

# DIAGNOSTIC RAPIDE ET ENVIRONNEMENTAL APPLIQUE AUX MATERIAUX RECYCLES ISSUS DU BTP (projet DREAM)

Mai 2014

Projet de recherche coordonné par : MRF agence DLB  
Appel à projet de recherche : Déchets BTP, édition 2012  
N° de contrat : 1206C0068

**Coordination technique :** CHATEAU Laurent – **Direction** Service : Direction Economie Circulaire et  
Déchets - Service Mobilisation et Valorisation des Déchets



En partenariat avec :



## CITATION DE CETTE NOTE

**MRF. 2014.** Diagnostic rapide et environnemental appliqué aux matériaux recyclés issus du BTP (Projet DREAM) –Synthèse. MRF Agence DLB. Convention ADEME 1206C0068. 22 pages.

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite selon le Code de la propriété intellectuelle (art. L 122-4) et constitue une contrefaçon réprimée par le Code pénal. Seules sont autorisées (art. 122-5) les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé de copiste et non destinées à une utilisation collective, ainsi que les analyses et courtes citations justifiées par la caractère critique, pédagogique ou d'information de l'œuvre à laquelle elles sont incorporées, sous réserve, toutefois, du respect des dispositions des articles L 122-10 à L 122-12 du même Code, relatives à la reproduction par reprographie.

## A retenir

Le présent projet a permis d'identifier des techniques simples et rapides de contrôles sur site de la qualité des matériaux issus du recyclage des déchets du BTP sur les plates-formes dédiées, pour 2 paramètres critiques, les sulfates pour les granulats de bétons et les matériaux mixtes (bétons, terreux, agrégats d'enrobés) et les HAP pour les agrégats d'enrobés.

Deux dispositifs ont ainsi pu être validés en laboratoire puis sur le terrain, pour l'analyse des sulfates :

- le colorimètre DR 890 (ou DR 900) de Hach Lange : d'une ergonomie adaptée à un emploi sur le terrain, il fournit des résultats ayant une bonne reproductibilité. En outre la justesse de cet appareil par rapport à des spectromètres de laboratoire est très satisfaisante.
- le kit Visocolor® : il se révèle une alternative intéressante au colorimètre de Hach Lange car moins onéreux à l'achat et plus simple et rapide.

En termes de procédures terrain de préparation des échantillons et d'analyse, un simple tamisage à 4 mm et un séchage par four à micro-ondes sont entre autres préconisés.

En ce qui concerne l'analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les agrégats d'enrobés, parmi les 5 testés, le dispositif le plus prometteur est le spectromètre portable de fluorescence TD-500D (très simple d'utilisation, rapide et précis).

En termes de préparation d'échantillon, 2 options sont proposées : si le laboratoire ait la capacité d'extraire une prise d'essai représentative de 50 g, la fraction 0/10 mm sera utilisée car elle ne nécessite qu'un concassage des agrégats. A défaut, l'extraction de 20 g d'un échantillon broyé à 2 mm devra être faite, conformément aux recommandations de la norme NF EN 15527.

Les protocoles d'échantillonnage, de préparation des échantillons et d'analyse à l'aide de ces dispositifs sont fournis en annexe de la présente synthèse.

## TABLE DES MATIERES

A retenir .....	3
1. Contexte et objectifs du projet .....	5
2. Phasage du projet.....	6
3. Résultats.....	6
3.1. Bibliographie .....	6
3.2. Procédure d'échantillonnage .....	7
3.3. Analyses des sulfates et de la fraction soluble.....	8
3.4. Analyse des HAP.....	9
4. Conclusions et perspectives .....	9
Annexes .....	11
A1. Bibliographie .....	11
A2. Protocoles d'échantillonnage, d'extraction et d'analyse terrain – Cas des sulfates .....	12
A2.1. Procédure d'échantillonnage et d'extraction terrain .....	12
A2.2. Analyses des sulfates : Kit de dosage VISOCOLOR® .....	14
A.2.3. Analyse des sulfates : dispositif d'analyse Hach Lange DR890 .....	16
A4. Protocoles d'échantillonnage, d'extraction et d'analyse terrain – Cas des HAP .....	18
A4.1. Procédure d'échantillonnage terrain et laboratoire.....	18
A4.2. Instruction d'étalonnage de l'appareil de fluorescence TD-500D en vue de l'analyse des HAP .....	19
A4.3. Protocole de préparation des solutions étalons de HAP et procédure d'analyse à l'aide de l'appareil de fluorescence TD-500D .....	20
A4.4. Procédure d'extraction et d'analyse des HAP dans les agrégats d'enrobés à l'aide de l'appareil de fluorescence TD-500D .....	21

## 1. Contexte et objectifs du projet

En 2008, le secteur du bâtiment et des travaux publics aura généré environ 250 millions de tonnes de déchets minéraux [1]. Dans une logique de développement durable, la valorisation des déchets issus du BTP est devenue nécessaire afin de réduire les incidences globales liées à l'élimination des déchets et à l'utilisation de ressources naturelles non renouvelables. La directive européenne n°2008/98/CE du 19 Novembre 2008 relatives aux déchets, cadre des politiques communautaires dans ce domaine, prévoit que le réemploi, le recyclage et la valorisation matière des déchets de construction et de démolition (à l'exclusion des matériaux géologiques naturels définis dans la catégorie 17 05 04 de la liste des déchets) atteignent un minimum de 70 % en poids d'ici à 2020.

