

Résines expansives de l'entreprise URETEK GEOPLUS A / GEOPLUS 1735

Composition, performance environnementale, analyse de
risque

URETEK Schweiz AG
Wylstrasse 8
CH-6052 Hergiswil

30 juin 2018



Marque d'éditeur

Date

30 juin 2018

Mandat no.

4014.023

Rédacteurs

Dr. Beat Hodel

Dr. Cornelia Angehrn

Basler & Hofmann AG

Ingenieure, Planer und Berater

Bachweg 1

Postfach

CH-8133 Esslingen

T +41 44 387 15 22

F +41 44 387 15 00

Table des matières

	Préface	1
1.	Données relatives au produit	2
1.1	Composition	2
1.2	Fiches de données de sécurité	2
1.3	Conformité au règlement REACH	2
1.4	Chlore	2
1.5	Etain	2
1.6	Substances étrangères	2
2.	Produits mis en œuvre en Suisse	2
3.	Exigences des autorités	3
3.1	Autocontrôle en Suisse	3
3.2	Protection des eaux en Suisse	3
3.3	Protection des eaux en Allemagne	3
4.	Surveillance	3
5.	Mesures permettant l'optimisation des injections et des produits	4
5.1	Gestion du processus de prise correct	4
5.2	Comment empêcher que certains composants parviennent dans le milieu environnant	4
5.3	Pas de substances écotoxiques en concentration significative	4
5.4	Pas de produits intermédiaires en concentration significative	5
5.5	Contrôle des quantités injectées	5
5.6	Durabilité	5
5.7	Risque de pollution des eaux	5
6.	Résultats des essais de laboratoire	5
6.1	Essais de lixiviation	5
6.2	Essais en colonne	6
7.	Résultats de l'injection test OFROU	6
8.	Conclusion	7

Préface

Les constatations environnementales significatives relatives aux résines expansives GEOPLUS A et GEOPLUS 1735, utilisées en Suisse dans le domaine des eaux, sont résumées dans ce rapport. Elles résultent des données fournies par l'entreprise URETEK, nos propres analyses effectuées par BACHEMA, des discussions avec l'Office fédéral de l'environnement (OFEV), l'Office fédéral des routes (OFROU), les autorités environnementales de divers cantons et de références bibliographiques.

En 2012, URETEK Schweiz AG a confié à Basler & Hofmann à Esslingen un mandat relatif à l'étude du comportement environnemental de ses produits et au conseil lors d'applications concrètes dans des milieux écologiquement délicats (les eaux). Les experts de Basler & Hofmann sont au bénéfice d'une expérience longue de plusieurs décennies dans l'évaluation du comportement environnemental de produits d'injection.

Basler & Hofmann, le 30 juin 2018

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'B. Hodel'.

Dr. Beat Hodel

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'C. Angehrn'.

Dr. Cornelia Angehrn

1. Données relatives au produit

1.1 Composition

Les résines expansives URETEK sont des produits d'injection à base de polyuréthane constituées d'un composant polyol et d'un composant isocyanate. Les deux composants de URETEK sont produits par la maison CONVESTRO¹. Mais URETEK possède les droits des brevets concernant le procédé d'injection qu'elle a développé et la résine expansive.

1.2 Fiches de données de sécurité

Les fiches de données de sécurité concernant les composants utilisés en Suisse sont à disposition sous une forme actualisée.

1.3 Conformité au règlement REACH

Selon les indications fournies à URETEK, la maison de production CONVESTRO travaille à 100% en conformité avec le règlement REACH².

1.4 Chlore

Les produits URETEK contiennent entre 1 et 2 g de chlore/kg. La présence de chlore dans les composants isocyanates est due aux conditions de fabrication. Mais aucun agent d'expansion ou agent solvant chlorés, ni d'agents ignifuges chlorés n'est ajouté.

1.5 Etain

Quelques mg d'étain peuvent être présents comme catalyseur sous forme de liaison organostannique.

1.6 Substances étrangères

Des traces de diverses autres substances ont été constatées. Selon les indications du fabricant, celles-ci ne sont pourtant pas présentes dans la recette des composants: il s'agit par conséquent d'impuretés dues aux conditions de fabrication qui ne présentent aucune pertinence environnementale.

2. Produits mis en œuvre en Suisse

Deux produits sont mis en œuvre en Suisse dans le domaine des eaux: GEOPLUS A et GEOPLUS 1735. Ces deux produits se distinguent uniquement par leur composant polyol mais pas par leur composant isocyanate.

GEOPLUS A est le produit standard. Mais pour les injections profondes, c'est GEOPLUS 1735 qui est utilisé, car celui-ci permet une prise plus lente et empêche ainsi la prise précoce dans la lance d'injection.

¹ CONVESTRO AG est un fabricant de matériau dont le siège se trouve à Leverkusen. Il est issu de l'ancienne branche des plastiques de Bayer AG et opérait jusqu'ici sous la raison sociale Bayer MaterialScience.

² REACH est l'acronyme anglais d'enregistrement, évaluation, autorisation et restrictions des produits chimiques dans l'Union européenne.

3. Exigences des autorités

3.1 Autocontrôle en Suisse

Les produits, tels que les résines expansives polyuréthanes de l'entreprise URETEK, sont soumis en Suisse à un autocontrôle, ce qui signifie que le fabricant assume la responsabilité de la mise sur le marché des produits. Il doit évaluer si le produit peut présenter un danger pour les personnes et l'environnement et doit procéder aux investigations et mesures nécessaires à prendre.

