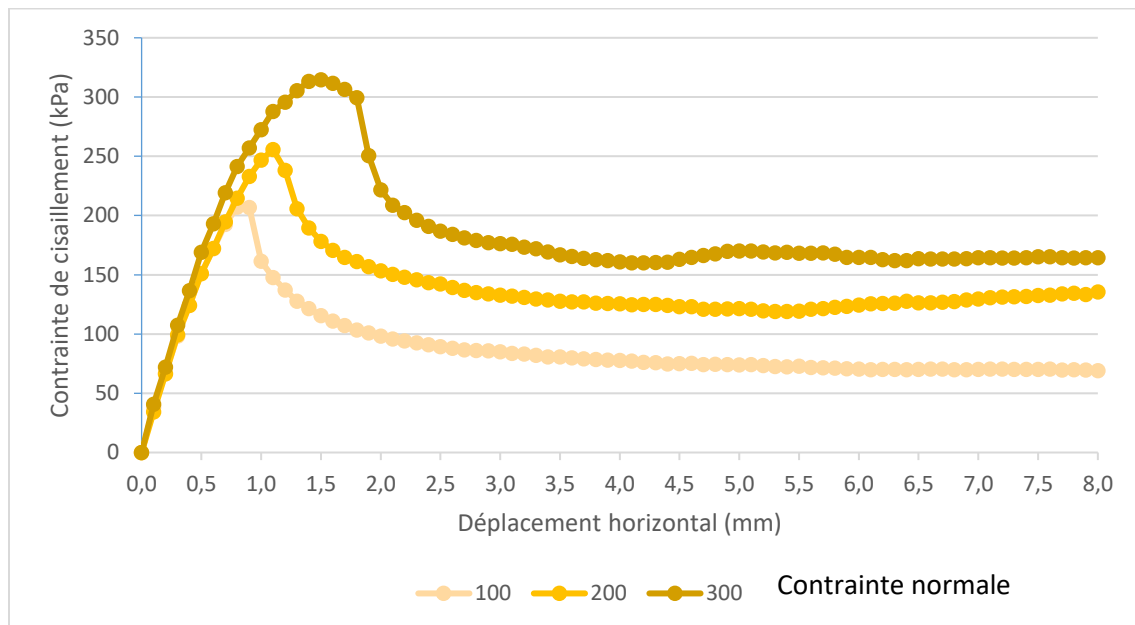


Figure 83: Evolution de la contrainte de cisaillement du sol traité au CVG après 28 jours de cure

$\phi = 28.22^\circ$; $c = 151.85 \text{ kPa}$

Traitement au géopolymère à base de laitiers de haut fourneau

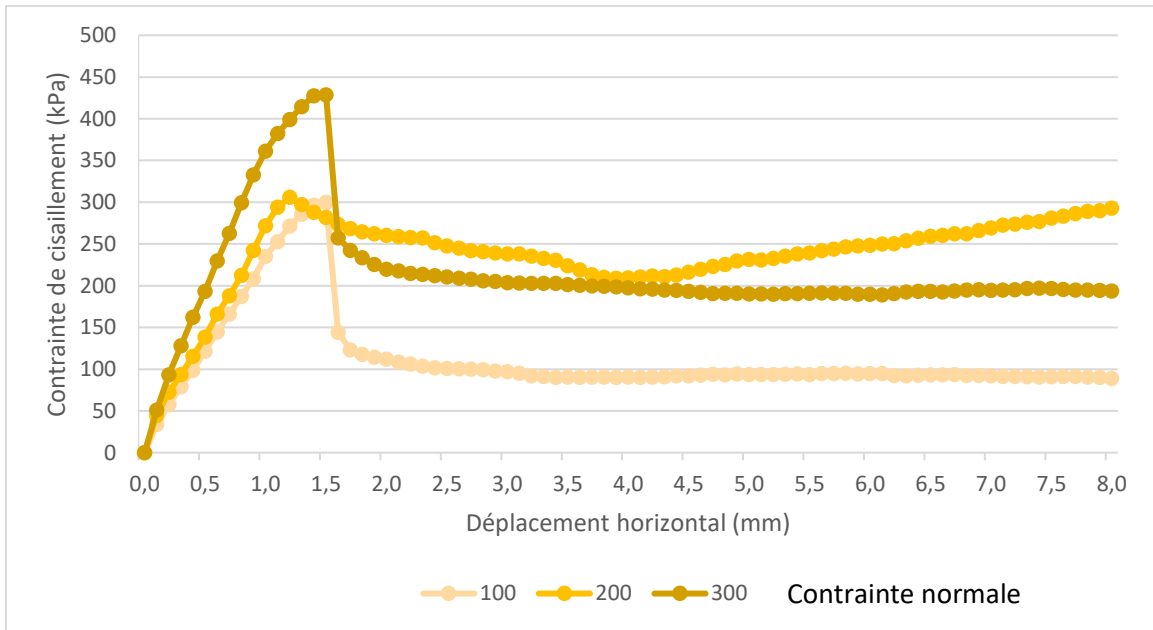


Figure 84: Evolution de la contrainte de cisaillement du sol traité au LHFG après 28 jours de cure

$\phi = 28.22^\circ$; $c = 215.98\text{kPa}$

Traitement au géopolymère à base de métakaolin

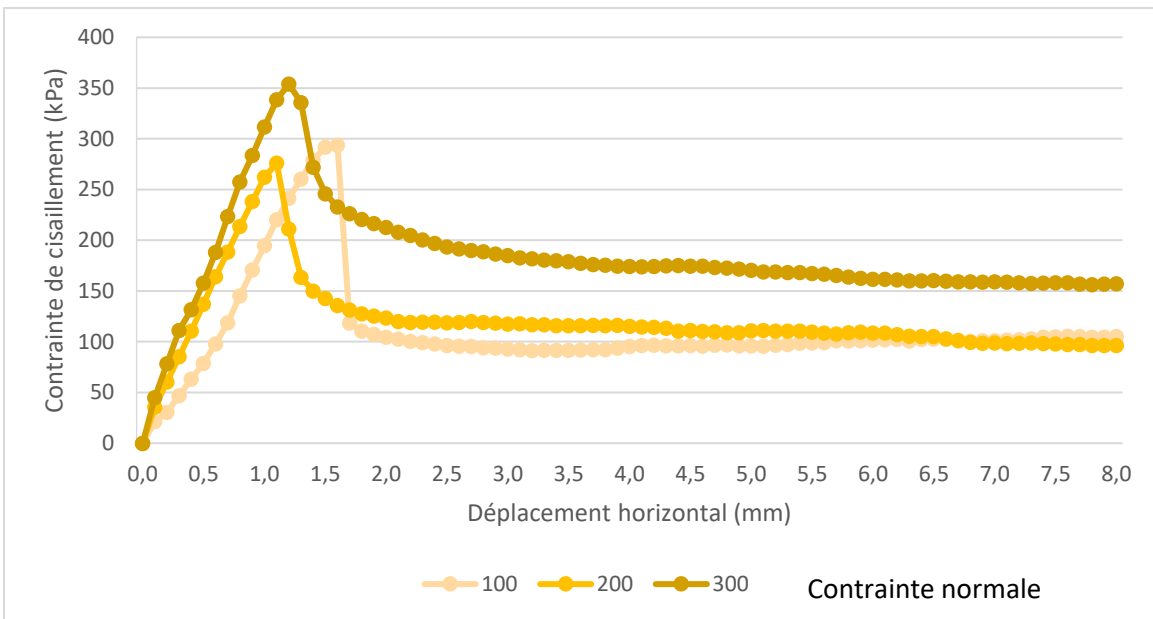


Figure 85: Evolution de la contrainte de cisaillement du sol traité au MKG après 28 jours de cure

$\phi = 28.22^\circ$; $c = 247.61\text{kPa}$

Traitement à base d'activation alcaline (NaOH)

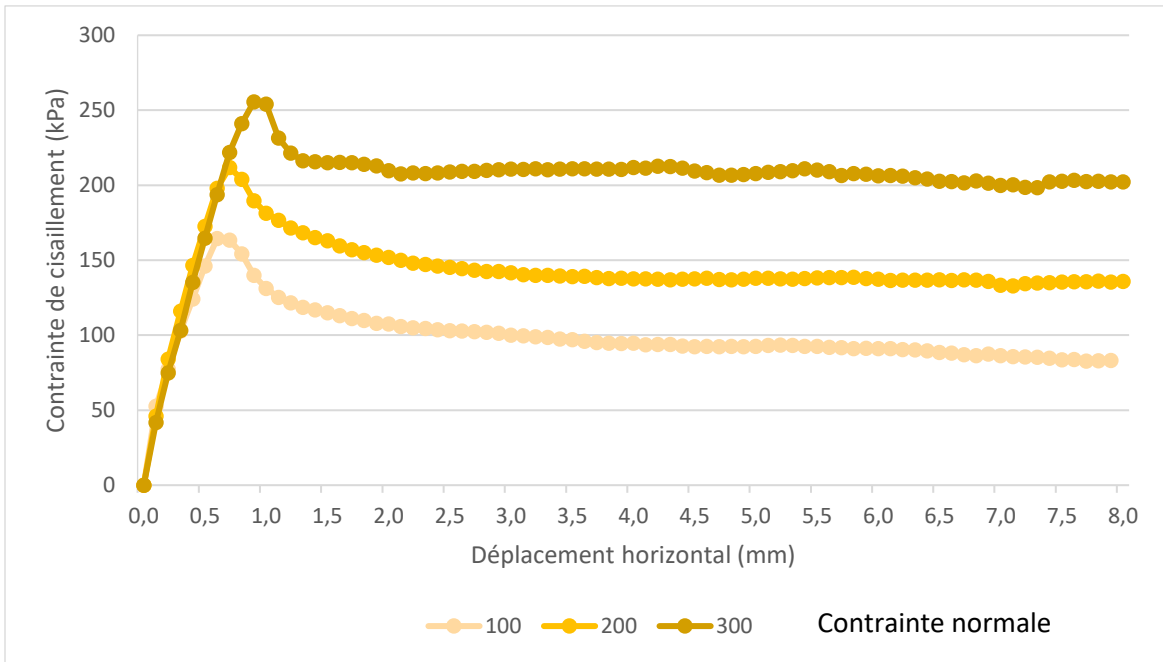


Figure 86: Evolution de la contrainte de cisaillement du sol traité à base d'activation alcaline (NaOH), cure 28 jours

$\phi = 24.52^\circ$; $c = 119.42 \text{ kPa}$

Traitement classique à base de la chaux

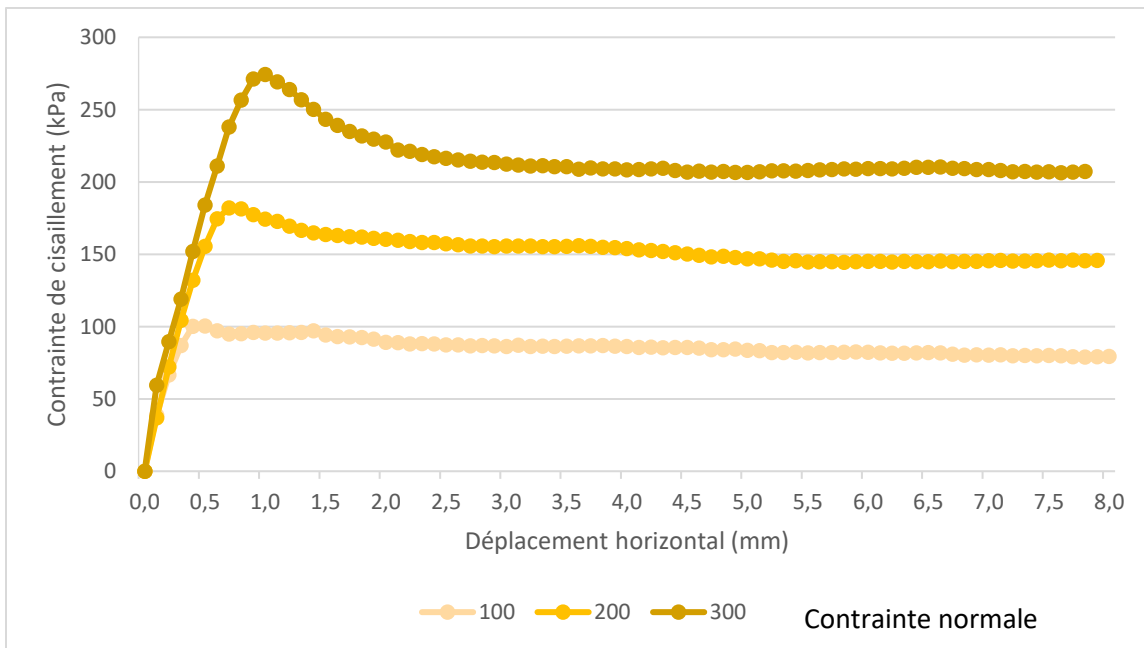


Figure 87: Evolution de la contrainte de cisaillement du sol traité à chaux après 28 jours de cure

$\phi = 41^\circ$; $c = 11.76 \text{ kPa}$

L'analyse des différentes courbes montre que l'ajout des précurseurs augmentent la résistance au cisaillement du sol, améliore les caractéristiques intrinsèques.

Concernant le traite au CVG, nous avons obtenu un angle de frottement de $\phi = 28.22$ et une cohésion $c = 151.85$, tandis que pour le traitement au MKG nous avons obtenu pratiquement le même angle de frottement $\phi = 28.22$ mais avec une cohésion $c = 247.61$. Cela peut s'expliquer par le faite que les particules de métakaolin sont plus fines que celle des cendres volantes ce qui justifie cette meilleure cohésion.

En revanche, concernant le traitement à la chaux la floculation des particules a permis d'obtenir un angle de frottement plus élevé par rapport aux autres traitements $\phi = 41$ mais la cohésion est très faible $c = 11.76$, ce qui ne permet pas de résister à l'effet de glissement des terrains.

De cette étude, nous pouvons dire que l'apport en particules fines des précurseurs agit sur la capacité d'échange cationique et permet de renforcer les liaisons entre les particules d'argiles et de former des particules plus grosses et plus stable entrainant une modification de la densité et provoquant ainsi un changement de la texture du sol [1]. Ce changement de comportement est aussi observé dans les propriétés géotechniques par la réduction de l'indice de plasticité (I_p) et par une élévation importante de la limite de plasticité (W_p) du sol sans modification significative de sa limite de liquidité (W_L). Le comportement du sol passe de l'état plastique (déformable) à l'état solide (rigide). Ce comportement permet de faciliter le travail des engins de chantier (compactage, circulation des engins, extraire et régalage, etc.).

D'une manière générale, le traitement au géopolymère aide à transformer physiquement et chimiquement les sols instables en matériaux utilisables. Ce qui permet de les réutiliser dans les projets en place au lieu de les excaver et de les déposer en zone de décharge.

3.6. Conclusion

En conclusion, cette étude a porté sur la faisabilité d'une nouvelle méthode de traitement non conventionnel appliquée sur une argile plastique en utilisant des produits alcali-activés ou géopolymères pour stabiliser les sols de mauvaises propriétés. Ce projet est basé sur une

démarche d'optimisation technique et environnementale (réduction de l'émission du CO₂) à travers l'utilisation des coproduits industriels comme les cendres volantes, les laitiers de hauts fourneaux et les métakaolins. L'utilisation de ces derniers permet de valoriser les sols de mauvaise propriété et en même temps d'être réutilisé en tant que matériaux de réemploi dans le domaine de génie civil. La mise au point de ce procédé de traitement est bénéfique pour l'environnement car il permet de réutiliser ses sols et de limiter l'extraction des sites ce qui permet de protéger les sites de stockage et de réduire l'ouverture des carrières.

Cette étude nous a permis de vérifier que l'application de l'alcali-activation et des géopolymères sur une argile gonflante de classe A4 permet d'améliorer ses propriétés géotechniques et mécaniques, notamment une augmentation de la résistance à la compression, une réduction du gonflement, une augmentation de la capacité portante.

Le traitement utilisé a permis d'améliorer la résistance à la compression du sol argileux jusqu'à 300%. Le meilleur résultat a été obtenu avec un traitement à base de métakaolin (MKG) ayant amélioré la résistance à la compression de plus de quatre fois supérieure à la résistance du sol non traité. Cette méthode de traitement non conventionnel utilisant l'alcali-activation des matériaux semble être une bonne alternative pour surmonter l'abondance de matière première qui est un bien pour le développement durable car cela permet de limiter leur propagation dans l'atmosphère protégeant ainsi la santé humaine et l'environnement.