L'utilisation de matériaux de construction issus de ces déchets est subordonnée au respect de prescriptions environnementales, conformément à l'exigence fondamentale n°3 du règlement européen n°305/2011 sur les produits de construction (RPC) du 9 Mars 2011. Pour des applications en technique routière, le guide méthodologique SETRA « Acceptabilité de matériaux alternatifs en technique routière » [2] s'applique jusqu'à la publication du guide d'application aux matériaux alternatifs issus de déchets du BTP prévue à l'été 2015.

L'accent y est mis sur la préservation des ressources en eau. La démarche d'évaluation environnementale définie par le guide SETRA consiste en effet à déterminer les quantités de constituants (métaux, ions) d'un matériau relarguées vers l'eau, dans des conditions spécifiées d'utilisation ou de stockage.

La mise en œuvre de ce cadre réglementaire émergent nécessitera de réaliser des contrôles réguliers sur les déchets admis au recyclage et sur les matériaux produits. Or ces essais sont le plus souvent sous-traités à des laboratoires d'analyses accrédités COFRAC (ou équivalent), parfois situés hors de France. La caractérisation environnementale des matériaux issus de déchets du BTP s'avère donc une procédure lourde pour la filière du recyclage encore peu familiarisée avec cette démarche. Il en résulte des coûts importants et des délais d'acheminement des échantillons, de réalisation des essais et de transmission des résultats incompatibles avec ceux liés à l'exploitation des matériaux recyclés dans les chantiers routiers. A titre d'exemple, le prélèvement, l'expédition et les analyses de caractérisation environnementale de niveau 1 du guide SETRA coûtent de l'ordre de 1 000 € par analyse et avec un délai minimum de 15 jours entre le prélèvement programmé et l'obtention du rapport d'analyse (ce montant sera réduit dans le cadre de la mise en œuvre du guide d'application).

La réglementation pourrait donc accentuer encore davantage la vulnérabilité économique de la filière du recyclage des déchets du BTP, déjà fragilisée par l'abondance et le bas prix des graves naturelles, et par la taille comparativement faible des sites de recyclage inhérente au caractère diffus de la production de déchets, qui bride la productivité.

Simplifier ces opérations de contrôle et disposer de techniques permettant de réaliser des diagnostics environnementaux rapides, pratiques et fiables (i.e. en accord avec les résultats des méthodes de référence en laboratoire) des matériaux recyclés issus du BTP apparaît donc nécessaire.

C'est l'objectif de cette étude qui s'est particulièrement intéressés à l'analyse de la fraction soluble, des sulfates et des HAP dans les déchets issus du BTP, trois des paramètres préalablement identifiés comme discriminants [3].

Les deux premiers sont intimement liés. La fraction soluble fait référence à tous les sels qui, en présence d'eau, se solubilisent dans la phase aqueuse. Les éléments de la fraction soluble représentent un risque environnemental non négligeable du fait qu'ils sont très solubles et stables dans l'eau, ainsi qu'un risque géotechnique puisque ce sont des éléments réactifs au sein des bétons.

Les sulfates, issus du plâtre, représentent la plus grosse menace pour les ouvrages. Ces deux paramètres, fréquemment en limite de spécifications, sont à l'origine de nombreuses non-conformités des matériaux recyclés [3]. La présence de ciment (ou plus généralement de liants hydrauliques et de gypse intervenant comme composant du ciment ou d'activant du laitier employé comme liant hydraulique mais aussi de chaux) explique en partie ces résultats, brouillant ainsi la pertinence d'un indicateur tel que la fraction soluble.

Quant aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), ils sont issus des produits dérivés de la houille (goudrons, fluxants) ou de la pétrochimie, autrefois utilisés régulièrement pour la fabrication d'enrobés. Leur production est en constante régression [4]. Elle reste circonscrite sur le territoire français autour des bassins carbochimiques ou à des applications très spécifiques et localisées du fait de la spécificité « antikérosène » de ces produits (stations de carburant civiles, aéroportuaires et militaires). De plus, ces produits ne sont susceptibles de relargage ou d'émission de polluants que dans le cas où ils sont à nouveau chauffés. Néanmoins, en raison du caractère préjudiciable des HAP pour la santé humaine (cancérogénicité) et pour l'environnement, un suivi sans faille des matériaux recyclés doit être réalisé pour limiter la dissémination des HAP. Dans le cadre de ce projet, on s'intéressera à l'analyse des 16 composés jugés prioritaires par l'agence américaine ATSDR [5].

## 2. Phasage du projet

Le projet a comporté 4 phases :

1. la réalisation d'un état de l'art sur les méthodes analytiques existantes pour la détermination (quantitative, semi ou qualitative) des trois paramètres (fraction soluble, sulfates et HAP) ;
2. le développement et la validation en laboratoire d'une méthode de quantification de chacun de ces trois paramètres ;
3. la mise au point de méthodes de diagnostic rapide des sulfates, de la fraction soluble et des HAP. Ces essais ont été développés en conditions contrôlées, avant d'évaluer leur performance (sensibilité, sélectivité, exactitude) sur le terrain. Ils ont été appliqués notamment à des échantillons de matériaux en mélange, pour lesquels l'étude [3], a montré qu'ils étaient davantage sujets à des non-conformités environnementales ;
4. l'identification des techniques non destructives de contrôle en continu des paramètres précédemment étudiés. Des méthodes spectroscopiques (Infra Rouge, Raman, Rayons X, ...) existent par exemple pour d'autres types d'applications et ont été envisagées. Ce travail exploratoire a permis d'évaluer la faisabilité technique et économique de mise en œuvre de tels systèmes sur les plates-formes de tri des déchets du BTP, sans toutefois avoir engagé d'expérimentations.