Dans l'optique de la section Produits chimiques industriels de l'OFEV, l'entreprise URETEK remplit – au moyen des documents élaborés - les exigences chimiques légales d'autocontrôle relativement à la mise en danger potentielle de l'environnement. Ces documents présentent judicieusement les composants et le comportement environnemental.

3.2 Protection des eaux en Suisse

Dans l'optique de la loi sur la protection des eaux, la mise en œuvre de produits URETEK fait partie des travaux d'injection. Selon les instructions pratiques pour la protection des eaux souterraines (2004) de l'OFEV³, des injections ne sont autorisées - outre dans les secteurs désignés par autres secteurs de protection des eaux (üB) - dans les secteurs de protection des eaux A_U et les zones de protection S3 uniquement si la preuve peut être apportée que les substances mises en œuvre ne présentent aucun danger pour la qualité des eaux souterraines⁴ et que l'application sur la stabilisation du sous-sol non saturé est limitée⁵. Mais les injections sont par principe pas autorisées dans les zones restreintes de protection des eaux S1 et S2 ainsi que dans les périmètres de protection des eaux.

3.3 Protection des eaux en Allemagne

Selon une expertise du "Deutsches Institut für Bautechnik (DIBt)", les produits de résines expansives de URETEK ne donnent pas lieu à des inquiétudes relativement à la pollution des eaux souterraines.

4. Surveillance

L'expérience montre que la phase critique relative à la mobilisation des composants de résines synthétiques dans l'eau (éluat) est celle de la prise.

Il s'est avéré judicieux de surveiller les composants de résines synthétiques mobilisés dans l'eau avec les paramètres globaux COD (carbone organique dissous)/COT (carbone organique total) ou AOX (dérivés organiques halogénés adsorbables). Afin de

³ Valeur juridique des Instructions pratiques pour la protection des eaux souterraines : si les autorités d'exécution prennent en compte les Instructions, elles peuvent partir du fait qu'elles appliquent le droit fédéral d'une manière conforme. D'autres solutions ne sont pas exclues, mais il faut prouver qu'elles sont conformes à la législation.

⁴ Tableau de référence Chantier p. 64 en relation avec la notice 9, page 85.

⁵ Tableau de référence Chantier p. 64 en relation avec la notice 10, page 85.

pouvoir de plus exclure la présence dans le produit de substances écotoxiques, des paramètres individuels complémentaires sont analysés et des tests d'écotoxicité sont réalisés.

A la demande des autorités environnementales, les paramètres ammonium et étain ont de plus été analysés en Suisse lors d'injections dans des secteurs de protection Au, ainsi également que les paramètres bisphénol-A et formaldéhyde lors du test d'injection OFROU avec GEOPLUS 1735 (voir chapitre 7).

A la demande de l'OFEV, un test Ames a également été réalisé lors du test d'injection OFROU (voir chapitre 7); cette méthode d'essai permet d'identifier des substances mutagènes.

5. Mesures permettant l'optimisation des injections et des produits

5.1 Gestion du processus de prise correct

Les deux composants de la résine expansive URETEK sont mélangés dans une chambre de mélange du pistolet d'injection et pas dans l'environnement (sol, eaux souterraines). Le rapport de mélange idoine des deux composants est commandé par une pompe à piston. Les deux composants sont soufflés l'un contre l'autre dans la chambre de mélange où ils réagissent l'un avec l'autre. Le fonctionnement correct du pistolet est vérifié avant le début des injections. Les injections ne sont réalisées que par du personnel qualifié de l'entreprise URETEK et le matériel ne se propage dans le sol qu'à proximité de l'endroit d'injection (1.0 à 1.5 m au maximum) grâce à sa prise rapide.

5.2 Comment empêcher que certains composants parviennent dans le milieu environnant

Au cas où l'alimentation depuis l'un des deux réservoirs est interrompue, par exemple lorsqu'un réservoir est vide, le pistolet d'injection est automatiquement déconnecté. Il n'est alors pas ou plus possible d'injecter. Il est ainsi possible de garantir que seule une résine d'expansion URETEK à prise correcte est injectée. La technique actuelle permet d'éviter que certains composants ne parviennent dans le milieu environnant.

5.3 Pas de substances écotoxiques en concentration significative

Tous les tests d'écotoxicité effectués pour les fractions avec les valeurs COD/COT les plus élevées avec des bactéries luminescentes, des daphnies et des algues témoignent qu'à l'exception d'une influence négative sur la croissance des algues, disparue d'ailleurs lors de la phase de décroissance, de l'absence d'effets écotoxiques. On peut en conclure que les résines expansives URETEK ne contiennent pas de composants écotoxiques en quantité significative.

5.4 Pas de produits intermédiaires en concentration significative

Les amines aromatiques primaires, produites par la réaction d'isocyanates et d'eau avec dégagement de CO₂, sont les produits intermédiaires significatifs des polyuréthanes. Les amines aromatiques primaires, en tant que produits intermédiaires, ont été minutieusement examinées. Il a été démontré qu'aucune concentration significative de ce groupe de produits n'est apparue.

5.5 Contrôle des quantités injectées

Les quantités injectées sont saisies dans un procès-verbal et comparées aux quantités pronostiquées. Une fuite incontrôlée dans le sol empêche la prise rapide des résines synthétiques polyuréthanes.