D'autre part, l'étude nous a permis de montrer que l'on peut améliorer les caractéristiques physiques, géotechniques des sols traités et augmenter également leurs performances mécaniques afin qu'ils soient réutilisés en lieu et place au lieu de faire recours à l'excavation et le dépôt en zone de stockage.

Chapitre 4

Etude de la lixiviation et évaluation des effets du traitement sur les sols pollués

4.1. Introduction

Ce chapitre sera consacré à la présentation des résultats et discussions des tests de lixiviation. Ceci a pour but de suivre l'effet du traitement sur le relargage de métaux lourds notamment le cuivre car les sols peuvent contenir de grandes quantités de composés métalliques toxiques et sont considérés comme des déchets dangereux, ce qui oblige à les placer dans des centres de stockage spécifiques. Dans cette thèse, le cuivre a été retenu pour son effet toxique car parmi les polluants toxiques comme le zinc et le plomb, le cuivre est le plus toxique lorsqu'il est sous sa forme Cu^{2+} . Cette observation est également mentionnée dans la littérature par [45]. Un autre aspect ayant également conduit à ce choix, c'est qu'il peut être détecté plus facilement avec les moyens et méthodes d'analyse (UV-visible et fluorescence X) disponibles au sein de notre laboratoire. Nous avons choisi les tests de conformité et du tank test qui sont essentiellement des méthodes de caractérisation du comportement à la lixiviation destinées à des fins d'évaluation des risques de relargage du cuivre qui est nocif à l'environnement et à la santé humaine [102]. L'essai de conformité est régi par la norme NF EN 12457 utilise un rapport L/S = 10 l/kg de masse sèche et une granulométrie <4 mm. Le tank test est basé sur la norme néerlandaise NEN 7347 applicable sur les matériaux de construction et déchets solides granulaires.

Comme il a été décrit dans le chapitre 1, les essais de lixiviation constituent le moyen le plus indiqué pour évaluer l'efficacité du traitement et l'impact des déchets sur l'environnement. Par conséquent la stabilisation du cuivre peut être évaluée après traitement par les géopolymères.

L'objectif de cette étude était de tester la technique de stabilisation / solidification sur un sol argileux contenant du cuivre comme métal lourd en utilisant deux méthodes notamment la méthode de traitement conventionnel à la chaux et la méthode de traitement non conventionnel par alcali-activation et géopolymérisation. Les deux méthodes sont comparées en mettant en exergue les facteurs d'influence (Concentration de Cu, pH, potentiel Redox, conductivité) qui seront discutés. Les mesures des concentrations du cuivre (Cu), des pH, des potentiels redox et de conductivité électrique sont effectuées et discutées pour mieux comprendre le comportement à la lixiviation du cuivre notamment l'effet du traitement sur son relargage. Pour cela, nous avons préparé tous les mélanges pour évaluer l'effet du traitement sur le sol pollué.

Nous avons vu dans le chapitre 3 que le traitement par alcali-activation et géopolymérisation est une solution efficace et respectueuse de l'environnement. De plus, nous avons pu mettre en œuvre dans les conditions optimales des formulations pour obtenir un matériau résistant en terme de comportement mécanique. Nous avons également observé par MEB et par DRX les phases qui ont contribué à renforcer les propriétés physique et géotechnique. C'est pour cette raison que nous avons retenu les formulations qui ont donné de meilleurs résultats en terme de résistance mécanique. Ainsi, trois mélanges ont été étudiés dans le but de suivre la capacité de rétention des contaminants.

Les résultats des tests de lixiviation sont présentés sous forme de tableaux, des histogrammes et de figures afin d'interpréter les informations en détail. Pour faciliter la compréhension du programme expérimental, nous allons désigner chaque mélange par les appellations ci-dessous :

- SPS pour le sol pollué seul sans traitement (le dopage en cuivre est de 1000 ppm) ;
- SP+CVG pour le sol pollué et traité au géopolymère à base de cendres volantes ; le géopolymère est synthétisé avec des cendres volantes (10% en masse de sol sec) activées par une solution alcaline d'hydroxyde de sodium-NaOH (5% en masse de matière sèche) ;
- SP+MKG, le sol pollué traité au géopolymère à base de métakaolins ; le géopolymère est synthétisé avec de métakaolin (10% en masse de sol sec) activé par une solution alcaline d'hydroxyde de sodium-NaOH (5% en masse de matière sèche) ;
- SP+CHAUX pour le sol pollué et traité à la chaux ; le sol a été traité avec de la chaux (3% en masse de sol sec).

4.2. Influence du traitement sur la solidification du sol pollué

Comme nous avons pollué le sol argileux avec du sulfate de cuivre, nous avons procédé à la vérification de l'influence du cuivre comme métal polluant à certain degré et des sulfates qui sont considéré comme perturbateurs qui réduisent les résistances mentionné dans la littérature [2], [52], [63]. Selon [52], le cuivre a un effet retardateur de l'hydratation des matériaux cimentaires. Cette déclaration a été confirmé aussi par [105].

Pour pouvoir apprécier l'effet du traitement sur la solidification du sol pollué, nous avons testé pour les deux temps de cure (1jour et 7 jours), tous les échantillons avec les formulations retenues pour la lixiviation. Ces temps de cure (1jour et 7 jours) ont été choisis à cause du manque suffisant de temps des essais car la durée d'essai est de 64jours. La période de confinement qui a conduit à la fermeture de notre laboratoire ne nous a pas permis de réaliser les essais dans un délai plus large.

Les résultats dans l'histogramme Figure 88 ci-dessous :

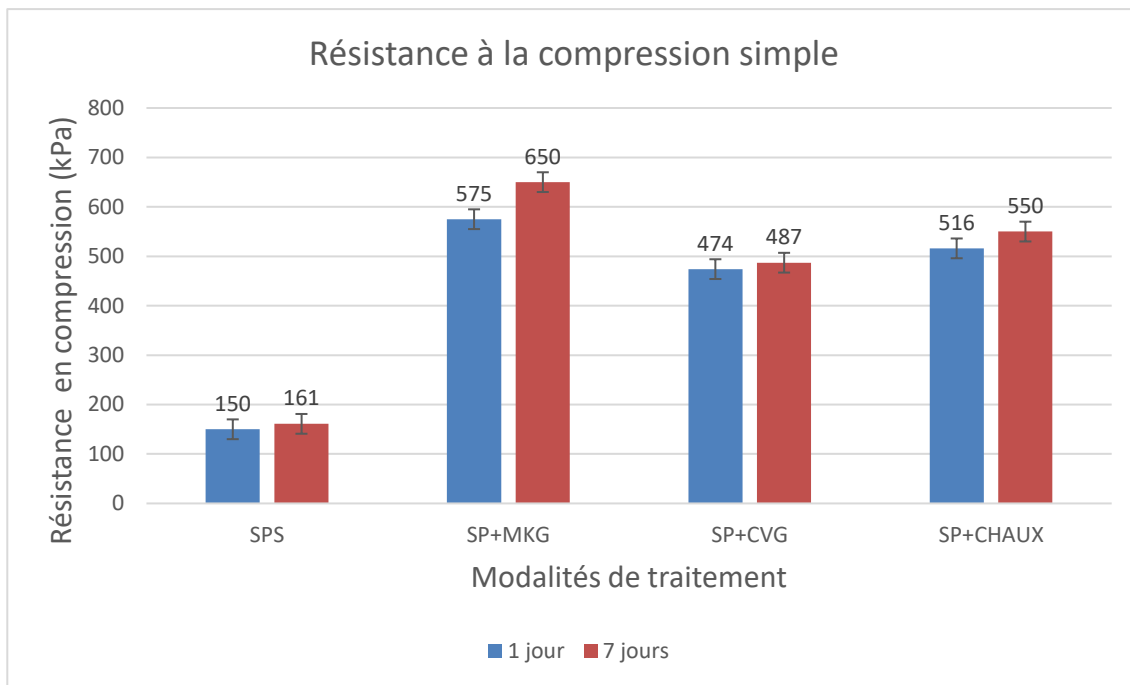


Figure 88: Résistance à la compression simple des sols pollués traités et non traité

Il se trouve que la pollution du sol avec le cuivre n'empêche pas le traitement. Tous les échantillons traités ont vu leur résistance à la compression simple augmentée par rapport à la valeur du sol non traité qui est de 150 ± 20 kPa à 1jour et 161 ± 20 kPa à 7jours de cure. Le meilleur résultat est obtenu avec le traitement à base de MKG. On observe une augmentation de la résistance qui varie de 150 ± 20 kPa (argile polluée seule SPS) à 575KPa en seulement 24h avec le traitement MKG qui évolue à 650kPa à 7 jours de cure.

Rc	1 jour (kPa)	7 jours (kPa)
SPS	150±20	161±20
SP+MKG	575±20	650±20
SP+CVG	474±20	487±20
SP+CHAUX	516±20	550±20

Tableau 17: Résistance à la compression simple des échantillons traités et non traité à 1 et 7 jours de cure

La même observation a été confirmée pour le sol non pollué et traité avec MKG (confère chapitre 3). L'ordre de grandeur de ces valeurs est très proche. L'introduction du cuivre de manière artificielle dans le sol n'a pas eu d'effet néfaste pour la solidification/stabilisation. Donc on peut confirmer que le traitement à base de géopolymères peut être utilisé comme traitement de solidification/stabilisation.

Le traitement à base de CVG a connu une légère augmentation en fonction du temps de cure mais ils apportent néanmoins un gain deux fois plus grand que l'argile polluée seule sans traitement variant de 474KPa en 24h et à 487KPa respectivement à 1 jour et 7 jours de cure.

Le traitement avec la chaux permet également d'apporter un gain à la résistance à la compression simple deux fois plus grand que l'argile polluée seule variant de 517KPa et 550KPa respectivement à 1 jour et 7 jours de cure.

4.3. Influence du traitement sur la stabilisation du sol pollué

4.3.1. Essai de Conformité

L'essai de conformité est un essai à court terme qui permet de déterminer les concentrations relarguées de polluants afin de vérifier que ces valeurs de concentrations sont conformes aux seuils de référence fixés par la réglementation. Dans notre cas, la détermination des concentrations de cuivre pour l'essai de conformité a été réalisée par Spectroscopie UV-visible et par fluorescence X (FRX). L'analyse UV-visible a été utilisée pour son aspect quantitatif très précis. La courbe d'étalonnage obtenue donne l'absorbance en fonction de la concentration. La concentration de l'éluat étudié est déterminée par interpolation linéaire sur la courbe d'étalonnage.

Les concentrations de Cu dans les éluats obtenus pour les éprouvettes de SP+CV et SP+MK sont faibles et trop proches malgré la quantité importante qui a été incorporé dans le sol artificiellement (1000ppm). Cependant, nous notons que l'éprouvette SP+MK représente la concentration de Cu la plus faible alors que la concentration de Cu dans le mélange SP+LIME est nettement plus grande que la concentration de tous les autres traitements en géopolymères. En effet, le sol utilisé est composé de 23% d'oxyde de fer (d'après l'analyse FRX), ce qui peut favoriser la fixation du cuivre [45]. Il a été montré également dans la littérature [45], [102], [129] que pour un sol, un relargage lent peut être dû à des mécanismes de diffusion à l'intérieur des pores du fait du traitement car le sol devient compact et présente moins de vides. L'absence des pores ne favorise pas la mobilité des espèces susceptibles d'être lixiviées. Cependant, le traitement empêche le relargage du cuivre.

Une calibration de l'appareil a été nécessaire pour valider les résultats des analyses par la suite. La calibration de l'appareil est effectuée d'une façon récurrente afin d'assurer la bonne stabilité de nos mesures. Nous avons préparé cinq solutions étalons de concentrations différentes en cuivre (0,1mg/L, 0,2mg/L, 0,3mg/L, 0,4mg/L, 0,5mg/L). On obtient une courbe d'étalonnage de coefficient de corrélation $R=0,9927$. Les concentrations du Cu dans les échantillons est déterminée par interpolation directe sur la courbe d'étalonnage.

La courbe d'étalonnage est présentée sur la Figure 89 ci-dessous.

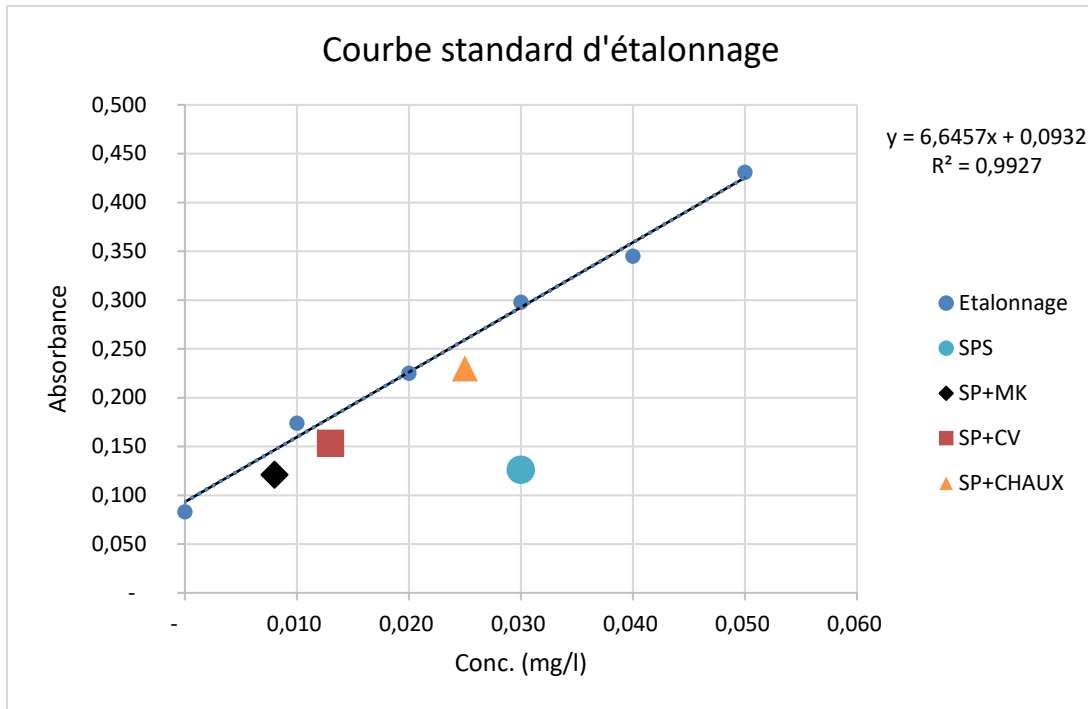


Figure 89 : Courbe d'étalonnage et concentrations de cuivre relarguées pour les sols traités et non traité

Nous rappelons ici que le dopage initial étant de 1000ppm, nous constatons donc sur cette courbe que les concentrations de cuivre des différents échantillons traités ont diminué.

Les valeurs sont récapitulées dans le tableau 1 ci-dessous :

Echantillons	Concentration UV-visible (ppm)	Concentration FRX (ppm)
SPS	30 ±2	32 ±2
SP+CHAUX	25 ±2	22 ±2
SP+CV	13 ±2	14 ±2
SP+MK	6 ±2	6 ±2

Tableau 18: Concentration de Cu relargué après lixiviation des échantillons traités et non traité

Les valeurs de concentrations obtenues par FRX sont proches de celles obtenus avec l'UV-visible. Le relargage de cuivre est très faible par rapport au dosage initial (1000ppm). Cela est dû à l'effet du traitement sur le sol pollué qui confirme que le cuivre a été piégé dans le sol et qu'il n'a pas été lixivié. En effet, le traitement a rendu le sol plus compact et les particules sont solidement liées diminuant ainsi la mobilité des espèces susceptibles d'être lixiviées. Aussi, suite aux échanges cationiques, il peut exister des phénomènes de substitution entre Cu^{2+} et des cations

divalents de taille et d'électronégativité similaires et le Cu peut donc coprécipiter avec l'oxyde de fer [45]. Nous pensons que la dissolution des espèces et leur réorganisation a engendré des échanges cationiques ayant fixés l'élément cuivre dans la matrice du sol. Cette observation a été mentionné dans la littérature [116] expliquant que le géopolymère provoque un effet de compactage sur la matrice granulaire ce qui rend le sol imperméable et donc empêche la solubilité des espèces. Les auteurs ont utilisé des géopolymères à base de cendres volantes et ils ont observé que c'est l'effet de liaison du gel géopolymère qui contribue à l'amélioration des propriétés physiques et mécaniques des échantillons stabilisés, ce qui confère au matériau des propriétés plus stable. L'application des géopolymères pourrait donc être une solution viable dans la stabilisation.