Afin de garantir la représentativité des résultats, une attention particulière a été portée à la problématique d'échantillonnage et de préparation des matériaux.

## 3. Résultats

### 3.1. Bibliographie

Ce travail a permis de mettre en évidence un certain nombre de forces et de faiblesses propres aux méthodes de laboratoire et de terrain (Tableau 1).

	Analyses en laboratoire	Analyses sur le terrain
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Méthodes quantitatives</li> <li>- Spécifique</li> <li>- Sensible</li> <li>- Bonne exactitude</li> <li>- Bonne interférence</li> <li>- Travail en conditions contrôlées</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mise en œuvre facile</li> <li>- Résultats rapides</li> <li>- Nombre élevé d'essais possibles</li> <li>- Coût modéré par échantillon</li> <li>- Diminution des sources d'erreurs liées à la conservation et à la manipulation des échantillons</li> </ul>
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Délai d'analyses de plusieurs jours</li> <li>- Coût élevé par échantillon</li> <li>- Très grande technicité de l'appareil</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Méthode qualitative ou semi-quantitative</li> <li>- Sensible à la matrice</li> <li>- Parfois sensible aux conditions environnantes</li> <li>- Validation par comparaison avec une méthode de référence de laboratoire</li> </ul>

Tableau 1 : liste des avantages et inconvénients des analyses de laboratoire et de terrain

En laboratoire, les méthodes d'analyse suivantes ont été considérées dans le cadre du programme expérimental, dont les résultats sont présentés au §3.3 et §3.4 :

- Analyse des sulfates et de la fraction soluble sera réalisée par néphélométrie [6] et par pesée des résidus secs à 105°C [7] respectivement.
- Le calcium, qui pourrait être un bon indicateur de la fraction soluble, sera déterminé par dosage titrimétrique à l'EDTA [8].

Pour des applications sur le terrain, les techniques d'analyse des sulfates sont vraiment nombreuses mais ne permettent pas d'effectuer des mesures quantitatives. L'utilisation de spectromètres semi-quantitatifs, basés sur le même principe de mesure que la norme NF T 90-040 [6], est la piste privilégiée.

La norme géotechnique NF EN 1744-1 préconise en laboratoire l'utilisation du spectromètre visible DR2000 de Hach Lange et de son réactif prêt à l'emploi Sulfaver [9]. Dans le cadre du projet DREAM, le modèle portable DR 890 du même constructeur sera évalué. Une étude préliminaire a montré que les résultats obtenus avec le spectromètre portable sont comparables à ceux de la méthode de référence, sur une certaine plage de concentrations [10]. Certaines méthodes qualitatives comme les kits Merckoquant®, Microquant® ou la technique du « point noir » ont déjà montré leur limite dans des études précédentes (résultats non présentés) [10,11,12]. Les résultats de ces évaluations seront utilisés pour le projet et complétés par le test des kits Visocolor® et Aquaquant®.

L'analyse terrain du calcium, via la dureté, sera effectuée sur le spectromètre DR 890. Si les résultats expérimentaux confirment la relation entre la fraction soluble et le calcium, le kit Visocolor® sera aussi testé.

Enfin, les pistes les plus sérieuses pour l'analyse des matrices solides seraient l'analyse XRF ou FTIR. Des essais seraient à prévoir d'une part sur le Niton XL3t GOLDD, qui a d'ores et déjà affiché des résultats intéressants pour l'analyse du calcium et du soufre dans les sols [37]. Le spectromètre 4100 ExoScan Series mérite d'autre part notre attention au vu des premiers résultats encourageants obtenus [8].

Concernant l'analyse des HAP en laboratoire, la méthode par CPG-SM est celle préconisée par la norme NF EN 15527 [14] pour l'analyse des déchets. Plus spécifique que celle par HPLC-UV/fluorimétrie, elle serait moins sensible à la multitude de contaminants susceptibles d'être retrouvés dans de telles matrices. Dans le cadre du projet DREAM, la méthode de référence sélectionnée sera donc la CPG-SM.

Quant aux méthodes de terrain, elles ne permettent pas une détection spécifique de chacun des 16 HAP prioritaires. Au mieux elles proposent une analyse globale d'une famille de composés (hydrocarbures aromatiques par exemple). En outre, rares sont les méthodes de terrain répertoriées dans le présent projet qui ont pu être validées par des études indépendantes. Un grand nombre des résultats présentés est issu d'informations fournies par les constructeurs des kits. Au vu de ces éléments, les dispositifs qui nous semblent répondre le mieux aux attentes des gestionnaires de plateformes de recyclage (i.e. simplicité, rapidité, préparation limitée des échantillons, résultats de terrain cohérents avec la méthode de référence) sont le kit RemediAid™ de la société CHEMetrics et le kit TD-500D de SiteLAB®. Ces méthodes, développées pour l'analyse des HAP dans les sols contaminés, devront faire l'objet d'une validation propre aux déchets du BTP. Certaines techniques indicatrices d'une contamination en HAP seront également testées (bandelettes Deurolab, CCM). En revanche, les techniques telles que la méthode de la tâche au toluène ou le PAK Marker – déjà évaluées par l'INERIS – ne seront pas approfondies dans le cadre du projet DREAM, car leur sensibilité n'apparaît pas pertinente au regard de la valeur limite de 50 mg/kg de HAP à respecter dans les matériaux recyclés.