5.6 Durabilité

Ce qui caractérise spécialement la matière synthétique polyuréthane, c'est sa stabilité de longue durée. Cette stabilité résulte de la liaison uréthane dans le polymère, créée par la réaction entre différents polyols et diisocyanates. Tous les produits en polyuréthane réticulé sont, pour cette raison, en règle générale très stables et conservent pendant longtemps près de 100% de leurs propriétés matérielles.

5.7 Risque de pollution des eaux

Trois classes sont distinguées en ce qui concerne la pollution des eaux (CPE); CPE 1 est la classe qui présente le danger le plus faible. La composante polyol et également la composante isocyanate sont attribuées à CPE 1 "*comporte un faible danger pour l'eau*". Les substances individuelles des composants polyols sont, à une exception près pour GEOPLUS A – Bis(2-diméthylaminoéthyl)méthylamine (<1%) classée dans CPE 2 "*comporte un danger pour l'eau*" – également attribuées à CPE 1.

6. Résultats des essais de laboratoire

6.1 Essais de lixiviation

L'éluat de la résine expansive de URETEK est analysé à l'état de prise fraîche et après des temps de prise différents selon l'ordonnance sur les déchets, OLEB. Il s'est avéré que la résine expansive URETEK présente une prise très rapide. C'est pourquoi, seuls quelques faibles apports de carbone organique dissous (COD) et d'azote (N) ont été signalés. De plus, les résultats des deux produits analysés étaient pratiquement identiques. Contrairement aux injections de ciment, les valeurs de la conductibilité et du pH ne posent pas de problèmes.

Sources: Basler & Hofmann/BACHEMA (2013) voir **Annexe 1**: "*Eluat von GEOPLUS A und GEOPLUS 1735 nach 3 Minuten bzw. 24 Stunden Aushärtezeit*".

HUK Umweltlabor (2011) voir **Annexe 2**: "*Eluat von GEOPLUS A und GEOPLUS 1735 nach definierten Aushärtezeiten von 1 bis 30 Tagen*".

6.2 Essais en colonne

Des essais ont été réalisés dans une colonne avec du sable siliceux parcourue par de l'eau pour évaluer l'influence sur les eaux souterraines et les eaux de surface de résine expansive URETEK dont la prise est encore fraîche. A cet effet, l'injection a eu lieu directement dans la colonne (MFPA Leipzig) ou de la résine expansive dont la prise est encore fraîche a été montée dans la colonne (Hygiene-Institut des Ruhrgebietes). L'analyse de l'eau de passage a montré qu'une influence sur la qualité de l'eau n'a été que passagère, c'est-à-dire dans les premières heures où une augmentation du COT a été constatée. Des influences toxiques significatives de l'éluat sur des bactéries luminescentes, des daphnies ou des algues n'ont pas été constatées (voir chapitre 5.3). Les essais en Allemagne ont été réalisés avec le produit GEOPLUS A.

*Sources: Hygieneinstitut des Ruhrgebietes (2012), voir **Annexe 3: Prüfbericht über die Untersuchung PU Kunstharzes mittels Säulenversuch (RESIN 2409, welches GEOPLUS A entspricht).***

*MFPA Leipzig (2014) voir **Annexe 4: Prüfbericht, Untersuchung des Elutionsverhaltens eines Injektionsharzes auf PU-Basis (RESIN 2409, welches GEOPLUS A entspricht).***

7. Résultats de l'injection test OFROU

Les applications techniques ont montré que les injections de résines expansives URETEK présentent souvent la méthode la plus efficace pour stabiliser des sols. C'était également le cas pour résoudre les problèmes de tassements sur la route nationale N8 entre Faulensee et Leissigen où des affaissements sont apparus localement sur une longueur de 3 Km. Ceux-ci étaient dus à des dolines karstiques dans le sol fait de gypse. L'impact environnemental sur les eaux souterraines (secteur de protection des eaux Au) des produits de résine expansive de URETEK a été analysé de manière contrôlée et évalué dans le cadre d'un projet pilote stimulé et surveillé par l'OFROU. L'OFEV et l'OED du canton de Berne (canton concerné) ont exigé la preuve qu'aucune des substances mises en œuvre n'a d'effets préjudiciables sur les eaux souterraines et que la majeure partie de ceux-ci est décomposée ou retenue sur une distance maximale de 100 m à l'aval du point d'injection. De plus, les injections ne doivent pas produire de restrictions inadmissibles relativement à la capacité de débit des eaux souterraines (maximum admis: 10 %, voir annexe 4 ch. 211 al. 2 de l'Ordonnance sur la protection des eaux, OEaux). Lors des essais d'injection sur une surface de route de 120 m² et un volume de sol de 360 m³, les roches meubles situées au-dessus d'un karst dans le gypse à une profondeur de 5 à 8 m ont été cimentées avec URETEK GEOPLUS 1735. 2'900 kg de GEOPLUS 1735 ont été injectés à cet effet, ce qui représente une quantité de 8 kg/m³ de sol.

L'essai d'injection de l'OFROU a été réalisé en 2017, étroitement accompagné par l'OFEV et l'OED du canton de Berne. Simultanément, les eaux souterraines ont été intensivement surveillées dans l'aire d'alimentation en amont et en aval du point d'injection avant, pendant et après les injections URETEK. La vitesse d'écoulement des

eaux souterraines a, en outre, été déterminée par un essai de traçage. Des valeurs indicatives pour les paramètres de surveillance ont été spécifiées par l'OFEV et l'OED du canton de Berne.