4.3.2. Essai de diffusion « Tank Test »

L'essai de diffusion « tank test » est un essai de caractérisation du comportement à la lixiviation à long terme. Il permet d'obtenir des informations sur le relargage des polluants à long terme et d'estimer le risque de contamination environnemental et humaine. Pour suivre l'efficacité du traitement et la stabilisation du polluant dans le temps, nous avons effectué un essai de lixiviation selon la norme NEN7347 (tank test) qui correspond le mieux à notre cas puisque le matériau utilisé est de type granulaire. Les échantillons étudiés ont subi une cure de 1 jour et de 7 jours dans le but de voir l'efficacité du temps de cure. Nous avons quelques difficultés à cause de la période de confinement qui a conduit à la fermeture de notre laboratoire, cela ne nous a pas permis de réaliser les essais dans un délai plus large. Donc ces temps de cure (1jour et 7 jours) ont été choisis à cause du manque suffisant de temps des essais car la durée d'essai est de 64jours.

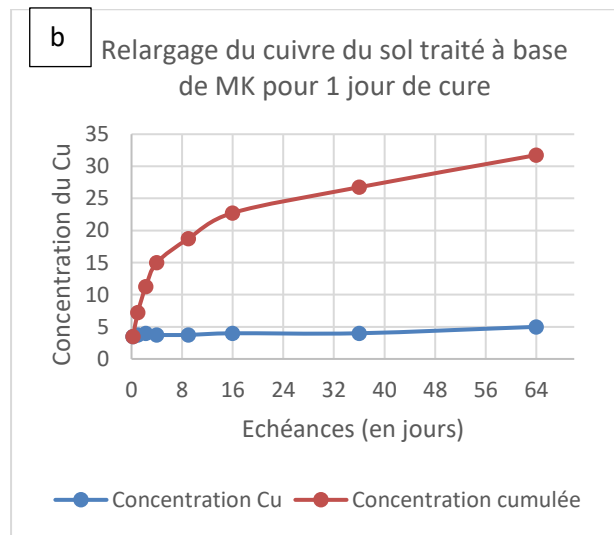
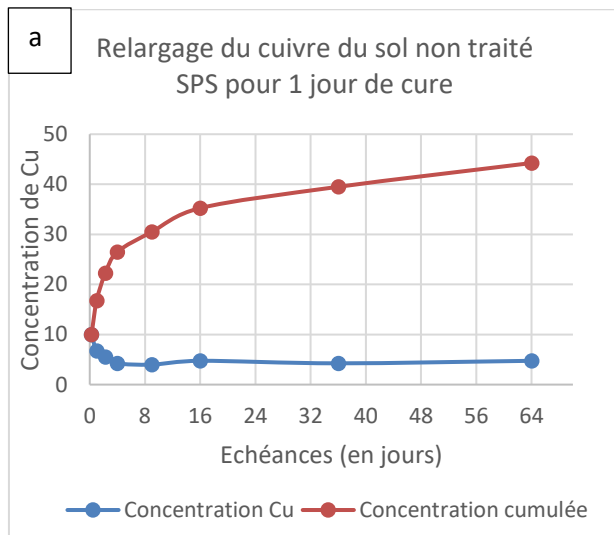
a) Détermination des concentrations des échantillons à 1 jour de cure

Les résultats sont présentés sous forme de concentrations cumulées en fonction des échéances (6h, 1jr, 2jrs, 4jrs, 9jrs, 16jrs, 28jrs, 36jrs et 64jrs). La quantité du cuivre relarguée augmente dans le temps jusqu'à l'échéance de 64 jours et les valeurs sont très inférieures par rapport au dopage initiale de 1000 ppm. Des études précédentes [38], [45] ont montré que malgré que le cuivre est fixé par échanges cationiques jusqu'à saturation des sites échangeables, les concentrations

relarguées sont de l'ordre de 100ppm pour un dosage initial de 1000ppm. D'autres études [130] ont montré que le cuivre peut relargué à des concentrations plus élevées pouvant aller jusqu'à 200ppm.

Dans notre cas, les concentrations obtenues sont nettement inférieures de 100ppm. De même pour les concentrations cumulées, nos valeurs sont inférieures à 50ppm.

La Figure 90 montre les concentrations de cuivre relarguées à différentes échéances pour tous les traitements ainsi que le sol pollué seul sans traitement. Les résultats sont présentés sous forme de courbes de concentration cumulées ci-dessous :



c

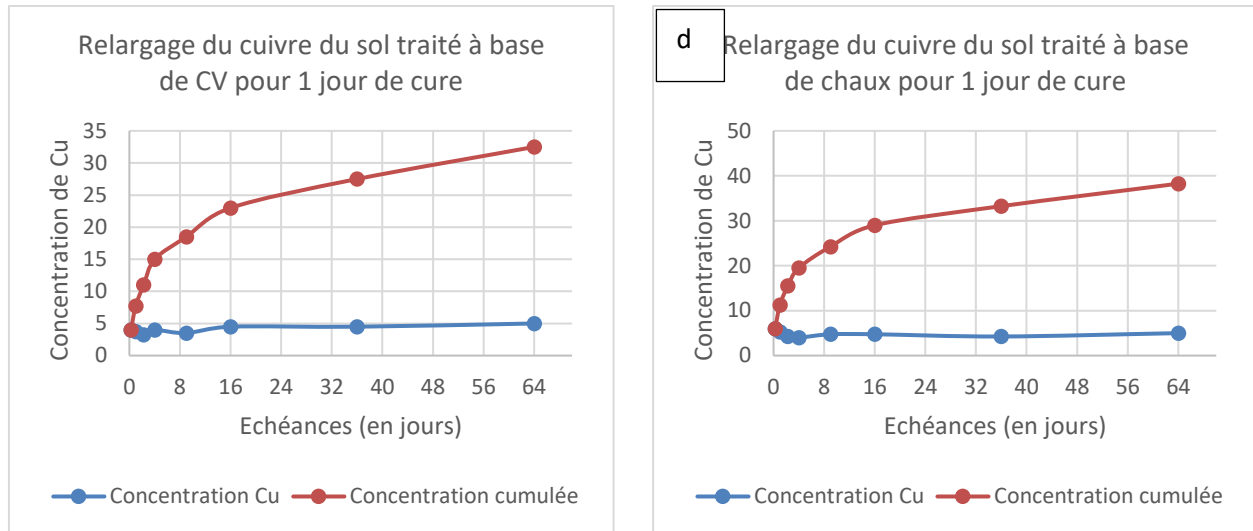


Figure 90: Concentration de cuivre relarguée a) sol pollué sans traitement, b) sol pollué traité à base de MK, c) sol pollué traité à base de CV, d) sol pollué traité à base de chaux (1jour de cure)

Malgré la rétention du cuivre par le fer, nous avons pu observer que le traitement par alcali-activation et géopolymérisation est plus efficace que le traitement conventionnel à la chaux. Naturellement présent en petite quantité dans les sols, les oxydes métalliques peuvent être de bons adsorbants (Deschamps, 2006). Ils peuvent être utilisés comme amendements pour augmenter la capacité de rétention des métaux lourds d'un sol.

La Figure 91 ci-dessous montre les concentrations cumulées des échantillons traités et non traité. On peut voir les courbes de lixiviation cumulée (Figure 91) pour les différentes formulations. Le cumul de relargage le plus faible de 31ppm est obtenu avec le SP+MK contre 44ppm pour le sol pollué sans traitement. Le traitement à base de CV est en deuxième position avec un relargage de 32ppm. Le traitement à la chaux est en dernière position avec 38ppm.

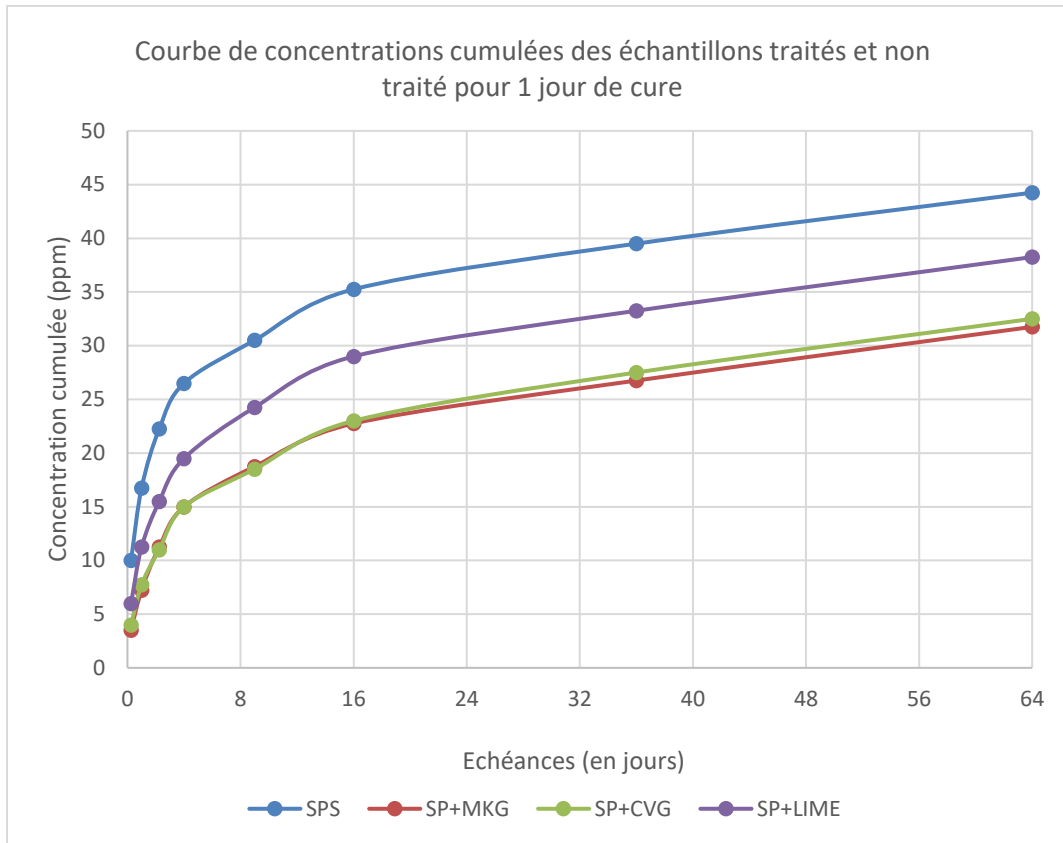
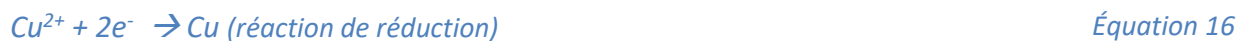


Figure 91: Concentration cumulée des échantillons traités et non traité (1jour de cure)

En effet, le fer perd deux électrons qui sont captés par les ions Cu^{2+} pour former du cuivre métal Cu. On peut dire qu'il transfère d'électrons du fer vers le Cu^{2+} selon les équations [Équation 15](#) et [Équation 16](#) ci-dessous :



Les couples Fe/Fe^{2+} et Cu/Cu^{2+} forment deux couples oxydoréducteurs, d'où on peut écrire le bilan selon l'[Équation 17](#) ci-dessous:



Les mêmes observations ont été mentionnées dans la littérature [36], [45]. En effet, [36] a utilisé des géopolymères synthétisés à base de métakaolin et l'auteur affirme que la porosité est une caractéristique très importante non pas pour contrôler les propriétés mécaniques des matériaux,

mais également pour expliquer l'effet des géopolymères sur les matériaux traités afin de piéger les métaux lourds dans la matrice. Quant à [45] qui a travaillé sur la lixiviation du cuivre et du chrome à partir des sols contaminés, l'auteur observe que le Cu(II) est complètement fixé sur les sols à environ 75 %. Pour l'auteur, il est généralement admis que si le Cu(II) reste en solution à d'aussi fortes concentrations, c'est qu'il est complexé par des composés organiques solubles.

Il existe plusieurs études (García et al., 2004 ; Potgieter et al., 2006) qui ont montré que la chaux permet de réduire la mobilité des métaux lourds comme le plomb, le nickel, et le cuivre à partir d'une solution aqueuse. L'adsorption des métaux dans des solutions monométalliques se fait alors dans l'ordre d'efficacité suivant : $Pb > Ni > Cu$. De plus, ces capacités d'adsorption ne varient pas beaucoup avec le pH (pH testé : de 3 à 10), sauf pour le plomb qui est difficilement adsorbable à des pH inférieurs à 7. Le rôle de la chaux dans la mobilité des métaux lourds est quelque fois controversé. Par exemple selon (Porter et al., 2004), la chaux permet de diminuer la lixivibilité des métaux lourds. Cependant, d'autres études (Mench et al., 2003 ; Seaman et al., 2003) ont permis de montrer que la chaux peut augmenter la mobilité des métaux lourds.

Dans notre cas, nous observons que la concentration de l'éluat du sol pollué au cuivre puis traité à la chaux est plus concentrée en Cu que les deux autres éluats de sols traités aux géopolymères. La chaux, grâce à sa réaction pouzzolanique permet de solidifier le sol. Elle possède l'avantage de compacter le sol grâce à l'effet de floculation, ce qui permet d'augmenter les caractéristiques mécaniques du sol. Le compactage diminue les pores et limite la mobilité des polluants. Mais la stabilisation est faible par rapport au traitement avec les géopolymères car la perméabilité permettant de stopper la mobilité des polluants est faible. Ce qui justifie que la chaux ne permet pas le piégeage des polluants dans la matrice granulaire. Donc nous supposons que la diminution de la concentration de Cu dans l'éluat SP+CHAUX est dû à la présence du Fer.

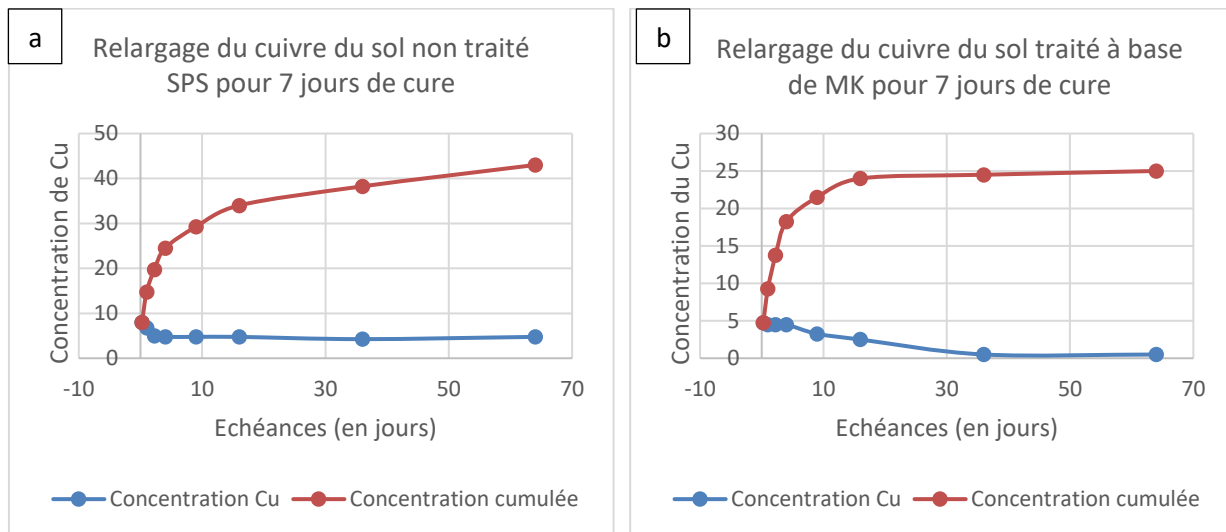
Les traitements avec SP+CV et SP+MK ont donné des valeurs de concentrations de cuivre très petites par rapport aux autres traitement. Cette diminution de concentration de cuivre est due à l'alcalinité apporté par l'ajout du géopolymère. En effet, selon l'étude de [131], pour des pH alcalins, le Cu précipite facilement en CuO, et sous forme de carbonates en $Cu_2(OH)_2CO_3$. Dans des sols de surface, le Cu est sous forme de Cu(II). Sa forte adsorption avec une large variété de

constituants (Matière organique, oxydes, carbonates, etc.) le rend peu soluble pour des pH supérieurs à 5. Donc le relargage de Cu diminue en présence de Fe, de matière organique et d'un pH alcalin.