### 3.2. Procédure d'échantillonnage

Un état de l'art sur les procédures et recommandations d'échantillonnage, a permis de proposer pour le projet DREAM, un schéma d'échantillonnage le plus fiable possible. D'un point de vue opérationnel, deux volets ont été distingués :

- volet 1 : Sulfates et Fraction Soluble ;
- volet 2 : HAP.

En fonction des échantillons sélectionnés et des essais prévus dans le cadre du projet, les échantillons ont fait intervenir cinq coupures qui sont 0/20, 0/10, 0/4, 0/2 et 0/0,5 mm. Pour chacune de ces coupures, des

exigences de taille d'échantillon en fonction des différents domaines ont été définies. Les conclusions, adaptées aux dispositifs analytiques finalement retenues sont présentées en annexe.

### 3.3. Analyses des sulfates et de la fraction soluble

Concernant l'analyse des sulfates solubles, deux approches ont été examinées. La première repose sur une extraction des sulfates des bétons selon un protocole similaire à celui de la norme NF EN 1744-1, puis sur une analyse des extraits. Deux dispositifs ont ainsi pu être validés en laboratoire, puis sur le terrain :

- le colorimètre DR 890 (ou DR 900) de Hach Lange : d'une ergonomie adaptée à un emploi sur le terrain, il fournit des résultats ayant une bonne reproductibilité. Sur la gamme de 0,15 à 1% en sulfates, la dispersion des mesures reste inférieure à 20%. En outre la justesse de cet appareil par rapport à des spectromètres de laboratoire est très satisfaisante.
- le kit Visocolor® : il se révèle une alternative intéressante au colorimètre de Hach Lange. Il est en effet moins onéreux à l'achat (seulement 45 EUR HT pour 100 analyses, contre 1 900 EUR HT pour le colorimètre DR 900). Rapide, aucune dilution des échantillons n'est à prévoir en raison d'une plus grande gamme de linéarité de la méthode (0 à 1,2% en sulfates).

#### **Correspondance NF EN 12457-2 [15] et NF EN 1744-1 [9] pour le relargage des sulfates**

En vue d'éviter les doubles caractérisation des sulfates en vue de déterminer le classement géotechnique et l'acceptabilité environnementale des granulats recyclés, une recherche de corrélation entre les quantité de sulfates solubilisés via les dispositifs des normes [15] et [9] a été entreprise. Elle s'est avérée concluante : pour les échantillons concassés à 4 mm, le rapport entre les résultats de la norme géotechnique [9] et ceux de la norme environnementale [15] est en moyenne de  $1,6 \pm 0,1$  pour les échantillons de GR2. Il est identique à celui trouvé pour 15 échantillons de bétons concassés sur la base des résultats de Barbudo et al. [16].

Ce travail a également permis de définir des procédures terrain d'échantillonnage et d'analyse des sulfates solubles. En termes de préparation des échantillons, un simple tamisage à 4 mm et un séchage par four à micro-ondes sont entre autres préconisés. Malgré la simplification de ces procédures, la plus grande attention doit être portée à la formation des personnes en charge de ces essais sur les plateformes de recyclage. Par ailleurs, une valeur d'intervention de 0,6% en sulfates solubles déterminée par les méthodes terrain est proposée pour engager un contrôle du lot de bétons concassés en laboratoire. Cette valeur reste à être validée sur une période plus longue de tests.

La seconde approche consiste à mesurer directement la teneur en soufre ou en sulfates de l'échantillon (sans extraction) et à la corrélérer à sa teneur en sulfates solubles. Les techniques LIBS (Laser-induced breakdown spectroscopy) ou infrarouge ont été testées mais n'ont pas donné satisfaction. En revanche, les mesures effectuées en laboratoire puis sur le terrain montre le potentiel de la fluorescence X. Cette dernière permet de relier en quelques minutes la teneur en soufre des bétons concassés à leur teneur en sulfates solubles. En termes de préparation des échantillons, un simple tamisage à 2 mm suivi d'un séchage quelques minutes au four micro-onde semble suffire. Pour rendre cette méthode totalement opérationnelle, il conviendrait de développer un programme personnalisé afin de mettre plus finement en relation la teneur en soufre d'un échantillon avec sa teneur en sulfates solubles.

En outre, il reste à définir une valeur d'intervention lue sur l'appareil de fluorescence X, à partir de laquelle un lot de bétons serait suspecté d'être contaminé par du plâtre. Cette technique suppose toutefois un investissement initial important car le dispositif de fluorescence X coûte environ 30 000 EUR. De plus, elle nécessite d'avoir sur site du personnel habilité à la manipulation d'appareils à rayonnements ionisants.

