

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université A. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés
Laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés

Mémoire

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des Procédés des Matériaux

Présenté par

MANSOURI Imen & MOULOUDJ Amel

Thème

**Etude comparative de la durabilité des verres renfermant des
déchets industriels et dopés au chrome et cuivre**

Soutenue le 30/06/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
CHIBANI.N	MCA	Université de Bejaïa	Présidente
ATTIL. Née KHERBACHE.S	MCB	Université de Bejaïa	Examinateur
BOUZIDI. N	Professeur	Université de Bejaïa	Encadrant
AISSOU. S	Docteur	Université de Bejaïa	Co- Encadrant

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciements

Avant et après tout, Nous remercions le bon DIEU le tout puissant de nous avoir donné courage, la patience et la santé pour réaliser ce modeste travail.

On tient à remercier Madame BOUZIDI.N de nous avoir encadrés, pour sa disponibilité, son aide précieux, son soutien tout au long de ce travail et ses conseils qui nous ont été très utiles.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à Mme AISSOU Siham, qui a dirigé l'avancement de ce document avec une grande capacité et une grande disponibilité. Veuillez accepter notre profond respect et nos sincères remerciements.

De vifs remerciements pour tous nos enseignants en génie des procédés, qui nous ont formés durant toutes ces années.

Nous remercions également la présidente du jury Madame CHIBANI.N ainsi que Madame ATTIL Née KHERBACHE.S pour nous avoir fait l'honneur d'examiner et de juger ce modeste travail.

Merci à toutes personnes ayant contribué de près ou de loin soit d'un soutien moral ou pratique durant la réalisation de ce travail.

Amel & Imen

Dédicaces

A la mémoire de mes chers grands parents et mon oncle

Youcef et Mira

Ahmed et fatima

Abdelhakim

J'aurais tant aimé que vous soyez présents.

Que dieu ait vos âmes dans sa sainte miséricorde.

A mes très chers parents

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consentis pour mon instruction et mon bien être, Que puisse dieu le très haut, vous accorde santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive.

A mon adorable frère et mes chères sœurs que j'aime beaucoup : «Amine, Assia, Manel, Mounira ».

A mes chers petits neveux: « Younes et Aya ».

A mes chères tantes, et mes chers oncles que j'adore

A mes chers cousins et cousines que j'aime trop en particulier

Ma cousine MANSOURI Hassiba qui ma soutenue et aidé à réaliser ce travail

A toutes mes copines en particulier Nedjette et Amel qui ont étaient toujours a mes cotés dans les bons et mauvais moments

A Dassine, Missi et Aghilas qui m'ont tant soutenue et qui étaient toujours là pour moi

A mon binôme Amel nous voilà arrivées à la fin d'un long et difficile parcours tu étais toujours à la hauteur

A toute la promotion GPM 2022

Imen

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te garde pour moi,

À toi mon père.

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ;

Maman que j'adore.

A mes chères sœurs pour leurs encouragements et leurs soutiens moral.

A mes frères pour leurs appuis et encouragements.

A mes nièces et neveux que j'aime beaucoup.

Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagnaient durant mon chemin d'études supérieures, mes aimables copines et sœurs de cœur.

A mon binôme Imen pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce travail.

A tous mes amis.

Amel

**Liste d'abréviations, de sigles
et de symboles**

Liste d'abréviations, de Sigles et de symboles

Sigle	Définition du terme
A	Albite
D	Dolomie
DPC	Diphénylcarbazine
DRX	Diffraction des Rayons X
G_T	Verre à base du sable de Tébessa
G_{TW1}	Verre à base du sable de Tébessa immobilisant 1 % de déchet
G_{TW1.5}	Verre à base du sable de Tébessa immobilisant 1,5 % de déchet
G_{TW2}	Verre à base du sable de Tébessa immobilisant 2 % de déchet
G_{TW5}	Verre à base du sable de Tébessa immobilisant 5 % de déchet
G_{TWS1}	Verre à base du sable de Tébessa avec ajout de 1 % de Cr ₂ O ₃ et CuO
G_{TWS1.5}	Verre à base du sable de Tébessa avec ajout de 1.5 % de Cr ₂ O ₃ et CuO
G_{TWS2}	Verre à base du sable de Tébessa avec ajout de 2 % de Cr ₂ O ₃ et CuO
G_{TWS5}	Verre à base du sable de Tébessa avec ajout de 5 % de Cr ₂ O ₃ et CuO
IRTF	Infrarouge à Transformées de Fourier
Q	Quartz
S_T	Sable de Tébessa
W	Déchet argileux