Les précipitations de cuivre dans les sols alcalins étaient connues depuis 1966. Le Cu est retenu sous forme de précipité dans les sols alcalins, avec des quantités négligées. Son élimination peut être réalisée soit sous forme d'hydroxyde ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) à pH allant de 9 à 10,5, soit de carbonate (CuCO_3) à des pH élevés. Comme il a déjà été mentionné précédemment, le pH du lixiviat se situe à une haute alcalinité, créant ainsi les conditions idéales pour la précipitation du Cu.

b) Détermination des concentrations des échantillons à 7 jour de cure

Les résultats sont résumés dans les tableaux ci-dessous



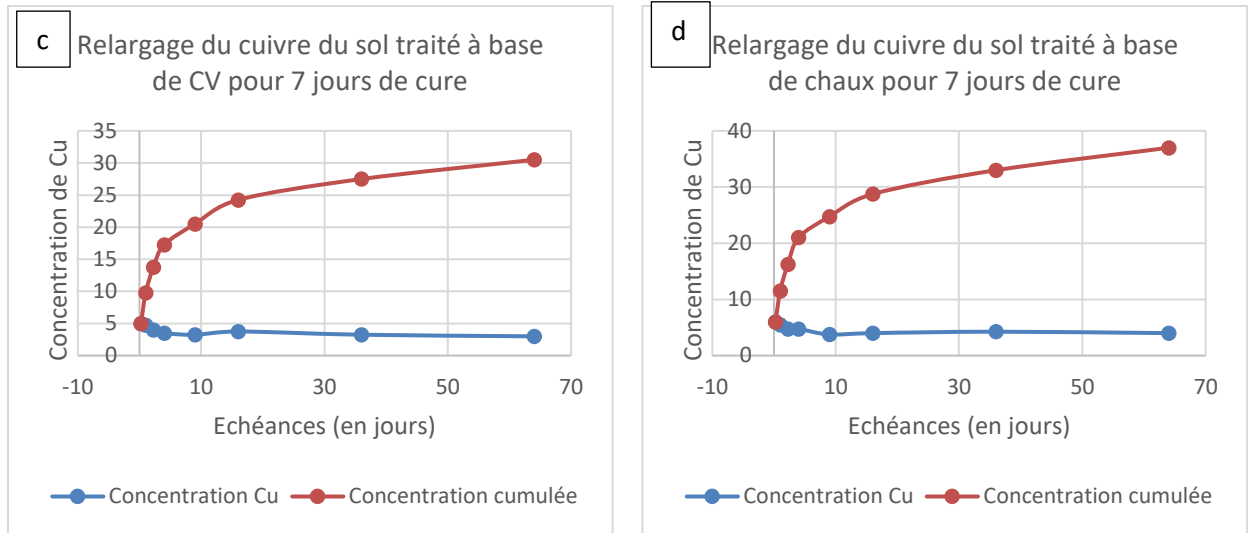


Figure 92: Concentration de cuivre relarguée a) sol pollué sans traitement, b) sol pollué traité à base de MK, c) sol pollué traité à base de CV, d) sol pollué traité à base de chaux ((7 jours de cure)

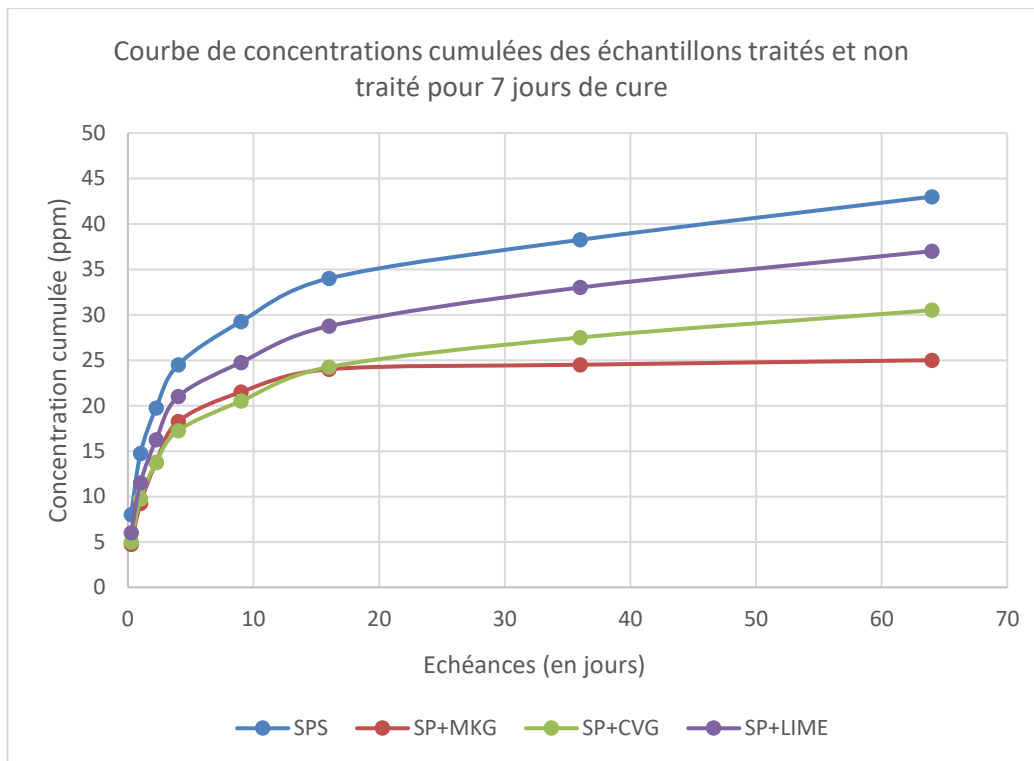


Figure 93: Concentration cumulée des échantillons traités et non traité (7 jours de cure)

Les concentrations de cuivre relarguées pour les échantillons à sept jours Figure 92 et Figure 93 de cure sont inférieures par rapport aux résultats des échantillons à un jour de cure. Le temps de cure a un effet sur la rétention des polluants dans la matrice de sol.

Comme nous avons détaillé dans le chapitre 1, la diffusion est un mécanisme de transfert qui produit le phénomène de transport irréversible qui tend à homogénéiser la composition du milieu. Le lessivage est défini par le terme anglais « surface wash-off » car il se fait essentiellement en surface. Les éléments solubles, présents en surface, se dissolvent rapidement au contact de la solution lixiviante. Le phénomène de la diffusion a été le processus dominant pendant les 64 jours d'essais pour les deux temps de cure, 1jour et 7jours. Cette diffusion a été accompagnée d'un lessivage de surface pour certains cas comme nous pouvons voir sur le Tableau 19 pour le cas des sols traités à 7 jours de cure. En effet, malgré la diffusion, le lessivage a pu se produire à partir de la couche extérieure de l'éprouvette car c'est la partie supérieure qui est en contact avec la solution lixiviante.

La détermination du mécanisme de lixiviation a permis de confirmer que le phénomène de diffusion est le plus dominant. Le lessivage apparait seulement pour le traitement ayant eu une durée de cure de 7 jours. Concernant les critères mentionnés dans cette partie, nous avons déduit que le mécanisme de relargage dans notre étude correspond à la « diffusion ». Le critère ci-dessus est rempli pour tous les éluats sur un temps de cure d'un jour à 7 jours.

Le Tableau 19 ci-dessous synthétise les résultats obtenus de la section 2 à 7 (norme) de chaque matériau.

Temps de cure	Mélange	Mécanisme de lixiviation	Facteur de concentration	Régression linéaire	
				Pente	Ecart type
1 jour	SPS	<i>Diffusion</i>	7,60	0,41	0,40
	SP+CHAUX	<i>Diffusion</i>	7,93	0,41	0,41
	SP+CV	<i>Diffusion</i>	13,64	0,53	0,50
	SP+MK	<i>Diffusion</i>	21,38	0,63	0,58

7 jours	SPS	<i>Diffusion</i>	7,60	0,41	0,40
	SP+CHAUX	<i>Diffusion /Lessivage</i>	8,53	0,07	0,55
	SP+CV	<i>Diffusion /Lessivage</i>	7,56	0,090	0,50
	SP+MK	<i>Diffusion /Lessivage</i>	10,94	1,36	0,57

Tableau 19 : Mécanisme de lixiviation selon le coefficient CF, rc et sdrc pour la sous-section 2 à 7.

Les géopolymères ont joué un rôle important dans ce processus car il y a eu un faible échange qui prouve que le cuivre a été piégé dans la matrice du sol d'où le faible taux de relargage de cuivre. L'effet du traitement aux géopolymères a permis donc d'avoir un sol bien compacté avec de petites pores voire imperméable, ce qui réduit la mobilité des polluants entre la matrice granulaire et la solution lixiviante traduisant ainsi un faible taux de concentration du cuivre au sein de l'éluat. Il a été observé une forte diminution de la concentration de cuivre de 1000 mg/kg à environ 0,0015 mg/kg, ce qui très faible par rapport au dosage initial. Des études ont montré que la présence de l'oxyde de fer est un élément principalement rétenteur du cuivre selon [45].

Sur la base des coefficients de diffusion calculés dans les incréments analysés, nous avons enregistré une faible mobilité du cuivre à pH alcalin, cela indique un impact sur la lixiviation des contaminants des déchets sous forme granulaire. La durée de l'essai de diffusion entraîne une diminution du rejet de volume de cuivre. Ceci est confirmé par le faible taux de relargage au niveau de la lixiviation des éléments.

Le récapitulatif des résultats obtenus après le calcul de toutes les formules de la lixiviation par diffusion d'un matériau par unité de surface est résumé dans le tableau 20 ci-dessous.

Coefficient de Lixiviation	Temps de cure	SPS	SP+CHAUX	SP+CV	SP+MK
$\epsilon_{x,y}$	1 j	7,03	7,00	7,02	6,98
	7 j		6,05	6,50	6,45
ϵ_{64}	1 j	10,49	10,73	10,45	10,45

	7 j		9,49	9,52	9,44
ϵ_{64}^*	1 j	5,81	5,74	5,55	5,58
	7 j		3,40	3,39	3,24

En général, le tank test est un essai de diffusion mais il peut y avoir de lessivage dans certaines

Tableau 20 : Coefficients de la lixiviation par diffusion d'un matériau par unité de surface échéances voire de dissolution. Mais en globalité c'est de la diffusion qui a été constatée, c'est pour ça que le tank test est souvent appelé essai de diffusion.

La détermination des coefficients de diffusion par unité de masse et les variables dérivées ont été calculés et les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau 21 ci-dessous :

Coefficients	Temps de cure	SPS	SP+LIME	SP+CV	SP+MK
<i>De</i>	1 j	4,46.10 ⁻²¹	4,44.10 ⁻²¹	4,42.10 ⁻²¹	4,44.10 ⁻²¹
	7 j		3,65.10 ⁻²¹	3,67.10 ⁻²¹	3,61.10 ⁻²¹
<i>ρ De</i>	1 j	20,35	20,35	20,35	20,35
	7 j		20,43	20,43	20,44
<i>U_{diff,t}</i> (mg/kg)	1 j	6,12.10 ⁻⁶	6,11.10 ⁻⁶	6,09.10 ⁻⁶	6,10.10 ⁻⁶
	7 j		5,54.10 ⁻⁶	5,55.10 ⁻⁶	5,51.10 ⁻⁶
<i>UP_{diff,t}</i>	1 j	2,79.10 ⁻⁸	2,78.10 ⁻⁸	2,71.10 ⁻⁸	2,78.10 ⁻⁸
	7 j		2,52.10 ⁻⁸	2,53.10 ⁻⁸	2,51.10 ⁻⁸

Tableau 21 : Coefficients de diffusion et calcul des variables dérivées.

Le processus de polycondensation se déclenche pour former un gel qui ressemble à une colle imperméable autour des grains qui a la capacité de piéger le polluant pour l'immobiliser ce qui justifie le fait que la mobilité du Cu a été réduite.

La géopolymérisation semble avoir une grande influence sur la capacité éventuelle de l'immobilisation du cuivre. Les mêmes observations ont été faites également dans la littérature selon [117] , il est mentionné que la tendance relative à la matrice ayant des petits pores et la résistance la plus élevée présente une meilleure capacité d'encapsulation. Selon [38], le processus d'hydratation provoque l'ionisation du Cu et conduit à sa précipitation sous forme de Cu amorphe en raison du pH élevé. Ainsi, les polluants pourraient être adsorbés et susceptibles d'être encapsulés à l'intérieur de la matrice.

En résumé, ce sont donc les changements de conditions redox qui semblent les plus importantes sur la remobilisation du Cu. En effet, il a été démontré qu'en présence d'une solution basique, le cuivre se substitue au calcium dans les CSH, les CAH et l'ettringite [52]. D'autres auteurs ont montré que le cuivre peut être fixé à la surface des CSH en réagissant avec les groupements silanols des CSH [46].

Pour une concentration donnée dans la solution, les sols retiennent mieux les espèces cationiques (comme Cu^{2+}) lorsque le pH ou la CEC sont élevés ou encore s'ils contiennent de fortes teneurs en oxydes de Fer et Aluminium car ce dernier est principalement un très bon rétenteur du cuivre.

4.3.3. Résultats des paramètres de mesure

Les paramètres de mesure concernent les mesures de :

- Le potentiel hydrogène (pH)
- La conductivité électrique,
- Le potentiel Redox.

4.3.3.1. Le potentiel hydrogène (pH)

Un sol n'a pas de pH proprement dit, il s'agit de celui donné par la solution aqueuse contenue dans le sol et qui oscille en général entre 4 et 8 [45]. Le pH permet de mesurer l'alcalinité des solutions et de contrôler leur neutralité pour un $\text{pH}=7$ (c'est-à-dire acide la solution de pH inférieur à 7 et basique pour la solution de pH supérieur à 7). La solution lixiviante est de l'eau déminéralisée supposée à un pH neutre. Ainsi le pH est un facteur important pour l'étude de l'adsorption des polluants, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption [36].

Les résultats obtenus pourraient donner un aperçu pour une réutilisation bénéfique car les milieux alcalins sont prédominants. L'essai de lixiviation pourrait fournir des informations utiles sur la performance environnementale à long terme des déchets stabilisés puisque le pH est maintenu quasi constant tout au long du cycle de lixiviation pour tous les traitements.

Les valeurs des pH mesurés sont présentées sous forme de courbe de pH en fonction des échéances de lixiviation Figure 94 ci-dessous :