Le dispositif d'essai choisi, la période de prélèvement de un mois, ainsi que les intervalles d'échantillonnage ont permis de garantir la détection de possibles impuretés provenant de la masse injectée.

Les concentrations des paramètres COD et AOX ont été inférieures dans toutes les mesures aux valeurs indicatives de 2 mg/L C, respectivement 10 µg/L Cl et ceci bien qu'une petite partie seulement des 100 m encore attribués au chantier en aval des injections n'a été mise à contribution (le 1^{er} point de mesure KB 22-15 était éloigné de 13 m du point d'injection et le 2^{ème} KB 23-15 de 31 m).

Les valeurs pour l'ammonium étaient toujours inférieures ou dans la plage de la limite de détection de 0.01 mg/L NH₄. 16 échantillons provenant de la nappe dans les deux forages en aval ont, en outre, été analysés quant à leur teneur en étain, bisphénol A et formaldéhyde. Toutes les valeurs étaient inférieures à la limite de détection et ces substances n'ont donc pas pu être détectées dans les eaux souterraines.

Le test Ames a montré en outre que la masse injectée n'a pas apporté des substances présentant des propriétés mutagènes.

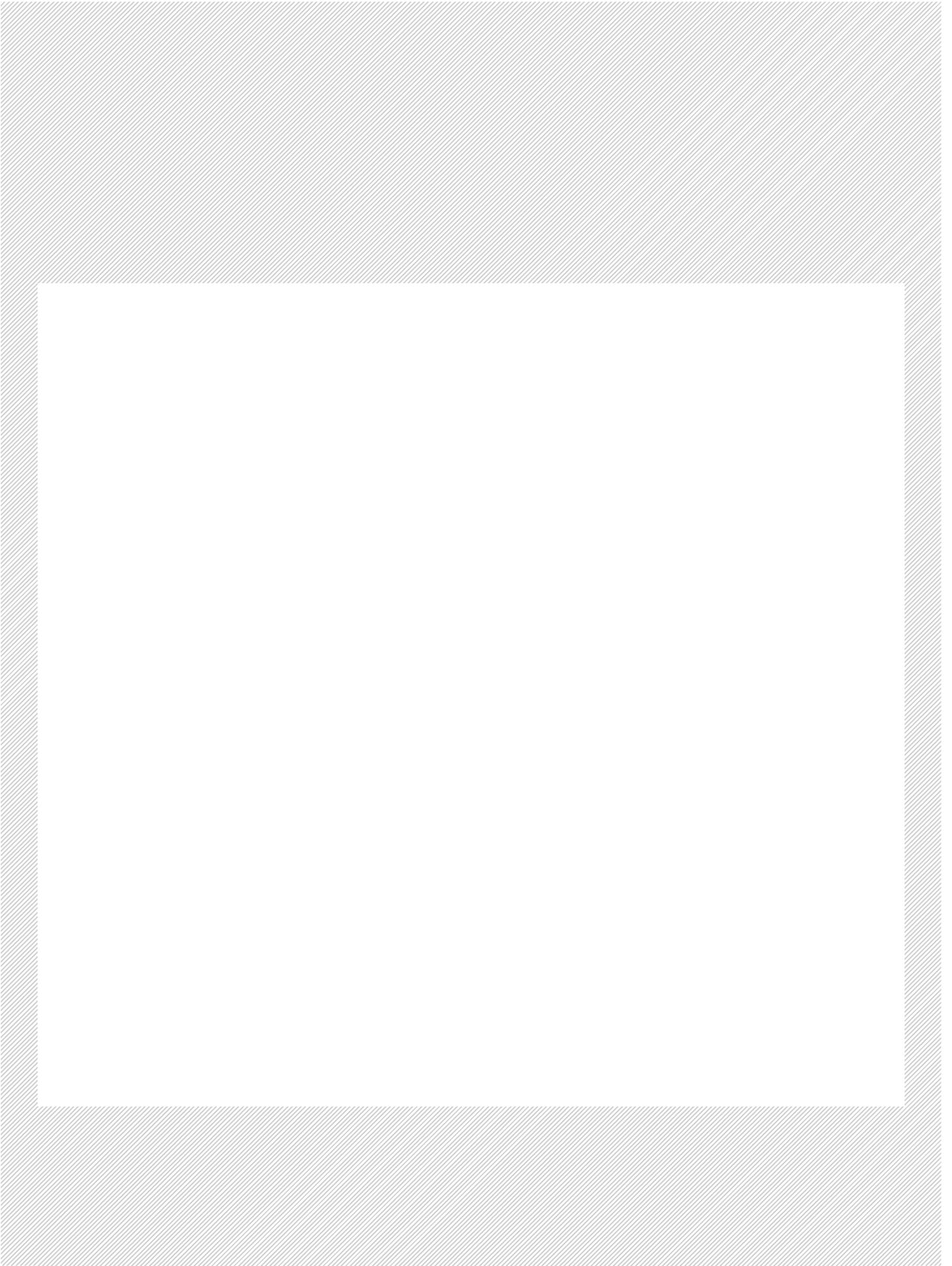
La capacité d'écoulement des eaux souterraines n'a pas non plus été limitée ou alors uniquement dans une mesure négligeable.