Concernant les mesures de la fraction soluble dans les échantillons de bétons concassés, elles s'avèrent être toutes supérieures ou égales à 4000 mg/kg, même pour ceux ne contenant pas de plâtre. Cette concentration correspond, en quelque sorte, à un bruit de fond. Ce bruit de fond est attribuable aux carbonates, aux sulfates et au calcium qui représentent environ 90% de la fraction soluble. Le paramètre fraction soluble n'apparaît donc pas comme pertinent pour écarter des granulats de bétons concassés à risque. Seules les mesures du calcium et des sulfates lixiviés pourraient suffire. De plus, parmi les indicateurs de la fraction soluble étudiés (sulfates, pH et conductivité) et mesurables sur site (après une extraction selon la norme NF EN 1744-1), aucun ne donne des résultats convaincants. Soit les paramètres choisis ne reflètent que partiellement la fraction soluble, soit le kit de terrain ne donne pas des résultats fiables (cas du calcium).

### 3.4. Analyse des HAP

Concernant les méthodes de laboratoire, un essai interlaboratoire réalisé sur 3 échantillons contaminés par des HAP, met en évidence des écarts d'au moins 20% entre les 4 laboratoires sollicités. Ces dispersions sont dues aux seules différences de protocoles analytiques car l'étape de préparation des échantillons a été assurée par nos soins. En l'absence de données suffisantes sur les conditions analytiques employées dans les laboratoires, il est difficile de préconiser un solvant ou une technique d'extraction particulière. En revanche, des recommandations peuvent être faites sur la taille et la granulométrie de la prise d'essai des échantillons bitumineux. En effet, les concentrations obtenues sur la fraction 0/0,5 mm des échantillons ne peuvent être considérées comme significativement différentes de celles mesurées sur la fraction 0/10 mm. Ainsi le recours à un broyage des échantillons à 500 µm n'est pas recommandé. Il est fastidieux et augmente le risque de perte des composés les plus volatils et d'exposition du technicien en charge de ces opérations aux HAP. L'utilisation de la fraction 0/10 mm apparaît séduisante car elle ne nécessite qu'un concassage des agrégats. Elle suppose toutefois que le laboratoire ait la capacité d'extraire une prise d'essai représentative de 50 g. A défaut, l'extraction de 20 g d'un échantillon broyé à 2 mm devra être faite, conformément aux recommandations de la norme NF EN 15527.

Concernant les méthodes terrain, cinq dispositifs ont été évalués. Le kit RemediAid™, les bandelettes Deurolab et la chromatographie sur couche mince souffrent d'une mauvaise sensibilité ou d'une incompatibilité avec la matrice bitumineuse. Une utilisation semi-quantitative du PAK Marker sur des extraits de bitume montre une médiocre fiabilité de la méthode. De plus, le seuil de 50 mg/kg n'est pas atteignable avec cette procédure, et sa mise en oeuvre est plus longue et oblige l'opérateur à utiliser des solvants, de la verrerie... ce qui limite encore davantage son intérêt. Le dispositif le plus prometteur est le spectromètre portable de fluorescence TD-500D. Très simple d'utilisation, l'extraction et l'analyse des HAP dans les agrégats d'enrobés sont achevées en 10 min environ. Les mesures sont très répétables (coefficients de variation < 10%) et en accord avec celles obtenues en GC-MS.

## 4. Conclusions et perspectives

L'objectif de cette étude était d'identifier des techniques simples et rapides de contrôles sur site de la qualité des matériaux issus du recyclage des déchets du BTP sur les plates-formes dédiées.

La première partie de l'étude a été consacrée à l'analyse des sulfates solubles et de la fraction soluble dans les bétons concassés. Ces deux paramètres, fréquemment en limite de spécifications, sont à l'origine de nombreuses non-conformités des matériaux recyclés. Les éléments de la fraction soluble, dont les sulfates, représentent notamment un risque géotechnique puisqu'ils sont réactifs au sein des bétons.

A noter que pour les échantillons concassés à 4 mm de GR2, une corrélation a été identifiée entre les résultats de la norme géotechnique NF EN 1744-1 et ceux de la norme environnementale NF EN 12457-2. Le rapport 1744-1 / 12457-2 est en moyenne de  $1,6 \pm 0,1$ , corroborant les informations bibliographiques connues.

Deux dispositifs ont ainsi pu être validés en laboratoire pour l'analyse des sulfates, puis sur le terrain :

- le colorimètre DR 890 (ou DR 900) de Hach Lange : d'une ergonomie adaptée à un emploi sur le terrain, il fournit des résultats ayant une bonne reproductibilité. Sur la gamme de 0,15 à 1% en sulfates, la dispersion des mesures reste inférieure à 20%. En outre la justesse de cet appareil par rapport à des spectromètres de laboratoire est très satisfaisante.
- le kit Visocolor® : il se révèle une alternative intéressante au colorimètre de Hach Lange. Il est en effet moins onéreux à l'achat (seulement 45 EUR HT pour 100 analyses, contre 1 900 EUR HT pour le colorimètre DR 900). Rapide, aucune dilution des échantillons n'est à prévoir en raison d'une plus grande gamme de linéarité de la méthode (0 à 1,2% en sulfates).