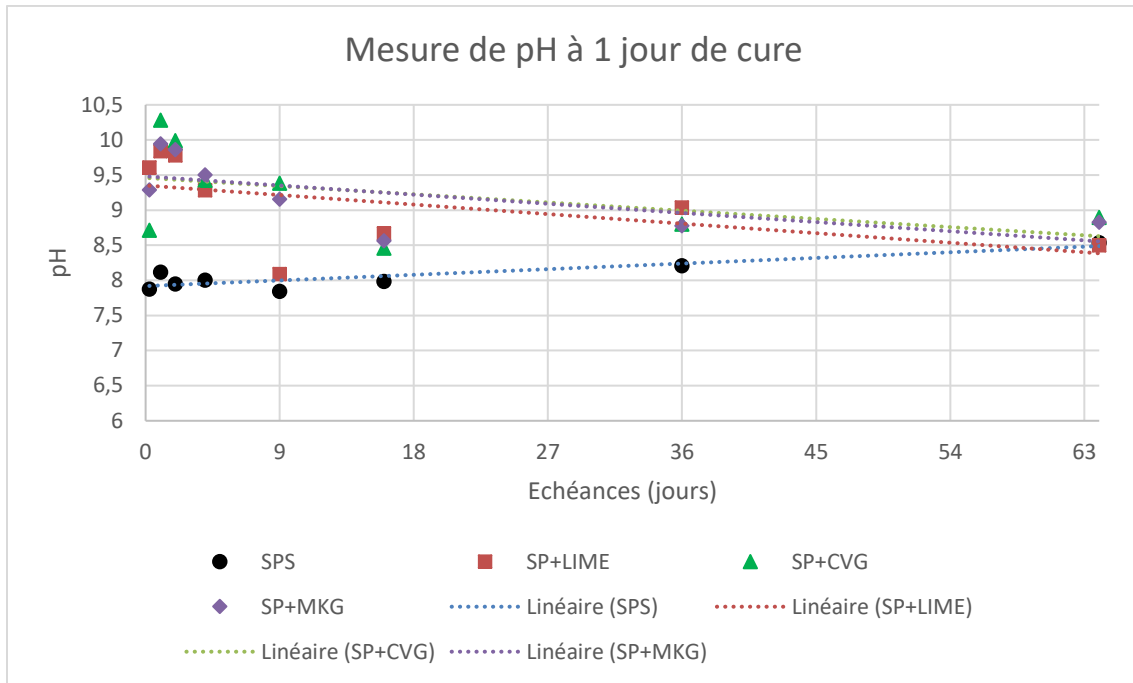


Figure 94: Mesure des pH des éluats pour les échantillons à 1 jour de cure

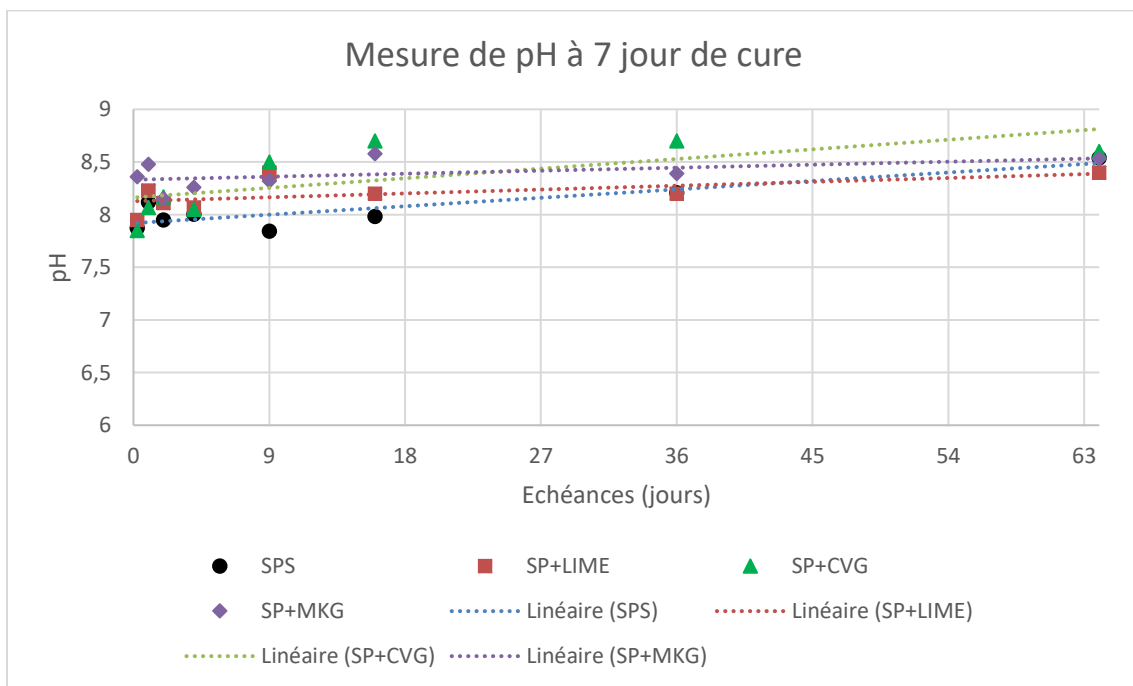


Figure 95: Mesure des pH des éluats pour les échantillons à 7 jour de cure

Les échantillons traités présentent des valeurs de pH élevés Figure 95, ceci montre que les solutions sont basiques et favorisent donc la prise du traitement ce qui provoque l'effet d'encapsulation des polluants dans la matrice du sol.

Tous les pH sont supérieurs à 8 donc les solutions analysées sont basiques, ce qui confirme la présence de l'alcalinité des traitements.

La stabilisation des déchets est le processus par lequel les matériaux subissent des changements chimiques afin de stabiliser ou de convertir les contaminants en une forme chimique moins soluble en réduisant leur mobilité dans l'environnement (Paria et al, 2006).

Concernant la stabilisation à la chaux, (Omotosho et al., 2005) ont montré qu'elle est inefficace dans la plupart des sols organiques, car les composés organiques sont généralement non polaires, hydrophobes et ne réagissent pas avec les liants inorganiques.

Dans notre cas l'apport de l'alcalinité augmente le pH pour toutes les solutions. En effet, ce paramètre varie entre 7,8 et 10,2 pour l'essai de lixiviation tank test. Cela est due à la forte alcalinité apportée par l'ajout de la solution d'hydroxyde de sodium NaOH, qui est très basique, lors des mélanges de sols avec les géopolymères. Dans une étude précédente selon [38], il a été observé que, lors du traitement que, le pH du lixiviant dans la matrice de sol est élevé, ce qui semble être d'une grande importance dans le processus de la stabilisation du contaminant. L'élimination du Cu des sources contaminées (sols) peut être réalisée à pH allant de 9 à 10,5. Les conditions alcalines idéales pour la précipitation du Cu se produisent lorsque le pH du lixiviat se situe entre 10 et 12 [38], [130].

L'état d'équilibre de pH peut être atteint lors de l'essai de diffusion lorsque le contact entre le sol et la solution lixiviante est réalisé dans les condition de l'essai mais cette déclaration a été sous-estimée par [100] et il suggère plutôt que l'équilibre est atteint seulement à la surface du matériau traité. L'auteur ajoute également que l'alcalinité à l'intérieur de la matrice solide n'est pas capable de créer un environnement de pH élevé autour de la surface. Ce qui n'est pas toujours le cas pour toutes les études sur le comportement de lixiviation des matériaux pollués.

Dans notre cas, nous pensons que l'activité des géopolymères synthétisés par activation alcaline est principalement responsable de cet environnement de pH élevé et que cela peut favoriser la rétention des polluants dans la matrice solide. En analysant les résultats des échantillons traités à un jour de cure puis soumis à la lixiviation et les résultats des échantillons après sept jours de cure, nous observons que le traitement aux cendres volantes et celui des métakaolins présentent le pH le plus élevé respectivement 8,90 et 8,83. Alors que la chaux a un pH proche de celui du sol non traité respectivement 8,2 et 8,4. Cela indique que les conditions de traitement avec les géopolymères sont meilleures pour la rétention du cuivre dans la matrice que celui du traitement à chaux. Les valeurs des concentrations mesurées sous ces deux environnements confirment que la performance environnementale est plus efficace avec ses deux traitements.

4.3.3.2. Conductivité des solutions

La conductivité des solutions donne une information sur leur capacité à conduire le courant électrique. La conductivité des éluats Figure 96 augmentent au cours du temps dû au relargage de différentes espèces qui peuvent créer des ions positifs. Les échantillons traités présentent des valeurs de conductivités plus grandes que les échantillons non traités, cela peut être dû à la présence des aluminosilicates qui sont également considérés comme des conducteurs mais aussi

à la présence de l'oxyde de fer. Nous pouvons observer des histogrammes de la variation de la conductivité pour l'essai de conformité :

SPS : Une valeur de la conductivité de 392,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$,

SP+CHAUX : Une valeur de la conductivité de 493 $\mu\text{S}/\text{cm}$,

SP+CV : Une valeur de la conductivité de 321,7 $\mu\text{S}/\text{cm}$,

SP+MK : Une valeur de la conductivité de 297,6 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

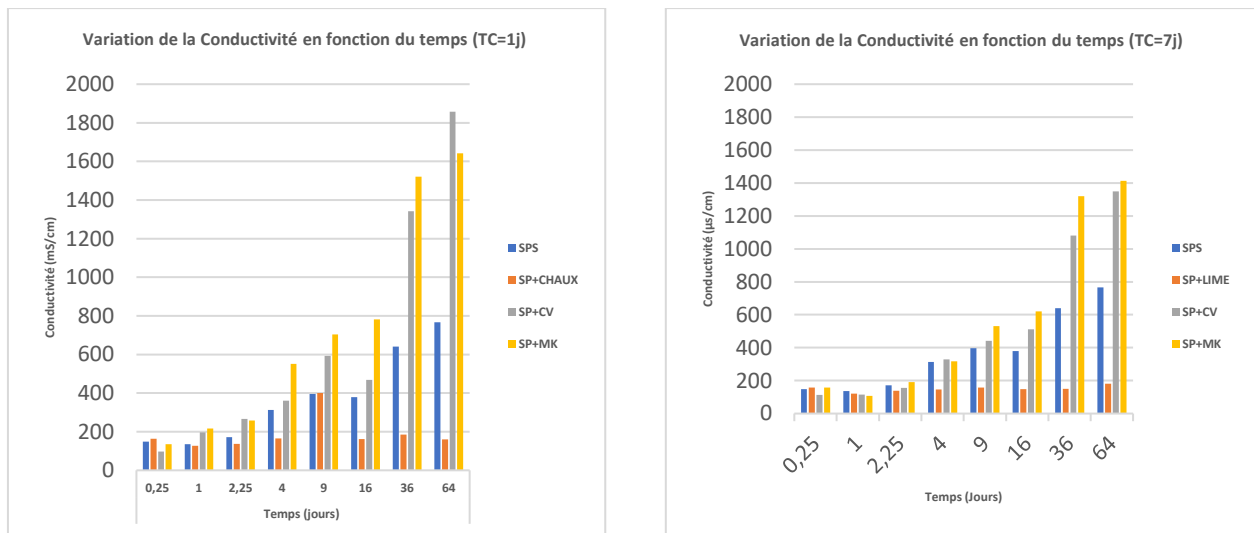


Figure 96: Conductivités des solutions pour la diffusion

Les valeurs minimales et maximales de la conductivité des solutions analysées sont récapitulées dans le tableau ci-dessous :

Echantillon	Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)			
	Temps de cure = 1j		Temps de cure = 7j	
	Min	Max	Min	Max
SPS	136,1	766,7	136,1	766,7
SP+CHAUX	104,1	126,8	121,8	180,4
SP+CV	96,5	1857	114	1349
SP+MK	136,1	1642	107,1	1412,5

Tableau 22: Valeurs minimales et maximales de la Conductivité.

Le sol traité avec le géopolymère à base de MK présente la plus petite valeur de conductivité, ce qui signifie que la quantité de métaux conducteur est faible et que le traitement a réussi à piéger le cuivre dans la matrice du sol.

La conductivité des solutions caractérise leurs aptitudes à laisser passer le courant donc les charges peuvent se déplacer librement. Le sol pollué seul sans traitement présente une conductivité de $766,7 \mu\text{S}/\text{cm}$. Pour les éluats des échantillons SP+CV et SP + MK, au cours des deux dernières échéances (36j et 64j) pour TC=1j et TC=7j, la conductivité augmente visiblement par exemple pour le traitement SP+MK nous avons $1520 \mu\text{S}/\text{cm}$ à l'échéance 36j et $1642 \mu\text{S}/\text{cm}$ à l'échéance 64j à un jour de cure tandis que pour 7 jours de cure les valeurs sont de $1320 \mu\text{S}/\text{cm}$ et $1412 \mu\text{S}/\text{cm}$ respectivement à l'échéance 36jours et 64jours. Pour le traitement SP+CV la conductivité maximale est enregistrée pour un jour de cure $1857 \mu\text{S}/\text{cm}$ à l'échéance 64jours.

Nous pouvons expliquer ceci par la présence des alcalins tel que le Sodium (Na) et des alcalino-terreux comme le Magnésium (Mg) à fortes concentrations. Cela peut être justifié par l'ajout des géopolymères. Concernant l'éluat de l'échantillon SP+CHAUX, nous remarquons que la conductivité reste faible 126,8 μ S/cm et 180,4 μ S/cm respectivement à un jour et 7 jours de cure à l'échéance 64 jours.

La conductivité permet également de caractériser la salinité c'est-à-dire, les concentrations des minéraux dissous dans l'eau. Donc l'augmentation de la conductivité des solutions est traduite par la présence des éléments et traces de quelques métaux de transition et en particuliers le Cuivre (Cu) et le Fer (Fe) dans les éluats analysés. Selon [38], cette augmentation est aussi expliquée par la présence des sources des métaux alcalins pauvres tels que l'Aluminium (Al) 237 μ S/cm, le Sodium (Na) 141 μ S/cm, le Plomb (Pb) 481 μ S/cm, le Magnésium (Mg) 226 μ S/cm, et le Zinc (Zn) 116 μ S/cm. Cet accroissement signifie une forte mobilité des ions de la matrice granulaire dans l'eau [45]. En d'autres termes une plus forte disponibilité de la charge minérale lixiviable en ions dissociés peut aussi augmenter considérablement la conductivité [52]. Selon toujours [52], la dissolution des alcalins favorise l'augmentation de la conductivité. Dans notre cas, la conductivité est faible pendant les premières échéances puis augmentent vers les deux dernières échéances, cela peut être expliqué par le fait que le traitement favorise la rétention des espèces lixiviables durant les premières échéances et que l'augmentation peut être due à la disponibilité des alcalins utilisés pour synthétiser les géopolymères.

4.3.3.3. Potentiel Redox (pouvoir d'oxydo-réduction)

Le potentiel d'oxydo-réduction, ou potentiel redox, est une grandeur permettant de prévoir la réactivité des espèces chimiques entre elles. Le Potentiel Redox est donné par la solution aqueuse contenue dans le sol. Il donne une mesure de la capacité à échanger des électrons entre espèces chimiques. Il est fonction des micro-organismes présents dans la solution : plus on s'éloigne de la source de pollution, plus on a présence d'accepteurs d'électrons. Les résultats du Potentiel redox des éluats sont tous négatifs. Ce qui montre que les solutions analysées sont toutes réductrices. Cela est dû au fait qu'en plus le compactage qui réduit la circulation de l'air dans le sol et la

mobilité des espèces mais il y a aussi l'effet du traitement qui tend à diminuer la porosité et limiter la circulation ainsi que la mobilité au sein de la matrice de sol.

Nous pouvons observer des histogrammes Figure 97 de la variation du Potentiel redox pour l'essai de conformité :

SPS : Une valeur du Potentiel redox égale à -92,55 mV ;

SP+CHAUX : Une valeur du Potentiel redox égale à -301,95 mV ;

SP+CV : Une valeur du Potentiel redox égale à -274.3 mV ;

SP+MK : Une valeur Potentiel redox égale à -409,95 mV ;

Les résultats des mesures du potentiel redox sont illustrés sous forme d'histogrammes Figure 97ci-dessous :

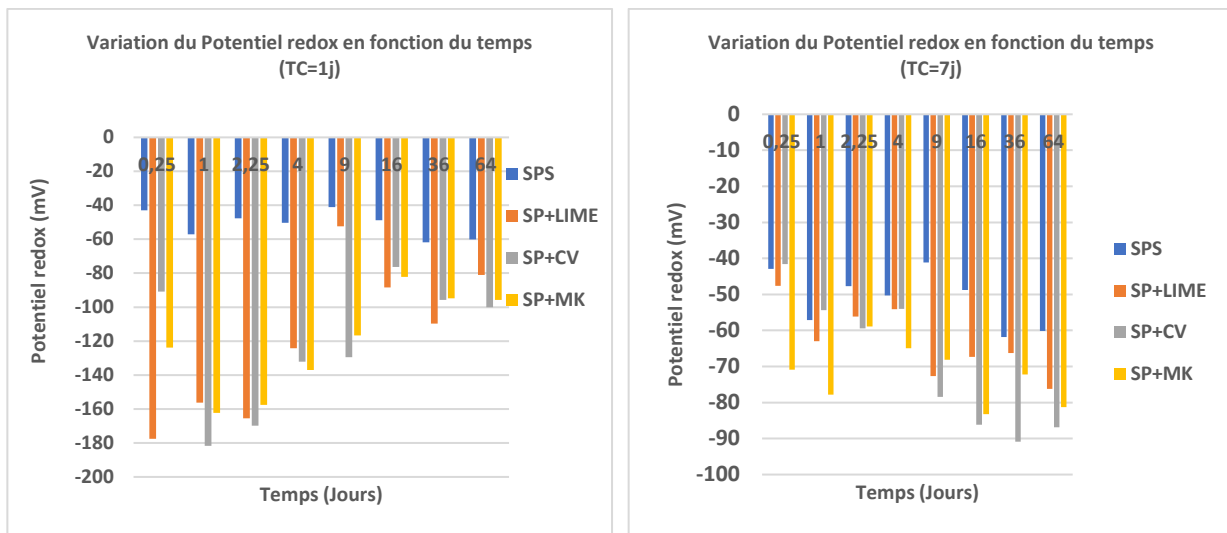


Figure 97: Potentiel Redox des solutions de l'essai de diffusion

Les valeurs minimales et maximales du Potentiel redox sont récapitulées dans le tableau ci-dessous :

Echantillon	Potentiel redox (mV)			
	Temps de cure = 1j		Temps de cure = 7j	
	Min	Max	Min	Max
SPS	-61,8	-41,15	-61,8	-41,15
SP+CHAUX	-177,6	-52,35	-76,25	-47,6
SP+CV	-181,65	-76,25	-90,85	-41,55
SP+MK	-162,2	-82,25	-83,25	-58,9

Tableau 23: Valeurs minimales et maximales du Potentiel Redox

Les potentiels déterminés sur les différentes solutions sont négatifs, ce qui explique que le sol est réduit au cours du temps pour les échantillons à TC=1j. Le sol non traité présente un potentiel redox de -41,15volts. Concernant les sols traités, nous avons observé pour un jour de cure c'est le SP+MK qui présente le potentiel redox le plus élevé dans l'éluat SP+MK, ceci peut être expliqué par l'apport du métakaolin. Cela est dû à l'effet du géopolymère qui tend à compacter le sol et diminuer ainsi la capacité des éléments polluants à se libérer. En effet, les composants argileux et humiques du sol ont des sites chargés négativement sur leurs surfaces qui adsorbent et retiennent les cations par force électrostatique. Les principaux ions sont associés à la composition chimique du sol mais aussi des apports par les géopolymères notamment le sodium (Na^+), le calcium (Ca^{2+}), le magnésium (Mg^{2+}), etc. Pour chaque cation un équilibre dynamique s'opère entre la quantité de cations adsorbés à la surface des particules chargées négativement et la solution du sol [132]. La réaction redox peut être retenue dans certains cas comme moyen de dépollution, en lixiviant les sols par un réducteur efficace comme le sulfate de Fe par exemple [45].