*Source: Office fédéral des routes, OFROU, URETEK Schweiz AG, rédigé par Geotest et Basler & Hofmann (2017), voir **Annexe 5: N8 Faulensee – Leissigen Testinjektion mit Polyurethan Kunstharz GEOPLUS 1735 und Grundwassermonitoring km 7.506.***

8. Conclusion

Les résultats de la surveillance des eaux souterraines lors des injections tests de l'OFROU confirment ceux des essais de laboratoire, ainsi que les évaluations du "Deutsches Institut für Bautechnik DIBt", à savoir que des effets négatifs sur les eaux souterraines et le sol, dus aux injections avec des résines expansives URETEK, n'ont pas été constatés. La capacité d'écoulement des eaux souterraines, également, n'a pas été altérée de manière significative. La technique d'injection a également atteint un tel degré de maturation que la fuite incontrôlée du produit ou de ses composants est impossible. Le fait que les quantités injectées puissent être contrôlées et que les atteintes aux infrastructures sont minimales, présentent des avantages particuliers⁶.

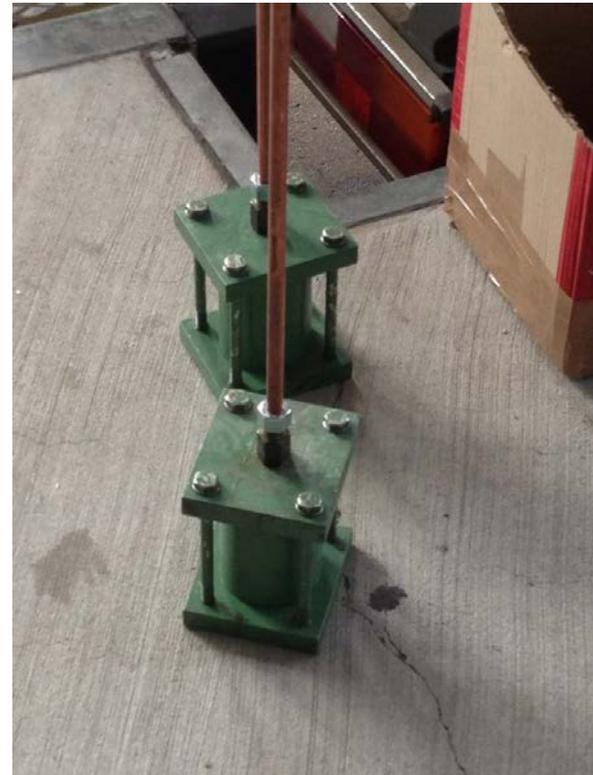
⁶ Trous de forage de 12 mm de diamètre à intervalles de 1 à 2 m.



Basler&Hofmann/Bachema (2013): réalisation corps d'essai I



Basler&Hofmann/Bachema (2013): réalisation corps d'essai II



Basler&Hofmann/Bachema (2013): élutions des corps d'essai



Basler&Hofmann/Bachema (2013): résultats éluats

Paramètres	GEOPLUS A		GEOPLUS 1735	
Temps de prise	3 Min	24 h	3 Min	24 h
Conductibilité uS/cm	44.5	11	28.5	13.5
pH	5.15	4.96	5.07	4.81
Ammonium (mg/l)	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Azote de Kjeldahl (mg/l N)	6.25	< 1	4.65	< 1
COD (mg/l C)	63.5 (85/42)	7.45	16	3.4
Amines aromatiques primaires (mg/l)	0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
AOX (ug/l Cl)	136.5 (247/26)	6	56	19

Huk Umweltlabor (2011): résultats éluats

Paramètres	GEOPLUS A			GEOPLUS 1735		
	1er jour	2ème jour	3ème jour	1 jour	2ème jour	3ème jour
pH	4.57	5.2	5.36	4.57	5.2	5.36
Azote total (mg/l N)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
COT (mg/l C)	3.78	2.58	1.31	21	2.02	< 1
Ammonium (mg/l)	0.076	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02
Etain (mg/l)	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Bactéries lumineuses valeur GL (GL20)	2	1	1	1	1	1

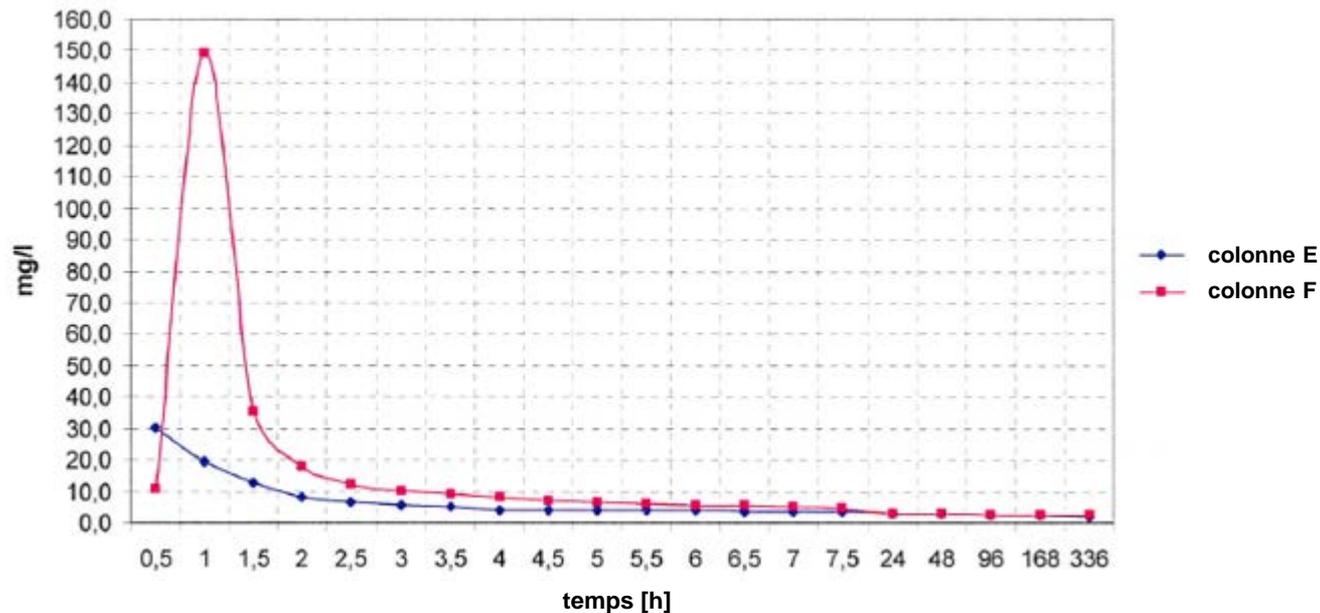
Hygieneinstitut des Ruhrgebietes (2012): résultats essais en colonne I