Liste des figures

Liste des Figures

CHAPITRE I :	Verres Silico-Sodo-calciques	
Figure I.1 :	Verre sodocalcique	3
Figure I.2 :	Rupture d'une liaison Si-O par introduction d'une molécule Na_2O dans le réseau de silice pure.....	5
Figure I.3 :	Procédé float glass.....	6
Figure I.4 :	Verres silico-sodo-calciques colorées... ..	9
CHAPITRE II:	.Déchets industriels	
Figure II.1 :	Schéma illustratif de la gestion des déchets	14
Figure II.2 :	Le schéma général de la gestion des déchets... ..	17
CHAPITRE III:	Techniques expérimentales et procédés d'élaboration	
Figure III.1 :	Les essais de durabilité de verres dans l'eau	28
Figure III.2 :	Les différentes étapes de l'élaboration des verres comportant le déchet industriel ou les oxydes dopants.....	31
CHAPITRE IV:	Caractérisation des matériaux et durabilité chimique des verres élaborés	
Figure IV.1 :	Diffractogramme des rayons X(DRX) du Sable de Tébessa....	32
Figure IV.2 :	Spectre infrarouge à transformée de Fourier du Sable de Tebessa... ..	33
Figure IV.3 :	Diffractogramme des rayons X(DRX) du déchet industriel W.	34
Figure IV.4 :	Spectre infrarouge à transformée de Fourier du déchet industriel W	35
Figure IV.5 :	Diffractogramme des rayons X(DRX) du verre de base G_T	37
Figure IV.6 :	Spectre infrarouge à transformée de Fourier des verres emprisonnant W	37
Figure IV.7 :	Spectre infrarouge à transformée de Fourier des verres avec ajouts de Cr_2O_3 et CuO	38
Figure IV.8 :	pH des verres immobilisant W.....	40
Figure IV.9:	pH des verres contenant WS	41
Figure IV.10 :	Histogrammes de la conductivité des eaux d'immersion des verres contenant W	43
Figure IV.11 :	Histogrammes de la conductivité des eaux d'immersion des verres contenant WS.....	44
Figure IV.12 :	Courbe d'étalonnage du dosage du Cr^{6+}	45
Figure IV.13 :	Concentration du Cr^{3+} des eaux d'immersion des verres contenant W.....	46
Figure IV.14 :	Concentration du Cr^{3+} des eaux d'immersion des verres contenant WS	46

Liste des Tableaux

Liste des tableaux

CHAPITRE III: Techniques expérimentales et procédés d'élaboration

Tableau III.1 :	Composition chimique du sable Tebessa	24
Tableau III.2 :	Composition chimique de la dolomie.....	24
Tableau III.3 :	Composition chimique du déchet W	25
Tableau III.4 :	Présentation des solutions pour le dosage par DPC.....	27

CHAPITRE IV: Caractérisation des matériaux et durabilité chimique des verres élaborés

Tableau IV.1 :	Les bandes IRTF de S_T et leurs attributions vibrationnelles correspondantes.....	34
Tableau IV.2 :	Les phases minéralogiques identifiées pour le déchet industriel W.....	35
Tableau IV.3 :	Les bandes IRTF du déchet industriel et leurs attributions vibrationnelles correspondantes.....	36
Tableau IV.4 :	Les bandes IRTF des verres formés et leurs attributions vibrationnelles correspondantes.....	39
Tableau IV.5 :	pH des eaux d'immersion des verres étudiés.....	39
Tableau IV.6 :	Valeur des conductivités des eaux d'immersion des verres formés.....	42

Sommaire

Sommaire

Liste d'abréviations, de sigles et de symboles

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

CHAPITRE I : Verres silico-sodo-calciques

Généralité sur les verres silico-sodo-calcique	3
I.1.1 Définition.....	3
I.1.2 Composition et structure d'un verre silico-sodo-calcique.....	4
I.1.3 Procédés d'élaboration.....	5
Quelques propriétés des verres silico-sodo-calcique	6
I.2.1 Durabilité chimique.....	7
I.2.2 Couleur.....	8
Domaine d'utilisation des verres silico-sodo-calcique.....	10
I.4 Conclusion.....	11

CHAPITRE II: Déchets industriels

Généralités sur les déchets industriels.....	12
Définition et classification... ..	12
Gestion des déchets industriels monde et Algérie.....	13
Etape de la gestion.....	15
Réglementation appliqué aux déchets.....	17
Impact environnemental des déchets.....	18
Impact sur la pollution de l'air	18
Impact sur la pollution d'eau	18
Impact sur la pollution du sol.....	19
Déchets contenant le chrome et cuivre.....	19
Le chrome.....	19
Le cuivre.....	21
Confinement des déchets.....	21
Définition d'un déchet confiné.....	22
Matériaux verres de confinement.....	22
Durabilité des verres confinant des déchets	23
Conclusion.....	23