Dans nos analyses physico-chimiques nous avons observé de fortes concentrations en sodium, magnésium, calcium qui sont apportés par l'ajout des précurseurs et qui ont pu s'échanger pour provoquer des réactions d'oxydo-réduction, d'où les valeurs de potentiel redox élevées.

4.4. Conclusion

En conclusion, le cuivre reste conforme au seuil de valorisation et d'élimination (ISDI) pour les matériaux de construction. Les résultats de l'éluat SP+MK présente la concentration la plus faible. Cela signifie que les géopolymères à base de métakaolins sont plus efficaces pour piéger le polluant dans la matrice granulaire. On peut dire que le traitement par alcali-activation et géopolymérisation est une méthode prometteuse dans la solidification et stabilisation des matériaux d'une part et favorable à l'environnement d'autre part.

L'ajout le traitement à base de géopolymères a contribué de manière significative à piéger le cuivre dans les sols contaminés. Il est donc admis que le mécanisme la solidification/stabilisation des métaux lourds sont une combinaison d'échange d'ions, de sorption, de précipitation et d'encapsulation des déchets.

Le pH et le potentiel redox du sol sont des propriétés importantes et déterminantes pour comprendre le phénomène de la lixiviation du Cu. Un pH élevé et une forte teneur en matières organiques favorisent la présence d'espèces organiques dissoutes et donc la complexation du Cu^{2+} en solution aqueuse d'une part et d'autre part, les liaisons du Cu^{2+} à la phase solide du sol.

De cette campagne d'essais expérimentaux nous avons déduit ce qui suit :

- Les deux essais, de conformité et de diffusion ont une méthodologie très différente mais permettent d'avoir des résultats pertinents pour interpréter le mécanisme de relargage dominant qui est celui de diffusion (tank test) car le mécanisme est suivi avec une échéance de 0,25h jusqu'à 64 jours de lixiviation ;
- Les résultats obtenus ont montré que le sol pollué seul SPS, a une capacité de rétention du cuivre très intéressante (par le phénomène d'oxydoréduction) à cause de la présence de l'oxyde de fer dans la composition chimique du sol naturel ;

- L'utilisation de l'alcali-activation et géopolymérisation des matériaux à base de cendres volantes et de métakalins présentent des caractéristiques très avantageuses dans le piégeage du polluant cuivre en diminuant le relargage du cuivre dans les éluats analysés ;
- Le temps de cure plus long du traitement réduit considérablement le relargage du cuivre car le processus de géopolymérisation sera terminé à 100% ce qui peut provoquer l'encapsulation du cuivre dans la matrice du sol ;
- L'incorporation du cuivre dans le sol n'empêche pas le traitement car le cuivre est réduit par la présence du fer dans le sol naturel ;
- La résistance à la compression simple est améliorée 24h après traitement et encore plus performant après 7 jours de cure ;
- De plus, il y a un avantage environnemental supplémentaire à utiliser des sous-produits industriels comme le métakaolin et les cendres volantes dans l'industrie de la construction, car cela améliorera confortablement l'environnement en abaissant la charge environnementale, offrant des opportunités de réduction significative de la consommation d'énergie et des émissions de dioxyde de carbone ;
- Enfin, l'élimination du Cu a été possible soit sous forme d'hydroxyde ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), ou sous forme de précipité de carbonate (CuCO_3) c'est-à-dire le Cu (II) pourrait interagir avec le CO_2 conduisant ainsi à la formation de CuCO_3 qui peut précipiter, en raison des conditions alcalines présentes à l'intérieur du matériau solidifié et stabilisé. Par ailleurs, deux phénomènes pourraient également être envisagés concernant la diminution du relargage soit la rétention du cuivre par le fer soit l'encapsulation du cuivre due à la formation de gel NASH et CSH-CAH.

Conclusions Générales & Perspectives

Conclusions

L'objectif de ce travail de thèse était de comprendre les phénomènes physico-chimiques responsables des effets produits par le traitement par alcali-activation ou géopolymérisation d'un sol argileux de propriétés médiocres, caractérisées par une faible résistance, une faible portance ou un gonflement important. Les résultats du traitement ont été analysés tant au niveau géotechnique, mécanique, structural et microstructural. Ils ont également été comparés aux résultats d'un traitement classique à la chaux.

Trois précurseurs (cendres volantes, métakaolin, laitier de haut fourneau) ont été utilisés pour synthétiser les matériaux alcali-activés et les géopolymères en vue de traiter un sol argileux de type A4.

Une démarche paramétrique et d'optimisation en faisant varier le pourcentage de précurseurs (5%, 10% et 15%) a été adoptée en vue de retenir une formulation présentant un bon compromis du point de vue environnemental et sanitaire. Cette étude s'est basée sur l'analyse des résultats d'essais de compression simple.

Concernant les traitements non conventionnels d'alcali-activation ou de géopolymérisation, les principaux produits de réactions qui ont été identifiés sont les aluminosilicates de calcium hydraté ($A = CAH$, PDF 01-072-1868 $Al_3 Ca_2 H_3 O_8$ Calcium aluminate hydrate) pour tous les traitements. Le traitement au LHF se distingue des autres traitements par la formation des phases CSH (silicate de calcium hydraté), élément non identifiés avec l'utilisation des cendres volantes et du métakaolin. L'argile a également été activée à la soude, sans précurseurs. Dans ce cas, les analyses ont montré que la dissolution des espèces aluminosilicates a été rapide et que les réactions d'alcali-activation ou de géopolymérisation se produisent après 24 heures à partir de l'instant où le mélange a été préparé, ce qui a été confirmé par les résultats des analyses structurale et microstructurale, notamment par la DRX. Comparativement aux études antérieures qui ont confirmé la présence de ces phases à partir de 3 et 7 jours de cure, dans notre cas, nous avons observé des phases cristallines d'hydrosodalite à partir de 24h de temps de cure, pour le

traitement au métakaolin et à la soude seule, la présence de l'hydrosodalite Hs (Hs=Hydrosodalite PDF 01-073-5309 Al₆ H₁₆ Na_{1.056} O₃₂ Si₆ Sr_{2.472}). L'auteur a affirmé que cette hydrosodalite est métastable. En effet, dans notre cas l'hydrosodalite disparaît à 28 jours pour laisser place à la formation des aluminosilicates de sodium hydratés (NASH). Ce qui suggère que la présence de l'hydrosodalite participe au développement de nouvelles phases de NASH.

Concernant le traitement conventionnel à la chaux, conformément à ce qui est trouvé dans la littérature, nous avons également observé dans notre cas que les premières réactions sont les réactions de floculation et la formation de la portlandite (P=Portlandite, Syn, PDF 01-073-8394 Ca(OH)₂) après 24 heures. Comparativement à d'autres études qui ont annoncé les réactions pouzzolaniques à partir de 24h, dans notre cas, cette portlandite a été consommée par les réactions pouzzolaniques qui ont été observées à partir de 7 et 28 jours de cure.

L'analyse DRX a permis de montrer que les traitements par alcali-activation et par géopolymérisation parviennent à réduire le potentiel de gonflement de l'argile étudiée grâce à transformation des phases cristallines et au degré de consommation des phases de la montmorillonite et de la kaolinite. En effet, nous avons observé la disparition des pics correspondant à la montmorillonite. Cependant, nous avons observé l'apparition de nouveaux pics correspondant à la formation de nouvelles phases de CAH. Néanmoins, cette technique ne nous a pas permis d'identifier clairement les phases amorphes, notamment la formation des NASH et CASH.

L'analyse FTIR a été complétée par l'analyse FTIR in situ dans le but de confirmer la présence des réseaux géopolymères formés. Cette technique nous a permis de montrer que les bandes caractéristiques de la géopolymérisation ont shifté vers des zones de formation des phases correspondant aux réseaux de géopolymères dans le cas du traitement au métakaolin. Les traitements aux cendres volantes ont montré une bonne dissolution des espèces aluminosilicates qui participent à la géopolymérisation mais le degré de dissolution est plutôt proche de celui de la formation des phases NASH caractéristiques de l'alcali-activation. Concernant le traitement au LHF, il a été mis en évidence que l'activation alcaline ou la géopolymérisation n'est pas complète

à cause de la faible réactivité des laitiers avec les particules d'argiles, c'est-à-dire une dissolution lente et incomplète en milieu alcalin. En effet, cela est dû à la présence de calcium dans le LHF qui subit une évolution particulière produisant d'autres phases comme des CSH assimilables aux phases cimentaires comme décrit dans la littérature.

Un autre résultat concernant le traitement conventionnel à la chaux est la disparition assez rapide de la bande correspondant à la présence de l'eau contrairement aux traitements par alcali-activation et géopolymérisation. En effet, la bande correspondant à la liaison H-O-H autour de 1600 cm^{-1} disparaît dès les premières minutes de l'analyse, ce qui est attribué à la cristallisation de la chaux qui favorise la floculation des particules et par conséquent une consommation d'eau. Ce qui se traduit par une agglomération des particules qui deviennent plus grosses et plus stables assurant ainsi une bonne amélioration des performances mécaniques. En revanche, le traitement non conventionnel produit la formation du gel géopolymère qui procure un effet de liant qui entoure les particules entre elles. Les particules s'agrègent grâce à la réaction de polycondensation, ce qui procure une amélioration des propriétés physiques et mécaniques.

Il ressort de cette analyse que le processus de traitement conventionnel n'est pas le même que celui du traitement non conventionnel par le simple fait que dans le premier cas, c'est la réaction de floculation suivie par la réaction pouzzolanique qui vont former les phases de CAH responsables de l'amélioration des performances mécaniques alors que dans le deuxième cas c'est la réaction de dissolution suivie par la polycondensation des espèces qui vont former les réseaux de géopolymères responsable de l'amélioration des caractéristiques mécaniques.

L'observation effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB) a permis de montrer les changements de morphologie des particules ainsi que des modifications microstructurales du matériau après traitement, notamment la formation d'agrégats compactés et la formation de nouvelles phases telles que des gels hydratés NASH, CSH et CASH.

Concernant les résultats géotechniques, l'étude a permis de montrer que le traitement non conventionnel provoque une modification de la structure du sol, à l'origine de l'amélioration de

ses propriétés mécaniques et physiques. Ainsi, concernant la résistance à la compression, nous avons obtenu le meilleur résultat pour le mélange à base de métakaolin (MKG) avec une amélioration de 300% par rapport à la valeur obtenue pour le sol non traité. Concernant le gonflement, le meilleur résultat est obtenu pour le traitement aux cendres volantes avec une réduction du gonflement de plus de 60%. En effet, la modification de l'état hydrique des sols traités favorise la diminution de leur plasticité, ce qui peut provoquer la diminution du potentiel de gonflement. Concernant le traitement conventionnel, l'ajout de la chaux entraîne la floculation des particules argileuses qui vont s'agréger pour former des particules plus grosses et plus stables, ce qui permet également l'augmentation de la résistance.

Le traitement non conventionnel (alcali-activation et géopolymérisation) est une meilleure alternative à l'utilisation des traitements conventionnels puisqu'en plus de la réduction de l'émission du CO₂, il permet l'amélioration de la résistance à la compression simple ainsi que l'amélioration des propriétés géotechniques de l'argile plastique étudiée. L'étude a permis également de montrer que le traitement non conventionnel permet de diminuer le gonflement des argiles A4, d'augmenter leur résistance à la compression simple et leur capacité portante.

Enfin, l'étude de lixiviation menée sur de l'argile polluée artificiellement au cuivre a montré que pour tous les traitements, le relargage du cuivre a été réduit. Le traitement à base de métakaolin est celui qui permet de réduire le plus le relargage du cuivre dans les éluats analysés. En revanche, nous avons pu constater, conformément à ce qui a été trouvé dans la littérature, que la présence de l'oxyde de fer dans le sol constitue une meilleure capacité de rétention du cuivre grâce au phénomène d'oxydoréduction.

Cette étude nous a permis de montrer qu'il est possible d'utiliser les méthodes non conventionnelles de traitement (alcali-activation et géopolymérisation) comme alternative au traitement conventionnel pour améliorer les caractéristiques géotechniques des sols, augmenter leurs performances mécaniques afin qu'ils soient réutilisés en place et éviter d'avoir recours à l'excavation et au dépôt en zone de stockage.

Cependant, ce travail suscite quelques questions d'ordre scientifique à traiter par la suite telle que la durabilité des matériaux traités. La sensibilité au test de gel/dégel doit être abordée pour étudier le comportement des matériaux en cas d'intempérie.

Perspectives

Afin d'améliorer davantage l'utilisation des géopolymères dans le traitement des sols en respectant l'environnement, nous proposons de :

- Utiliser d'autres types de polluants comme le Zinc, le Nickel ou le Plomb pour évaluer l'effet du traitement ;
- Tester l'efficacité de la méthode non conventionnelle sur d'autres type de sol contenant moins d'argile (sols argilo-limoneux, limons, ...), cela permettrait de mieux comprendre l'effet des précurseurs et des solutions alcalines (réduction d'aluminosilicates dans le sol)
- Utiliser une gamme de techniques de caractérisations multi-échelles complémentaires telles que la spectroscopie RAMAN, RMN etc. ;
- Affiner les paramètres de formulation en faisant varier la proportion des activateurs ;
- Favoriser l'utilisation des solutions alcalines avec moins d'impact environnemental ;
- Trouver des solutions alternatives avec des matériaux abondants (des argiles calcinés) comme précurseurs,
- Utiliser des pré-géopolymères obtenus par mécanosynthèse
- Utiliser le logiciel « Topas » pour la quantification des phases cristallines notamment la taille des cristallites et aussi pour connaître la proportion en pourcentage des composés identifiés et présents dans les matériaux analysés.

Références bibliographiques

- [1] N. Cabane, "Sols traités à la chaux et aux liants hydrauliques : Contribution à l'identification et à l'analyse des éléments perturbateurs de la stabilisation," *Matériaux. Univ. Jean Monnet - Saint-Etienne, Français*. <tel-00010521>, 2005.
- [2] T. Le Borgne, "Caractérisation et quantification des éléments perturbateurs de prise lors du traitement des sols," *Thèse Dr. INPL - Fr.*, p. 224, 2010.
- [3] L. Saussaye, "Traitement des sols aux liants hydrauliques : aspects géotechniques et physico-chimiques des perturbations de la solidification," *Thèse Dr. Univ. Caen*, p. 315, 2012.
- [4] I. Phummiphan, S. Horpibulsuk, R. Rachan, A. Arulrajah, S. L. Shen, and P. Chindaprasirt, "High calcium fly ash geopolymer stabilized lateritic soil and granulated blast furnace slag blends as a pavement base material," *J. Hazard. Mater.*, vol. 341, pp. 257–267, 2017, doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.07.067.
- [5] A. Cherki El Idrissi, "Géopolymérisation et activation alcaline des coulis d'injection : structuration, micromécanique et résistance aux sollicitations physico-chimiques," p. 170., 2019, [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02193725>.
- [6] A. Le Roux and S. Orsetti, "Les réactions sulfatiques : Conditions de formation, structure et expansion des minéraux secondaires sulfatés," *Bull. des Lab. des Ponts Chaussees*, no. 225, pp. 41–50, 2000.
- [7] N. Maubec, "Approche Multi-Echelle du traitement des sols à la chaux: étude des interactions avec les argiles," 2010.
- [8] A. B. Goktepe, S. Altun, G. Altintas, and O. Tan, "Shear strength estimation of plastic clays with statistical and neural approaches," *Build. Environ.*, vol. 43, no. 5, pp. 849–860, 2008, doi: 10.1016/j.buildenv.2007.01.022.
- [9] Y. Guney, D. Sari, M. Cetin, and M. Tuncan, "Impact of cyclic wetting-drying on swelling behavior of lime-stabilized soil," *Build. Environ.*, vol. 42, no. 2, pp. 681–688, 2007, doi:

10.1016/j.buildenv.2005.10.035.