- Geoplus A
- colonnes synthétiques remplies de sable (Ø 28 cm, hauteur 45 cm)
- débit d'essai (eau potable) inverse, 4 l/h

Hygieneinstitut des Ruhrgebietes (2012): résultats essais en colonne II

Concentrations COT de l'eau d'essai
2K PU système URETEK résine 2409/Hardener 10



URETEK RESIN 2409 correspond à GEOPLUS A

Hygieneinstitut des Ruhrgebietes (2012): résultats essais en colonne III

Essai d'écoulement contournant (colonne F)

Analyse de la fraction d'eau d'essai

Paramètres	2K PU système URETEK résine 2408 /Hardener 10 (colonne F) Fraction mixte du maximum (Fract. 1 à 3)	2K PU système URETEK résine 2409 /Hardener 10 (colonne F) Fraction de la phase de décroissance (Fract. 20)
Toxicité pour les bactéries lumineuses	$G_L = 2$	$G_L = 2$
Toxicité pour les daphnies	$G_D = 1$	$G_D = 1$
Toxicité pour les algues	$G_A = 24$	$G_A = 1$
Phénols mg/l	<0,010	<0,010
DCO mg/l	162,0	<15
Biodégradation après 28 jours en %	60	-

MFPA Leipzig (2014) Résultats essai en colonne I

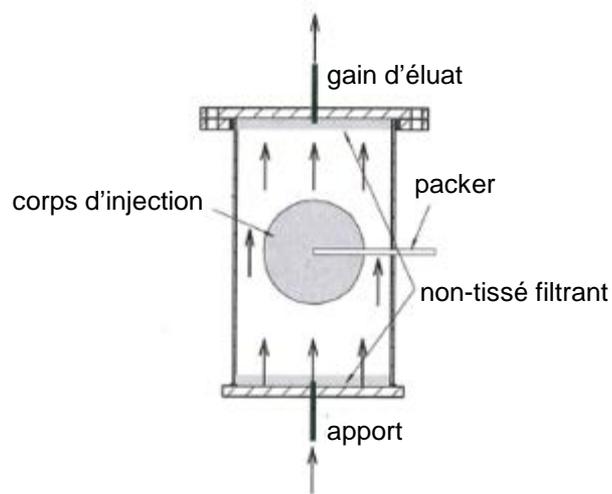


Figure 2 essai en colonne (esquisse)

Sable siliceux, rinçage 24 h, injection GEOPLUS A, débit inverse (eau potable) après 10 min, 4 l/h, prise d'échantillons tous les 2 l