En termes de procédures terrain de préparation des échantillons et d'analyse des sulfates solubles : sur le premier aspect, un simple tamisage à 4 mm et un séchage par four à micro-ondes sont entre autres préconisés. Sur le second, une valeur d'intervention de 0,6% en sulfates solubles déterminée par les méthodes terrain est proposée pour engager un contrôle analytique du lot de bétons concassés en laboratoire. Cette valeur reste à être validée sur une période plus longue de tests.

Dans une seconde partie de l'étude, l'analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les agrégats d'enrobés a été entreprise. En raison du caractère préjudiciable des HAP pour la santé humaine (cancérogénicité) et pour l'environnement, un suivi sans faille des matériaux recyclés doit en effet être réalisé pour limiter la dissémination de ces substances.

Parmi les 5 testés, le dispositif le plus prometteur est le spectromètre portable de fluorescence TD-500D. Très simple d'utilisation, l'extraction et l'analyse des HAP dans les agrégats d'enrobés sont achevées en 10 min environ. Les mesures sont très répétables (coefficients de variation < 10%) et en accord avec celles obtenues en GC-MS.

En terme de préparation d'échantillon, le recours à un broyage des échantillons à 500 µm n'est pas recommandé, mais 2 options sont proposées : si le laboratoire ait la capacité d'extraire une prise d'essai représentative de 50 g, la fraction 0/10 mm sera utilisée car elle ne nécessite qu'un concassage des agrégats. A défaut, l'extraction de 20 g d'un échantillon broyé à 2 mm devra être faite, conformément aux recommandations de la norme NF EN 15527.

Les protocoles d'échantillonnage, de préparation des échantillons et d'analyse à l'aide de ces dispositifs sont fournis en annexe.

## Annexes

### A1. Bibliographie.

- [1]. Données SoES. Site du Ministère de l'Écologie, du Développement Durable, des Transports et du Logement (MEDDTL), 2010.
- [2]. SETRA. Guide méthodologique, Acceptabilité de matériaux alternatifs en technique routière - Evaluation environnementale, 2011, 32 p.
- [3]. ESITC, FNTP, ADEME. Etude de caractérisation des matériaux alternatifs en technique routière, convention 1106C0014.
- [4]. Institut National de l'environnement industriel et des risques (INERIS). Caractérisation des déchets : le goudron dans les déchets du réseau routier, 2001, 85 p.
- [5]. Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US Department of Health and Human Services, Annual report, Georgia, 1995.
- [6]. Norme Afnor NF T 90-040. Essais des eaux. Dosage des ions sulfates – Méthode néphélométrique, 1986.
- [7]. Norme Afnor NF T 90-029. Qualité de l'eau. Détermination des résidus secs à 105 °C et 180 °C. 2002.
- [8]. Norme Afnor NF T 90-016. Essais des eaux – Dosage du calcium. Méthode titrimétrique à l'EDTA, 1984.
- [9]. Norme Afnor NF EN 1744-1. Essais visant à déterminer les propriétés chimiques des granulats - Analyse chimique,
- [10]. V. Boucher. Amélioration du suivi de la qualité des bétons concassés produits par les plateformes de recyclage - Recherche d'une méthode de terrain pour le dosage rapide des sulfates solubles dans l'eau des granulats recyclés, Eurovia,DLB, 2012, 96.
- [11]. S. Orsetti. Influence des sulfates sur l'apparition et le développement de pathologies dans les matériaux de génie civil traités ou non aux liants hydrauliques. Cas du plâtre dans les granulats issus de produits de démolition. Université Paris VI, 1997, 471 p.
- [12]. S. Hadgi. Mise au point d'un protocole de dosage des sulfates dans les bétons applicable dans le cadre d'une exploitation de recyclage de matériaux de démolition. Laboratoire Géologie des Bassins Sédimentaires, Université Pierre et Marie Curie, 1992, 20 p.
- [13]. A.W. Harris, M.C. Manning, W.M. Tearle, C.J. Tweed. Testing models of the dissolution of cements-leaching of synthetic CSH gels. *Cement and Concrete Research*, 32, 2002, p. 267–271.
- [14]. NF EN 15527 : Caractérisation des déchets - Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les déchets par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (CG/SM).
- [15]. Norme Afnor NF EN 12457-2. Caractérisation de déchets. Lixiviation-Essai de conformité de lixiviation des déchets fragmentés et des boues, 2002.
- [16]. A. Barbudo, A.P. Galvín, F. Agrela, J. Ayuso, J.R. Jiménez. Correlation analysis between sulphate content and leaching of sulphates in recycled aggregates from construction and demolition wastes. *Waste Management*, 32, 2012, 1229-1235

## A2. Protocoles d'échantillonnage, d'extraction et d'analyse terrain – Cas des sulfates

### A2.1. Procédure d'échantillonnage et d'extraction terrain

#### Echantillonnage sur site

##### ❖ Objectif

Obtention d'une prise d'essai représentative de granulométrie 0/4 à partir d'un stock de matériaux de granulométrie 0/20

##### ❖ Matériel

- Chargeuse
- Four micro-ondes (ou étuve)
- Pelle de prélèvement
- Tamis de 4 mm
- Diviseur échantillonneur
- Une bâche



#### Echantillonnage sur site

##### ❖ Mode opératoire échantillonnage sur site

- Prélèvement sur tas conique
  - Mélanger avec un tractopelle le tas et ouvrir le stock