- [10] L. Li, T. B. Edil, and C. H. Benson, "Properties of pavement geomaterials stabilized with fly ash," *3rd World Coal Ash, WOCA Conf. - Proc.*, pp. 1–11, 2009.
- [11] G. V.D. Gruntosilikaty and G. Kiev, "Alkali-Acyivation Materials - AAM," *RILEM Com. Tech. DTA*, vol. 245 627 (1, no. brevet USSR brevet USSR 449894 (Patent appl. 1958, granted 1974).), 1959.
- [12] F. Škvára, "Alkali activated materials or geopolymers?," *Ceram. - Silikaty*, vol. 51, no. 3, pp. 173–177, 2007.
- [13] J. Davidovits, "Geopolymers - Inorganic polymeric new materials," *J. Therm. Anal.*, vol. 37, no. 8, pp. 1633–1656, Aug. 1991, doi: 10.1007/BF01912193.
- [14] L. Chen and D. F. Lin, "Stabilization treatment of soft subgrade soil by sewage sludge ash and cement," *J. Hazard. Mater.*, vol. 162, no. 1, pp. 321–327, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.05.060.
- [15] A. Palomo and A. Fernandez-Jimenez, "Alkaline Activation, Procedure for Transforming Fly Ash into New Materials. Part 1: Applications," *Proc. World Coal Ash (...)*, pp. 1–14, 2011, [Online]. Available: <http://www.flyash.info/2011/205-Palomo-2011.pdf>.
- [16] J. L. Provis, "Alkali-activation of calcined clays – past, present and future," *RILEM Bookseries*, vol. 16, pp. 372–376, 2018, doi: 10.1007/978-94-024-1207-9_60.
- [17] L. et al. Zhen, "Feasibility study of loess stabilization with fly ash based geopolymer," *Constr. Build. Mater.*, vol. 8, no. 1, p. 04016003, Feb. 2018, doi: 10.1007/978-94-024-1207-9_60.
- [18] A. H. Hayder, "Effect of Fly Ash on Geotechnical Properties of Soil," *Int. J. Eng. Technol. Manag. Res.*, vol. 3, no. 5, pp. 7–14, 2020, doi: 10.29121/ijetmr.v3.i5.2016.62.
- [19] Y. Millogo, "Etude géotechnique, chimique et minéralogique de matières premières argileuse et latéritique du Burkina Faso améliorées aux liants hydriques: application au génie civil (batiment et route)," *Thèse l'UNIVERSITE OUAGADOUGOU Burkina Faso*, p.

157, 2008.

- [20] Y. Sedjro and T. Kiki, "Caractérisation minéralogique, thermique et microscopique des sols fins en technique routière," *thèse Dr. l'université Bordeaux*, 2016.
- [21] S. Bengamra, M. Oujidi, J. Bastida, and V. Esteve, "Apport de la diffraction des rayons X à la détermination des traceurs minéralogiques de la pollution atmosphérique particulaire d'une cimenterie," *Pollut. Atmos.*, no. 192, pp. 455–463, 2006, doi: 10.4267/pollution-atmospherique.1547.
- [22] M. Gautier, "Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets . To cite this version : HAL Id : tel-00329770 Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets .," 2008.
- [23] D. Tessier and M. Grimaldi, "Comportement et organisation des pâtes d'argiles. Importance des cycles de dessiccation-humectation. / Behavior and structure of clay pastes. Role of dehydration-rehydration cycles," *Sci. Géologiques. Bull.*, vol. 46, no. 1, pp. 243–256, 1993, doi: 10.3406/sgeol.1993.1908.
- [24] Cases et al., "Materiaux Argileux: Structure, propriétés et applications." 1990.
- [25] H. Nowamooz, "Retrait / gonflement des sols argileux compactés et naturels Hossein Nowamooz To cite this version : HAL Id : tel-01752833," no. May, 2008.
- [26] S. Tripathy, "Water content - void swell/shrink paths of compacted expansive soils," *Orca*, pp. 1–2, 2002.
- [27] KIM D. J. et al., "Comparison of multidisciplinary approaches and unification of concepts on the movement of water and soil in deformable porous media," *J. Dev. Behav. Pediatr.*, vol. 27, no. 5, pp. 371–378, 1992.
- [28] F. G. Bell, "Lime stabilization of clay minerals and soils," *Eng. Geol.*, vol. 42, no. 4, pp. 223–237, 1996, doi: 10.1016/0013-7952(96)00028-2.
- [29] K. B. Amor, M. Termimi, and J. P. et al. Camps, "tabilisation à froid de matériaux

-
- montmorillonitiques par du ciment Portland,” *Mater. Struct. Constr.*, vol. 30, pp. 355–361, 1997, doi: <https://doi.org/10.1007/BF02480686>.
- [30] K. Z. Farhan, M. A. M. Johari, and R. Demirboğa, “Assessment of important parameters involved in the synthesis of geopolymer composites: A review,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 264, 2020, doi: [10.1016/j.conbuildmat.2020.120276](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120276).
- [31] K. Taki, S. Mukherjee, A. K. Patel, and M. Kumar, “Reappraisal review on geopolymer: A new era of aluminosilicate binder for metal immobilization,” *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.*, vol. 14, no. May, p. 100345, 2020, doi: [10.1016/j.enmm.2020.100345](https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100345).
- [32] S. Yang, J. Liu, L. Xu, M. Zhang, and D. S. Jeng, “A new approach to explore the surface profile of clay soil using white light interferometry,” *Sensors (Switzerland)*, vol. 20, no. 11, pp. 0–17, 2020, doi: [10.3390/s20113009](https://doi.org/10.3390/s20113009).
- [33] A. Cheshomi, A. Eshaghi, and J. Hassanpour, “Effect of lime and fly ash on swelling percentage and Atterberg limits of sulfate-bearing clay,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 135, pp. 190–198, 2017, doi: [10.1016/j.clay.2016.09.019](https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.09.019).
- [34] P. Ghadir and N. Ranjbar, “Clayey soil stabilization using geopolymer and Portland cement,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 188, pp. 361–371, 2018, doi: [10.1016/j.conbuildmat.2018.07.207](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.207).
- [35] D. Baize, “Teneur totales en métaux lourds dans les sols français,” *Expert. écologiques, INRA Unité Sci. du sol*, pp. 37–46, 1997.
- [36] N.-E.-H. Fardjaoui, “Synthèse des aluminosilicates de type géopolymères et zéolite LTA à partir des kaolins. Application à l’adsorption des métaux lourds (Cu(II), Cr(VI)) et des colorants textiles (jaune bezanyl, vert nylomine),” 2018.
- [37] R. KARAM, “Valorisation de sédiments marins non calcinés dans un liant alcali-activé à base de Laitier de Haut-Fourneau,” pp. 1–129, 2018.
- [38] P. Fotis, “Treatment and reuse of polluted heavy metal containing marginal soils with the use of Solidification and Stabilization technology November 2012 Abstract,” no.

November, p. 2012, 2012.

- [39] Y. Han, "Mise au point d' un essai de caractérisation environnementale sur matériau monolithique par percolation ascendante Yixuan Han To cite this version : HAL Id : tel-00584381," 2011.
- [40] C. Juste, P. Chassin, A. Gomez, M. Linères, and B. Mocquot, "Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduaire des stations d'épuration urbaines," p. 209 p., 1995, Accessed: Aug. 05, 2020. [Online]. Available: <https://hal.inrae.fr/hal-02849231>.
- [41] B. Lemièrre *et al.*, "Guide sur Le Comportement des Polluants dans les Sols et les Nappes: Application dans un Contexte d'Evaluation Détaillée des Risques pour les Ressources en Eau," *BRGm-50662-FR*, p. 103, 2001.
- [42] P. HLAVACKOVA, "Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies," 2005.
- [43] M. H. L. MARTINEZ C.E., "Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils.," *Environ. Pollution*, vol. 107, pp. 153–158, 2000.
- [44] L. L. Y. and L. R.S., "The role clay minerals and the effect of H⁺ ions on removal of heavy metal (Pb²⁺) from contaminated soils.," *Can. Geotech*, vol. 37, pp. 267 –307, 2000.
- [45] G. Lespagnol, "Lixiviation du Chrome, du Cuivre et de l'Arsenic (CCA) à partir de sols contaminés sur des sites de traitement du bois," 2003.
- [46] R. F. Breault, J. A. Colman, G. R. Aiken, and D. Mcknight, "Copper speciation and binding by organic matter in copper-contaminated streamwater," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 12, pp. 3477–3486, 1996, doi: 10.1021/es9601301.
- [47] LCPC-SETRA, "Guide technique GTS, traitement des sols à la chaux et aux liants hydrauliques en remblai et en couches de forme." 2000.
- [48] F. Derriche and Z. Lazzali, "Analyse des mécanismes de stabilisation d'un sol gonflant par de chaux sous différentes formes.," *Eng. Geol. Environ.*, pp. 79–84, 1997.
- [49] H. Pichon, "Le système « pouzzolanes naturelles-chaux-eau » à 38 et 100°C ; Relations

-
- entre la réactivité chimique, les phases néoformées et les conséquences physico-mécaniques.," *Thèse l'Université Joseph Fournier Grenoble l'École des Mines d'Alès.*, 1994.
- [50] M. Vénuat, "Le traitement des sols à la chaux et au ciment.," *L'auteur-éditeur ; CERILH.*, p. 430 p., 1980.
- [51] C. J. SOLLARS and R. PERRY, "Cement-based Stabilization of Wastes: Practical and Theoretical Considerations," *Water Environ. J.*, vol. 3, no. 2, pp. 125–134, 1989, doi: 10.1111/j.1747-6593.1989.tb01500.x.
- [52] T. Deschamps, "Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels," *Vertigo*, vol. 7, no. Volume 7 Numéro 2, pp. 1–19, 2006, doi: 10.4000/vertigo.2171.
- [53] J. RÉMILLARD, "INFLUENCE DE L'ALTÉRATION PHYSIQUE SUR LES CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE MONOLITHES DE SOLS CONTAMINÉS TRAITÉS PAR STABILISATION/SOLIDIFICATION," *Thèse Dr. l'université QUEBEC*, 2012.
- [54] R. C. Knox, "Subsurface transport and fate processes. Boca Raton, FL: Lewis," p. 430, 1993.
- [55] J. Lions, "Étude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt: expérimentations, études in situ et modélisation," *Thèse Dr. École Natl. Supérieure des Mines Paris. Fr.*, p. 248, 2004.
- [56] R. N. Yong and V. R. Ouhadi, "Experimental study on instability of bases on natural and lime/cement-stabilized clayey soils," *Appl. Clay Sci.*, vol. 35, no. 3–4, pp. 238–249, 2007, doi: 10.1016/j.clay.2006.08.009.
- [57] D. Wang, J. Zhu, and F. He, "Quantification and micro-mechanisms of CO₂ sequestration in magnesia-lime-fly ash/slag solidified soils," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 91, no. September, p. 102827, 2019, doi: 10.1016/j.ijggc.2019.102827.
- [58] Kavak & Baykal, "Étude De L'Amélioration Des Sols Par Traitement À La Chaux," 2012.
- [59] B. Indraratna, "Utilization of lime, slag and fly ash for improvement of a colluvial soil in

-
- New South Wales, Australia," *Geotech. Geol. Eng.*, vol. 14, no. 3, pp. 169–191, 1996, doi: 10.1007/BF00452946.
- [60] K. Harichane, M. Ghrici, S. Kenai, and K. Grine, "Use of Natural Pozzolana and Lime for Stabilization of Cohesive Soils," *Geotech. Geol. Eng.*, vol. 29, no. 5, pp. 759–769, 2011, doi: 10.1007/s10706-011-9415-z.
- [61] H. F. Winterkorn and S. Pamukcu, "Soil Stabilization and Grouting," *Found. Eng. Handb.*, pp. 317–378, 1991, doi: 10.1007/978-1-4757-5271-7_9.
- [62] A. DELFAUT, "Traitement à la chaux vive et au ciment des argiles plastiques du Sparnacien et de la région parisienne. Étude de laboratoire," *Bull, liaison Labo. P. Ch. - 169 - sept.-oct.*, no. 169, pp. 13–22, 1990.
- [63] F. Lemée, "Traitement par alcali-activation de sédiments fins marins, non contaminés et à faible teneur en eau: mise au point d'un procédé de stabilisation," *Thèse Dr. Univ. Caen*, p. 187, 2006, [Online]. Available: <http://books.google.fr/books?id=dfK6MgEACAAJ>.
- [64] G. Blanck, "Traitement des sols par méthodes non traditionnelles : aspects techniques et environnementaux," *Transportation (Amst.)*, vol. 08, no. 13, pp. 1–24, 2013.
- [65] J. S. J. van D. J.L. Provis, "Alkali Activated Materials," *Springer Netherlands, Dordr.*, vol. 13, 2014.
- [66] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, S. W. Mallicoat, W. M. Kriven, and J. S. J. Van Deventer, "Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 269, no. 1–3, pp. 47–58, Nov. 2005, doi: 10.1016/j.colsurfa.2005.06.060.
- [67] A. Palomo, M. W. Grutzeck, and M. T. Blanco, "Alkali-activated fly ashes: A cement for the future," *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 8, pp. 1323–1329, 1999, doi: 10.1016/S0008-8846(98)00243-9.
- [68] A. Bourlon, "Physico-chimie et rhéologie de géopolymères frais pour la cimentation des puits puits pétroliers," *thèse Dr. l'université Pierre Marie Curie, Paris*, 2010.

-
- [69] E. EMMANUEL, "Activation alcaline des kaolins non calcinés," pp. 1–182, 2019.
- [70] A. Favier, "Mécanisme de prise et rhéologie de liants géopolymères modèles," 2013.
- [71] J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry and Applications 3rd edition*, no. April. 2011.
- [72] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, and J. S. J. Van Deventer, "Geopolymer technology: The current state of the art," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 9, pp. 2917–2933, May 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0637-z.
- [73] J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry and application*. 2015.
- [74] P. J. Davidovits, "30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications . Market Trends and Potential Breakthroughs .," *Geopolymer 2002 Conf.*, pp. 1–16, 2002.
- [75] J. L. Provis *et al.*, "Nanostructural characterization of geopolymers by advanced beamline techniques," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 36, no. 1, pp. 56–64, 2013, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2012.07.003.
- [76] P. De Silva, K. Sagoe-Crenstil, and V. Sirivivatnanon, "Kinetics of geopolymerization: Role of Al₂O₃ and SiO₂," *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, no. 4, pp. 512–518, 2007, doi: 10.1016/j.cemconres.2007.01.003.
- [77] A. Favier, "Mécanisme de prise et rhéologie de liants géopolymères modèles," *Cem. Concr. Res.*, 2013.
- [78] J. Henon, "Elaboration de matériaux poreux géopolymères à porosité multi-échelle et contrôlée," 2012.
- [79] R. H. Abdul Rahim, T. Rahmiati, K. A. Azizli, Z. Man, M. F. Nuruddin, and L. Ismail, "Comparison of using NaOH and KOH activated fly ash-based geopolymer on the mechanical properties," *Mater. Sci. Forum*, vol. 803, no. September, pp. 179–184, 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.803.179.
- [80] A. Marsh, A. Heath, P. Patureau, M. Evernden, and P. Walker, "Phase formation behaviour in alkali activation of clay mixtures," *Appl. Clay Sci.*, vol. 175, pp. 10–21, 2019, doi: 10.1016/j.clay.2019.03.037.