MFPA Leipzig (2014) Résultats essais en colonne II

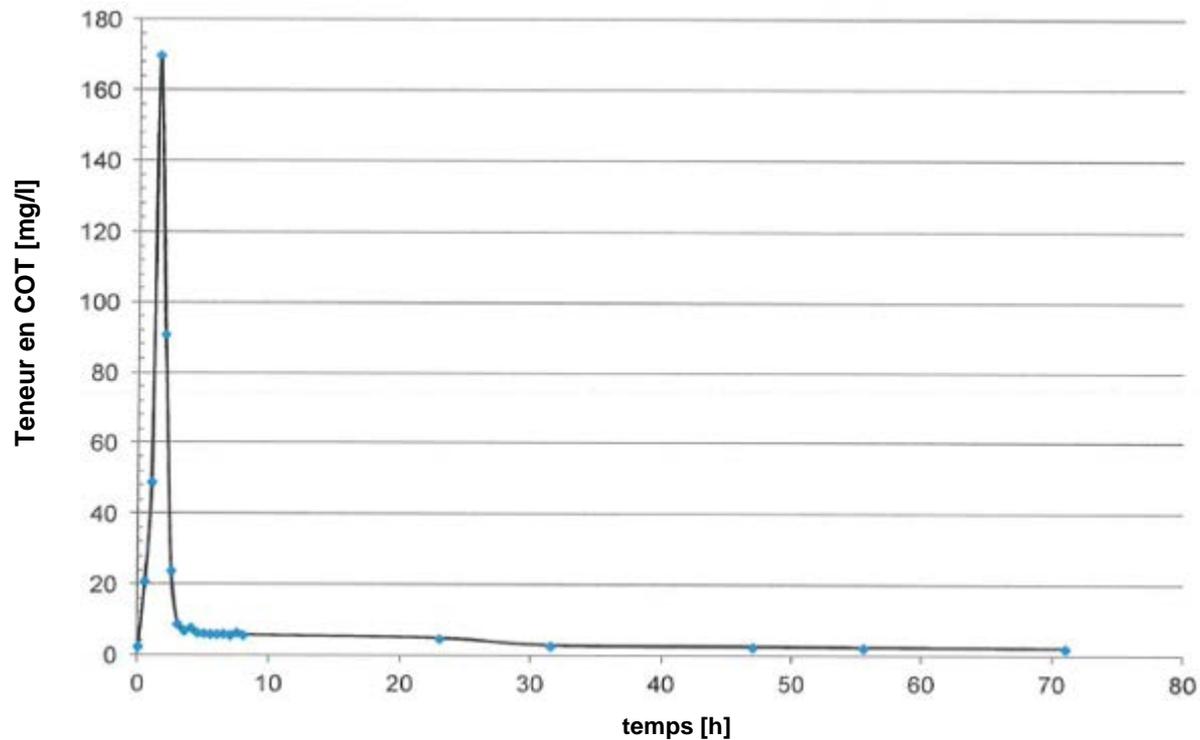


Figure 3 COT courbe en fonction du temps d'essai

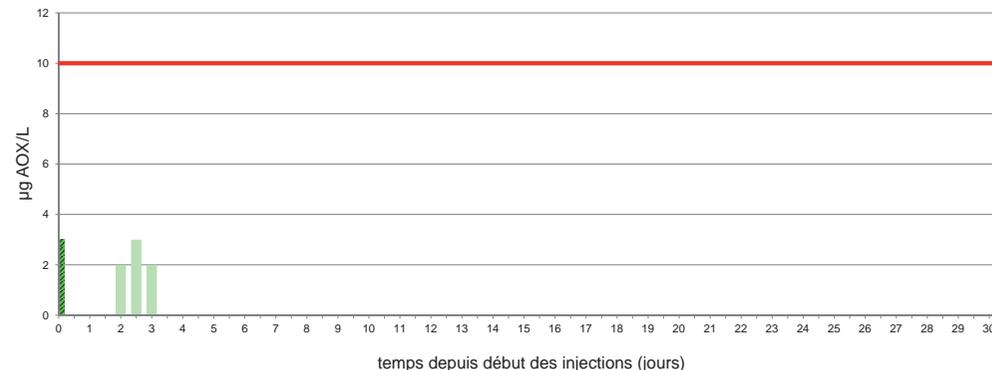
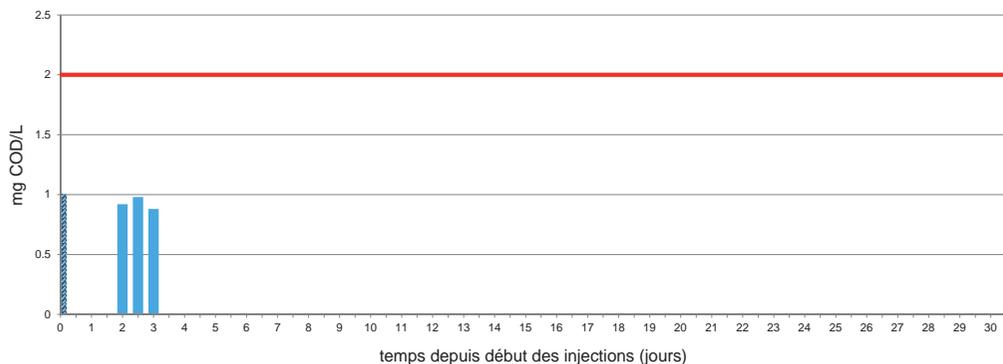
MFPA Leipzig (2014) Résultats essais en colonne III

Paramètres	Echantillon Fraction	COT max 02.03.2004	COT décroissant 20/21	Procédé
Test algues (valeur G_A)		16	1	
Test algues (valeur G_A) après déradation		1	p. d.	
Test daphnies (valeurs G_D) après 24 h		1	1	
Test daphnies (valeurs G_D) après 48 h		1	1	
Test bactéries lumineuses (valeur G_l)		4	≤ 2	
Test d'inhibition de la prolifération cellulaire (valeur G)		4	2	
Test Umu selon DIN 38415-3 valeur G_{EU} (sans S9)		1,5	p. d.	
Test Umu selon DIN 38415-3 valeur G_{EU} (avec S9)		1,5	p. d.	
Biodégradation selon OCDE 301 F		pas facilement biologiquement dégradable	p. d.	
Dégradation en pourcent après 28 jours		62%		