- Dans ce stock, prélever par pelletage alterné avec une pelle environ 20 kg de matériau

## Echantillonnage sur site

### ❖ Mode opératoire échantillonnage sur site

- Réduction de la taille de l'échantillon
  - Etaler sur une surface plane et propre (bâche) l'échantillon et réduire la taille de l'échantillon jusqu'à un échantillon de laboratoire d'environ 2 kg par pelletage alterné
  - Tamiser au tamis de 4 mm ces 2 kg de matériau
  - Réduire avec un diviseur échantillonneur l'échantillon de laboratoire jusqu'à une échantillon d'environ 250 g
  - Faire sécher au micro-onde les 250 g de matériau jusqu'à obtention d'une masse constante (ou à l'étuve, au choix)
  - Réduire avec un diviseur échantillonneur l'échantillon de laboratoire jusqu'à une prise d'essai d'environ 25 g

### Mode opératoire : Extraction



Etape 1 : Introduire la prise d'essai de 25 g dans un béccher de 2000 mL. Ajouter 1000 g d'eau déminéralisée préalablement chauffée à 60°C.



Etape 2 : Couvrir le béccher et mettre en agitation en prenant soin de vérifier que l'ensemble des grains est en mouvement. Mettre en chauffe pour maintenir la température à 60°C et laisser agiter au moins 15 min (maximum 45min).



Etape 3 : Filtrer la solution sur filtre rapide et recueillir entre 200 et 300 mL de solution.

## A2.2. Analyses des sulfates : Kit de dosage VISOCOLOR®



**Etape 1 :** Insérer 20 mL de solution à doser dans le tube le plus large.



**Etape 2 :** Prendre le réactif  $SO_4 - 1$ .



**Etape 3 :** Insérer 10 gouttes de la solution  $SO_4 - 1$  dans le tube d'échantillon.



**Etape 4 :** Homogénéiser l'ensemble avec la baguette en plastique.



**Etape 5 :** Sélectionner le flacon contenant le réactif  $SO_4 - 2$  et sa cuillère.



**Etape 6 :** Ajouter une cuillerée de réactif  $SO_4 - 2$  dans le tube contenant l'échantillon. Homogénéiser de nouveau jusqu'à solubilisation complète du réactif.



**Etape 7 :** Verser la solution dans le tube le plus étroit jusqu'à ce que la croix située au fond du tube (Fig. a) disparaisse (Fig. b).



**Fig. a :** Croix au fond du tube



**Fig. b :** Disparition de la croix



**Etape 8 :** Lire la concentration indiquée au niveau du trait de jauge.

### A.2.3. Analyse des sulfates : dispositif d'analyse Hach Lange DR890



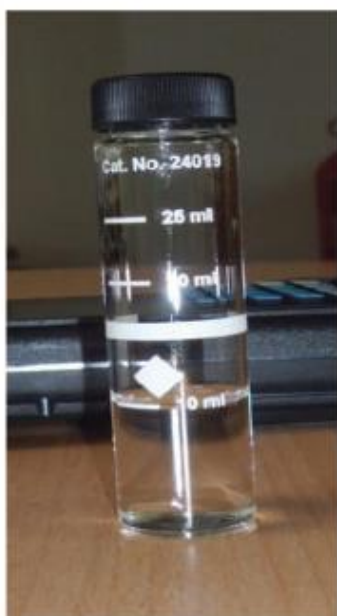
**Etape 1 :** Appuyer sur le bouton **EXIT** pour allumer l'appareil. Après initialisation, le dernier programme de mesure utilisé et la dernière concentration affichée apparaissent



**Etape 2 :** Appuyer sur le bouton **PRGM** pour sélectionner le programme d'analyse souhaité



**Etape 3 :** Entrer le code du programme souhaité puis appuyer sur **ENTER**



**Etape 4 :** Verser exactement 10 mL d'échantillon à tester dans le flacon prévu à cet effet.



**Etape 5 :** Vider le contenu d'un sachet de Sulfaver dans ce flacon. Fermer le flacon et agiter le mélange pendant quelques secondes.



**Etape 6 :** Laisser le flacon au repos pendant 5 min pour que le trouble se développe. Appuyer sur le bouton **TIMER** pour lancer le chronomètre.



**Etape 7 :** Pendant ce temps, préparer un second flacon avec 10 mL d'échantillon sans réactif Sulfaver (tube Blanc).



**Etape 8 :** Le décompte terminé, ôter le couvercle de protection de la cellule photométrique.



**Etape 9 :** Introduire le flacon « Blanc » dans l'orifice de l'appareil



**Etape 10 :** Placer le couvercle au-dessus du flacon et appuyer sur le bouton **ZERO**. Puis retirer le flacon « Blanc ».



**Etape 11 :** Introduire alors le flacon contenant l'échantillon dans l'orifice de l'appareil. Placer le couvercle au dessus du flacon. Appuyer sur le bouton **READ**.



**Etape 12 :** Lire la concentration de l'échantillon. Dans le cas où la concentration est hors des limites de l'appareil ( ci-dessus), répéter les étapes 4 à 11 en utilisant 2mL d'échantillon complété par 8mL d'eau distillée.