-
- [81] A. Cherki El Idrissi, M. Paris, E. Rozière, D. Deneele, S. Darson, and A. Loukili, "Alkali-activated grouts with incorporated fly ash: From NMR analysis to mechanical properties," *Mater. Today Commun.*, vol. 14, no. June 2017, pp. 225–232, 2018, doi: 10.1016/j.mtcomm.2018.01.012.
- [82] A. Ndofor, "Stabilization of soils from Cameroun for construction purpose," 2006. <https://fr.scribd.com/document/192680002/Thesis-1> (accessed Sep. 03, 2020).
- [83] E. Emmanuel, M. Paris, and D. Deneele, "Insights on the clay reactivity in alkaline media: Beyond filler role for kaolin," *Appl. Clay Sci.*, vol. 181, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.clay.2019.105210.
- [84] H. Xu and J. S. J. Van Deventer, "The geopolymerisation of alumino-silicate minerals," *Int. J. Miner. Process*, vol. 59, no. 3, pp. 247–266, 2000.
- [85] K. Swain, "Stabilization of Soil Using Geopolymer and Biopolymer," *Anveshana'S Int. J. Res. Eng. Appl. Sci.*, vol. 1, no. 10, pp. 280–289, 2015.
- [86] S. Rizki Abdila, M. Mustafa Al Bakri Abdullah, M. Faheem Mohd Tahir, R. Ahmad, Syafwandi, and M. Isradi, "Characterization of Fly ash and Ground Granulated Blast Slag for Soil Stabilization Application Using Geopolymerization Method," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 864, no. 1, 2020, doi: 10.1088/1757-899X/864/1/012013.
- [87] M. Zhang, M. Zhao, G. Zhang, P. Nowak, A. Coen, and M. Tao, "Calcium-free geopolymer as a stabilizer for sulfate-rich soils," *Appl. Clay Sci.*, vol. 108, pp. 199–207, 2015, doi: 10.1016/j.clay.2015.02.029.
- [88] Y. Li, L. Shen, R. Mirmoghtadaei, and L. Ai, "A design of experiment approach to study the effects of raw material on the performance of geopolymer concrete," *Adv. Civ. Eng. Mater.*, vol. 6, no. 1, pp. 526–549, 2017, doi: 10.1520/ACEM20160007.
- [89] S. Rios, C. Ramos, A. Viana Da Fonseca, N. Cruz, and C. Rodrigues, "Colombian Soil Stabilized with Geopolymers for Low Cost Roads," 2016, doi: 10.1016/j.proeng.2016.06.164.

-
- [90] M. Monsif *et al.*, "The implementation of geopolymers materials from Moroccan clay, within the framework of the valorization of the local natural resources," *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 8, no. 8, pp. 2704–2721, 2017.
- [91] A. Hajimohammadi, J. L. Provis, and J. S. J. van Deventer, "Time-resolved and spatially-resolved infrared spectroscopic observation of seeded nucleation controlling geopolymer gel formation," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 357, no. 2, pp. 384–392, 2011, doi: 10.1016/j.jcis.2011.02.045.
- [92] A. Autef, E. Prud'Homme, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Pronier, and S. Rossignol, "Evidence of a gel in geopolymer compounds from pure metakaolin," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 67, no. 3, pp. 534–544, 2013, doi: 10.1007/s10971-013-3111-9.
- [93] F. Gouny, F. Fouchal, P. Maillard, and S. Rossignol, "Study of the effect of siliceous species in the formation of a geopolymer binder: Understanding the reaction mechanisms among the binder, wood, and earth brick," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 9, pp. 3559–3569, 2014, doi: 10.1021/ie403670c.
- [94] A. Gharzouni, "Contrôle de l'attaque des sources aluminosilicates par la compréhension des solutions alcalines," 2016.
- [95] E. Prud'homme, "Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface Rôles du cation alcalin et des renforts minéraux et végétaux sur les mécanismes de formation de géopolymères poreux ou denses," 2011.
- [96] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, and J. S. J. van Deventer, "The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete,'" *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, no. 12, pp. 1590–1597, 2007, doi: 10.1016/j.cemconres.2007.08.018.
- [97] K. L. Aughenbaugh, T. Williamson, and M. C. G. Juenger, "Critical evaluation of strength prediction methods for alkali-activated fly ash," *Mater. Struct. Constr.*, vol. 48, no. 3, pp. 607–620, 2014, doi: 10.1617/s11527-014-0496-z.
- [98] J. R. Dungca, "Fly-Ash-Based Geopolymer As Stabilizer for Silty Sand Embankment Materials," *Int. J. GEOMATE*, vol. 14, no. 46, pp. 143–149, 2018, doi:

10.21660/2018.46.7181.

- [99] A. Benard, "Le plomb et le chrome dans les ciments: Spéciation et modélisation du transfert au cours de la lixiviation," *Thèse Dr. Univ. droit, d'économie des Sci. Marseille. Fr.*, p. 296p, 2003.
- [100] H. . van der Sloot, *Harmonisation of leaching/extraction tests*. 1997.
- [101] Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, "Protocole de lixiviation applicable aux tests biologiques," *MA. 500-Lix. 1.0, Rév. 1, Ministère du Développement durable*, vol. 1, no. 1, p. 22, 2012.
- [102] L. Colombel, "Caractérisation du comportement à la lixiviation : quels essais pour quels objectifs ?," *Brgm*, p. 76, 2011.
- [103] O. BEN MAAOUIA, "A ptitude des granulats issus des bétons de déconstruction à la réutilisation , vis-à-vis du Cr (VI) : l'impact des propriétés de la matrice cimentaire et identification des mécanismes de relargage," *Thèse Dr. Univ. Paris-Est*, no. Vi, 2018.
- [104] J. L. Provis and S. A. Bernal, "Comment on E. Prud'Homme et al., 'structural characterization of geomaterial foams - Thermal behavior', *J. Non-Cryst. Solids*, 2011," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 358, no. 3, pp. 715–716, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2011.12.003.
- [105] Kakali, G., Tsvivilis, S. and E. Chaniotakis, "HYDRATION OF ORDINARY PORTLAND CEMENTS MADE FROM RAW MIX CONTAINING TRANSITION ELEMENT OXIDES," *Cem. Concr. Res.*, vol. 28, no. March, pp. 1–9, 1998.
- [106] LCPC-SETRA, "Guide technique de terrassement GTR, réalisation des remblais et des couches de forme," p. 102, 2000.
- [107] N. I. Norme ISO:8213, "Produits chimiques à usage industriel — Techniques de l'échantillonnage — Produits chimiques solides de petite granulométrie et agglomérats grossiers," 1986. <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:8213:ed-1:v1:fr> (accessed Sep. 10, 2020).

-
- [108] M. Barbaste, G. Caria, H. Ciesielski, N. Proix, and F. Trolard, "Prélèvement, préservation et prétraitement des échantillons," pp. 25–32, 2008.
- [109] N. Cristelo, S. Glendinning, T. Miranda, D. Oliveira, and R. Silva, "Soil stabilisation using alkaline activation of fly ash for self compacting rammed earth construction," *Constr. Build. Mater.*, vol. 36, pp. 727–735, 2012, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.06.037.
- [110] J. L. Provis and J. S. J. van Deventer, "Geopolymerisation kinetics. 1. In situ energy-dispersive X-ray diffractometry," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 62, no. 9, pp. 2309–2317, 2007, doi: 10.1016/j.ces.2007.01.027.
- [111] X. Chen, Z. Niu, J. Wang, G. R. Zhu, and M. Zhou, "Effect of sodium polyacrylate on mechanical properties and microstructure of metakaolin-based geopolymer with different SiO₂/Al₂O₃ ratio," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 15, pp. 18173–18180, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.07.025.
- [112] J. Yang, D. Li, and Y. Fang, "Effect of synthetic CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O on the early-stage performance of alkali-activated slag," *Constr. Build. Mater.*, vol. 167, pp. 65–72, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.01.148.
- [113] M. Zhang, H. Guo, T. El-Korchi, G. Zhang, and M. Tao, "Experimental feasibility study of geopolymer as the next-generation soil stabilizer," *Constr. Build. Mater.*, vol. 47, pp. 1468–1478, 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.06.017.
- [114] N. Latifi, C. L. Meehan, M. Z. A. Majid, and S. Horpibulsuk, "Strengthening montmorillonitic and kaolinitic clays using a calcium-based non-traditional additive: A micro-level study," *Appl. Clay Sci.*, vol. 132–133, pp. 182–193, 2016, doi: 10.1016/j.clay.2016.06.004.
- [115] P. Timakul, K. Thanaphatwetphisit, and P. Aungkavattana, "Effect of silica to alumina ratio on the compressive strength of class C fly ash-based geopolymers," *Key Eng. Mater.*, vol. 659, no. November, pp. 80–84, 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.659.80.
- [116] Z. Liu, C. S. Cai, F. Liu, and F. Fan, "Feasibility study of loess stabilization with fly ash-based geopolymer," *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 28, no. 5, pp. 1–8, 2016, doi:

10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001490.

- [117] J. G. S. Van Jaarsveld, J. S. J. Van Deventer, and L. Lorenzen, "Factors affecting the immobilization of metals in geopolymerized flyash," *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, vol. 29, no. 1, pp. 283–291, 1998, doi: 10.1007/s11663-998-0032-z.
- [118] T. J. Ibtehaj, M. Raihan Taha, Z. Hameed Majeed, and T. A. Khan, "Soil Stabilization Using Lime: Advantages, Disadvantages and Proposing a Potential Alternative," *Res. J. Appl. Sci. Eng. Technol.*, vol. 8, no. 4, pp. 510–520, 2014, doi: 10.19026/rjaset.8.1000.
- [119] M. Zhang, H. Guo, T. El-Korchy, G. Zhang, and M. Tao, "Experimental feasibility study of geopolymer as the next-generation soil stabilizer," *Constr. Build. Mater.*, vol. 47, pp. 1468–1478, 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.06.017.
- [120] M. Zerzouri, O. Bouchenafa, R. Hamzaoui, L. Ziyani, and S. Alehyen, "Physico-chemical and mechanical properties of fly ash based-geopolymer pastes produced from pre-geopolymer powders obtained by mechanosynthesis," *Constr. Build. Mater.*, vol. 288, p. 123135, 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.123135.
- [121] R. Hamzaoui, O. Bouchenafa, S. Guessasma, N. Leklou, and A. Bouaziz, "The sequel of modified fly ashes using high energy ball milling on mechanical performance of substituted past cement," *Mater. Des.*, vol. 90, pp. 29–37, 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2015.10.109.
- [122] O. Bouchenafa, R. Hamzaoui, A. Bennabi, and J. Colin, "PCA effect on structure of fly ashes and slag obtained by mechanosynthesis. Applications: Mechanical performance of substituted paste CEMI + 50% slag /or fly ashes," *Constr. Build. Mater.*, vol. 203, pp. 120–133, 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.01.063.
- [123] A. Hajimohammadi, J. L. Provis, and J. S. J. van Deventer, "Time-resolved and spatially-resolved infrared spectroscopic observation of seeded nucleation controlling geopolymer gel formation," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 357, no. 2, pp. 384–392, May 2011, doi: 10.1016/j.jcis.2011.02.045.

-
- [124] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, and S. Rossignol, "In situ inorganic foams prepared from various clays at low temperature," *Appl. Clay Sci.*, vol. 51, no. 1–2, pp. 15–22, 2011, doi: 10.1016/j.clay.2010.10.016.
- [125] and H. A.-S. A. Al-Rawas, R. Taha, J. Nelson, B. Al-Shab, "A Comparative Evaluation of Various Additives Used in the Stabilization of Expansive Soils," *Geotech. Test. J.*, vol. 2, no. 25, pp. 199–209, 2002, doi: <https://doi.org/10.1520/GTJ11363J>.
- [126] S. Zemouli and N. Chelghoum, "Use of ground granulated blast furnace slag in soils stabilization," vol. 114, pp. 103–114, 2018.
- [127] M. A. Mahrous, B. Šegvić, G. Zanoni, S. D. Khadka, S. Senadheera, and P. W. Jayawickrama, "The role of clay swelling and mineral neoformation in the stabilization of high plasticity soils treated with the fly ash-and metakaolin-based geopolymers," *Minerals*, vol. 8, no. 4, pp. 1–15, 2018, doi: 10.3390/min8040146.
- [128] I. T. Jawad, M. R. Taha, Z. H. Majeed, and T. A. Khan, "Soil stabilization using lime: Advantages, disadvantages and proposing a potential alternative," *Res. J. Appl. Sci. Eng. Technol.*, vol. 8, no. 4, pp. 510–520, 2014, doi: 10.19026/rjaset.8.1000.
- [129] S. & Singh, "Studies on copper in some alkali and adjoining soils of UTTAR PRADESH," *Coll. Agric. Banaras Univ.*, 1966.
- [130] C. Gauthier-dion, M. Bergeron, and R. Leduc, "Décontamination d' un sol pollué par des métaux lourds par des procédés de traitement physiques et chimiques Par," 2016.
- [131] P. Carey, "Heavy metal leaching in some free draining canterbury soils," *thèse l'université Lincoln, New Zeal.*, 1993.
- [132] M. and Kirkby, "The soil as plant nutrient medium," *Kluwer Acad. Publ.*, 2001.

Articles scientifiques publié à International Journal of Geomechanics ASCE

« **Treatment and recovery of clay soils using geopolymerization method** », Baba Hassane AHMED HISSEINI¹, Abdelkrim BENNABI², Rabah HAMZAOU³, Lamis MAKKI⁴, Gaëtan BLANCK⁵

Abstract: This paper focuses on the clay soils improvement effectiveness using fly ash (FA), metakaolin (MK) or blast furnace slag (SF) based geopolymers treatment, activated by an alkaline solution of sodium hydroxide (NaOH), sodium silicate (Na₂SiO₃) or a mixture of both. Unconfined compressive strength (UCS) for samples cured for 1, 7 and 28 days, X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), and FTIR spectroscopy are performed to follow the mechanical, chemical and mineralogical behavior of stabilized soils. Results show an increase from 149.72 kPa (untreated clay) to 460.06 kPa for the soil treated with NaOH after one day of hardening. The highest UCS is obtained with a metakaolin-based geopolymer (MKG) at 28 days. Oedometer test shows a reduction of the swelling potential and a decrease of the swelling pressure from 600 kPa to 300 kPa. It is shown that all the tested treatments improve significantly clay geotechnical properties. However, metakaolin-based geopolymer treatment is more effective from the point of view of resistance increasing while fly ash-based geopolymer (FAG) gives better results in terms of reducing swelling.

Keywords: Treatment and valorization of clay-soil, Geopolymerization, Alkali-activation of co-products, Fly ash, Metakaolin, Blast furnace slag, Strength.

¹ PHD Student, Ecole Spéciale des Travaux Publics/Institut de Recherche en Constructibilité ESTP/IRC, (Corresponding author), bahmedhisseini@estp-paris.eu, 28 avenue du président Wilson, Cachan 94234-France

² Associate PROFESSOR, Ecole Spéciale des Travaux Publics/ Institut de Recherche en Constructibilité ESTP/IRC, abennabi@estp-paris.eu, 28 avenue du président Wilson, Cachan 94234-France

³ Professor, Ecole Spéciale des Travaux Publics/Institut de Recherche en Constructibilité ESTP/IRC, rhamzaoui@estp-paris.eu, 28 avenue du président Wilson, Cachan 94234-France

⁴ Researcher, CEREMA/DTerNP/TEER/OGSD, lamis.makki@cerema.fr, 42 bis rue Marais 59482 Haubourdin, Lille – France

⁵ Doctor, Bouygues Construction, G.BLANCK@bouygues-construction.com, 1 rue Guynemer 78 114, Magny-les-Hameaux- France

Communications scientifiques

« **Geopolymerization methods for clay soils treatment** » Baba Hassane AHMED HISSEINI¹, Abdelkrim

BENNABI¹, Rabah HAMZAOU¹, Lamis MAKKI², Gaëtan BLANCK³,

¹Université Paris Est / Ecole Spéciale des Travaux Publics – Institut de Recherche en Constructibilité IRC/ ESTP, 28 avenue du président Wilson, CACHAN 94234-FRANCE

²Saga Ingénierie, 22 rue des carriers Italiens, 91350 GRIGNY - FRANCE

³Bouygues Construction, 1 rue Guynemer 78 114, Magny-les-Hameaux-FRANCE

Corresponding authors: +33 1 49 08 03 34

¹bahmedhisseini@estp-paris.eu, ¹rhamzaoui@estp-paris.eu, ¹abennabi@estp-paris.eu

Abstract:

Most of the clay soils are known as problematic soils especially due to their water content, which varies greatly over the time. It is observed that they are used to be subject of shrinkage and swelling thus causing stability problems on the structures of civil engineering construction work.

Our work concerns clay soil treatment study with geopolymerization methods as additives for solidification and stabilization. These additives are synthesized by aluminosilicates materials like fly ash, metakaolin or blast furnace slag and activated by alkaline solution based on sodium hydroxide (NaOH), sodium silicate (Na₂SiO₃) or a mixture of both of them. The solidification and stabilization technique is used to improve the properties of poor quality soils in order to transform them into materials with suitable performance for a new use in civil engineering field rather than to excavate them and store in discharge area. In our case, the geopolymerization method is used for bad clay soils classified as A4 type according to the french standard NF P11-300, where the classical treatment methods with cement or lime are not efficient. In this study, we present the mechanical properties of the soil clay (A4 type) evolution with geopolymerisation methods treatment. A various mix design of aluminosilicates materials and alkaline solution were carried at different percentages and different curing times of 1, 7 and 28 days. The highest strength was found with metakaolin at 28 days.

Keywords: Treatment and valorization of clay-soil, Solidification and stabilization, Geopolymerization, Alkali-activation of co-products.