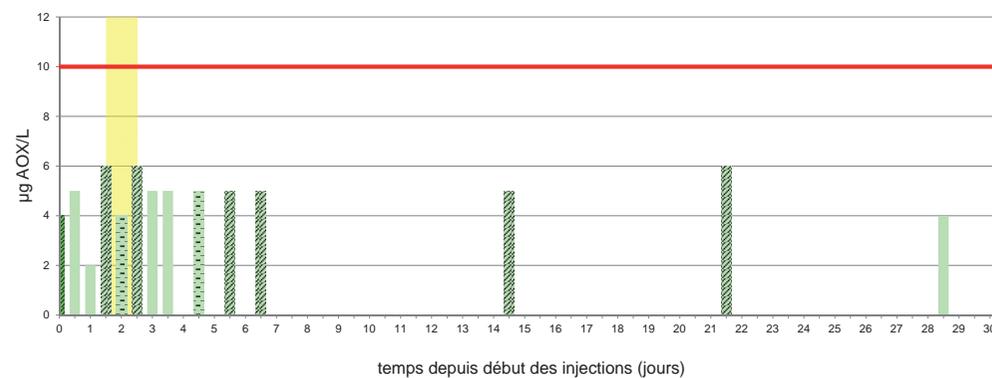
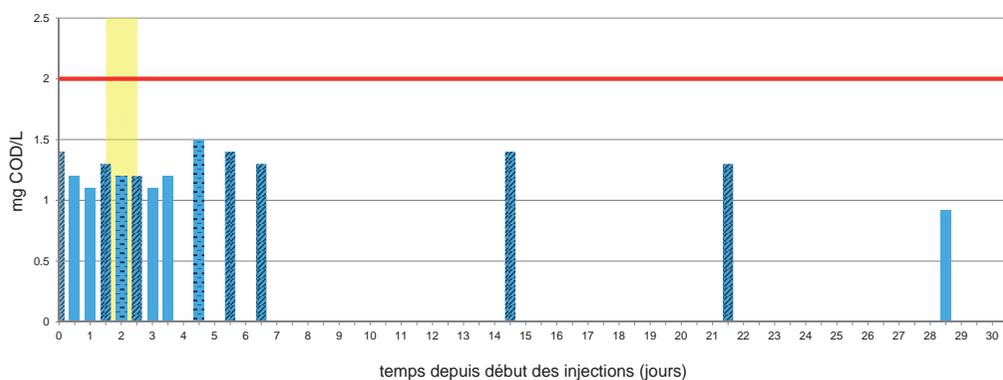
N8, Faulensee - Leissigen injections test 2017 avec GEOPLUS 1735



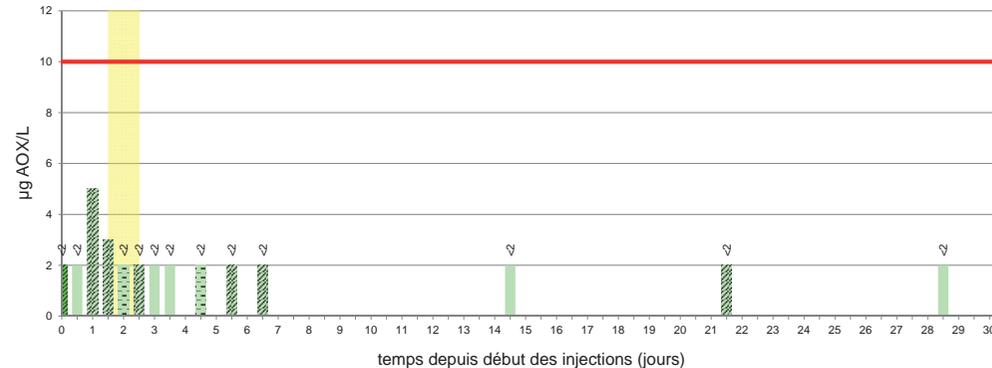
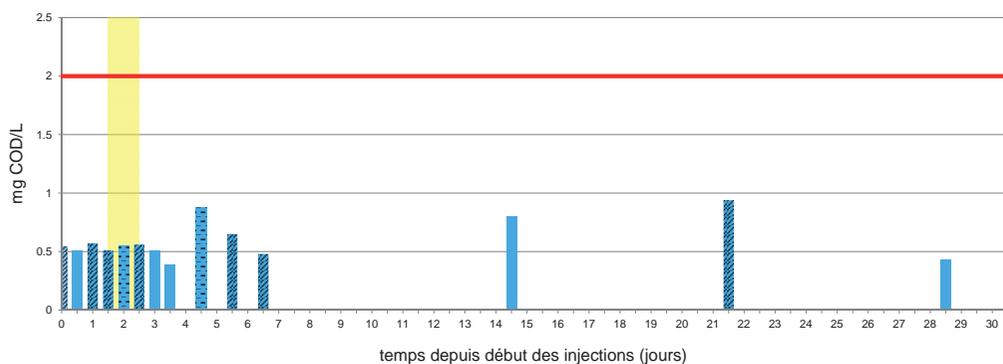
Niveau de mesure amont forage KB 21-15



1. Niveau de mesure aval forage KB 22-15



2. Niveau de mesure aval KB 23-15



Plage de pollution attendue sur la base de l'essai de traçage
 Valeur indicative OFEV: 2 mg COD/L

Paramètres

- seulement COD
- COD plus étain, bisphénole A et formaldéhyde (tous sous la limite de détection)
- COD plus test Ames (pas de propriétés mutagènes), plus étain, bisphénole A et formaldéhyde (tous sous la limite de détection)

30 juin 2018 | Cornelia Angehrn, Beat Hodel | annexe 5

Plage de pollution attendue sur la base de l'essai de traçage
 Valeur indicative OFEV: 10 µg AOX/L

Paramètres

- seulement AOX
- AOX plus étain, bisphénole A et formaldéhyde (tous sous la limite de détection)
- AOX plus test Ames (pas de propriétés mutagènes), plus étain, bisphénole A et formaldéhyde (tous sous la limite de détection)