## A4. Protocoles d'échantillonnage, d'extraction et d'analyse terrain – Cas des HAP

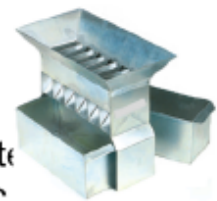
### A4.1. Procédure d'échantillonnage terrain et laboratoire

#### • Echantillons :

- Recommandations :
  - Fraction 0/10 mm
  - Prise d'essai d'environ 50 g
- A défaut (recommandation de la norme NF EN 15527):
  - Réduction granulométrique à 2 mm
  - Prise d'essai de 20 g

#### • Procédure :

- Mélanger avec un tractopelle et ouvrir le stock
- Prélèvement par pelletage alterné environ 20 kg de matériau
- *Sécher le matériau à une température inférieure à 40°C*
- Réduire la taille de l'échantillon avec un diviseur à couloir jusqu'à un échantillon d'environ 2000 g (environ 3 divisions)
- Concasser jusqu'à ce que tout l'échantillon passe au tamis de 10 mm (*attention à la température*)
- Réduire la taille de l'échantillon avec un diviseur à couloir jusqu'à un échantillon d'environ 50 g (environ 5 divisions)



### A4.2. Instruction d'étalonnage de l'appareil de fluorescence TD-500D en vue de l'analyse des HAP



Figure 1 : Kit Calibration TD-500D



**Partie 1 :** Pour étalonner l'appareil pour une analyse de HAP, appuyer sur le bouton « A/B » et sélectionner le canal A.



**Partie 2 :** Appuyer sur « STD VAL » et grâce aux flèches, ajuster la valeur de la concentration à 500 ppb. Appuyer sur « ENTER ».



**Partie 3 :** Appuyer sur « CAL ». Insérer la cuvette remplie de méthanol pour lire la valeur du blanc. Appuyer sur « ENTER ».



**Partie 4 :** A présent, insérer la cuvette avec la solution de calibration à 500 ppb. Appuyer sur « ENTER » puis encore sur « ENTER » quand l'appareil demande d'accepter.



**Partie 5 :** Pour contrôler la calibration, appuyer sur « DIAG ». Les valeurs suivantes doivent être respectées :  
 -%FS-BIK  $\approx$  0  
 -%FS-STD = 10-35ppb

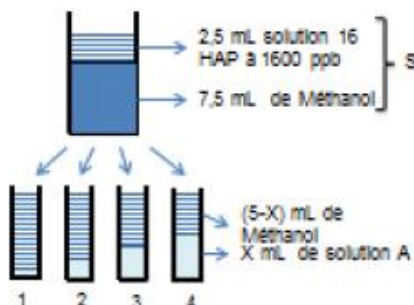


**Partie 6 :** De temps en temps, vérifier que la calibration ne dérive pas en utilisant la solution de contrôle à 100 ppb.

**A4.3. Protocole de préparation des solutions étalons de HAP et procédure d'analyse à l'aide de l'appareil de fluorescence TD-500D**

**Essais avec Solutions Etalons**

Gamme dans le méthanol



Concentration 16 HAP (ppb)	Volume X solution A (mL)	Volume (5-X) Méthanol (mL)
20	0,25	4,75
40	0,5	4,5
100	1,25	3,75
200	2,5	2,5

**Résultats**

Concentration théorique (ppb)	20	40	100	200	400
TD-500D (ppb)	15,8	35,7	89,6	193,3	369,6

**Mode opératoire : Utilisation du TD-500D**  
**Dosage de solution d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques Totaux**



Etape 1 : Transférer la solution à analyser dans la cuvette prévue à cet effet.



Etape 2 : Allumer l'appareil. Placer la cuvette d'échantillon dans la chambre adéquate. NE PAS FERMER LE CAPOT. Appuyer sur le bouton « Read ». Lire alors la concentration affichée.

**A4.4. Procédure d'extraction et d'analyse des HAP dans les agrégats d'enrobés à l'aide de l'appareil de fluorescence TD-500D**



*Figure 1 : Kit TD-500D*



Partie 1 : Placer 20 g d'échantillon dans le petit bocal. Ajouter 40 mL de méthanol et agiter pendant 10 minutes.



Partie 2 : Filtrer la solution à l'aide de la seringue et du filtre. Effectuer une dilution par 1000 afin d'entrer dans la gamme de calibration de l'appareil. Transférer l'échantillon dans la cuvette prévue à cet effet.



Partie 3 : Allumer l'appareil. Placer la cuvette d'échantillon dans la chambre adéquate. NE PAS FERMER LE CAPOT. Appuyer sur le bouton « Read ». Lire alors la concentration affichée.

## L'ADEME EN BREF

L'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) participe à la mise en œuvre des politiques publiques dans les domaines de l'environnement, de l'énergie et du développement durable. Afin de leur permettre de progresser dans leur démarche environnementale, l'agence met à disposition des entreprises, des collectivités locales, des pouvoirs publics et du grand public, ses capacités d'expertise et de conseil. Elle aide en outre au financement de projets, de la recherche à la mise en œuvre et ce, dans les domaines suivants : la gestion des déchets, la préservation des sols, l'efficacité énergétique et les énergies renouvelables, la qualité de l'air et la lutte contre le bruit.

L'ADEME est un établissement public sous la tutelle conjointe du ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie et du ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche.



ADEME  
20, avenue du Grésillé  
BP 90406 | 49004 Angers Cedex 01

[www.ademe.fr](http://www.ademe.fr)