CHAPITRE III : Techniques expérimentales et procédés d'élaboration

Présentation des matériaux	24
III.1.1 Sable de Tebessa.....	24
Dolomie	24
Déchet... ..	25
Techniques expérimentales.....	25
Analyses minéralogique par diffraction des rayons X(DRX).....	25
Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF).....	26

Spectroscopie UV-Visible-IR	26
Durabilité chimique des verres... ..	27
Détermination du pH et de la conductivité	28
Procédé d'élaboration... ..	30
Conclusion... ..	32

CHAPITRE IV: Caractérisations des matériaux et durabilité chimique des verres élaborés

Caractérisation des matières premières utilisées	33
Sable de Tébessa	33
V.1.2 Déchet	35
Caractérisation des verres formés	37
Analyse minéralogique par diffraction des rayons X (DRX)	37
Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF).....	38
Caractérisation des eaux d'immersion durant l'essai de la durabilité chimique.....	40
Suivi des caractéristiques physiques des eaux d'immersion (pH et conductivité)	40
Dosage du Cr ⁶⁺ par Spectroscopie UV-Visible – IR	46
Conclusion... ..	48
CONCLUSION GENERALE	50

Références bibliographiques

Résumé

Introduction générale

Introduction générale

Le verre fait partie de notre vie quotidienne. Ses applications, innombrables, sont en perpétuelle évolution. Le verre est probablement la matière synthétique la plus ancienne de l'humanité. [1].

Le verre est apprécié pour sa durabilité et il est souvent considéré comme immuable. Les aléas du temps suggèrent cependant qu'il pourrait changer, de la perte de transparence à la décomposition complète de la matière. L'interaction entre le verre et son environnement et leurs rôles respectifs dans l'évolution des processus ont fait l'objet de nombreuses recherches [2].

Le verre sodocalcique représente un grand tonnage de production dans les secteurs du verre creux (Bouteilles essentiellement) et du verre plat (vitrage pour les bâtiments et pour les automobiles). L'évolution de son application ne cesse de croître de jour en jour [3].

L'une de ces applications est son utilisation comme matrice de conditionnement de déchets dans les procédés de solidification. En effet, le matériau verre est une bonne matrice de confinement de déchets suite à la souplesse de sa structure désordonnée qui lui permet de confiner de nombreux éléments chimiques. De plus, le verre dispose de bonnes propriétés de stabilité thermique et durabilité chimique [4].

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à la gestion de déchets solides constitués de boues d'hydroxydes riches en métaux lourds (Chrome et Cuivre) générés durant le traitement de surface des matériaux (chromage) de la compagnie BCR de Ain El Kebira, Setif en Algérie. Ces boues sont considérées comme des résidus potentiellement écotoxiques suite à leur composition ; malgré cela elles sont souvent disposées principalement sur des sites d'enfouissement, sans aucun avantage économique ou environnemental.

L'immobilisation de ces déchets dans une matrice vitreuse peut avérer une bonne alternative pour la disposition de ces boues dans des sites d'enfouissement sans aucun traitement préalable.

Dans cette optique, l'immobilisation de ce déchet industriel (boue calcinée à 100°C) avec différents taux dans une matrice vitreuse de type sodocalcique formée à base d'un sable local (sable de Tébessa) est envisagée. Une étude comparative de la durabilité des verres emprisonnant différentes quantités de ce résidu riche en oxydes de chrome et cuivre et d'autres verres dopés par des oxydes de chrome et cuivre est aussi considérée. Les risques environnementaux liés à l'incorporation du déchet et au dopage par les oxydes de chrome et cuivre vont être évalués par des essais de lixiviation des verres formés.

Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres. Le premier est consacré à des rappels bibliographiques portant sur les généralités des verres silico-sodo-calciques et leur propriétés. Le deuxième traite les déchets industriels, leur gestion et leur impact environnemental. Dans le troisième chapitre l'ensemble des techniques expérimentales de caractérisation physico chimique et les procédés d'élaborations des verres sont présentés. Le quatrième chapitre est une présentation des résultats expérimentaux obtenus au cours de notre étude ainsi que leur discussion. Enfin le mémoire est terminé par une conclusion générale, perspective et des références bibliographiques qui ont été un support de base de notre travail.

Chapitre I
Verres Silico-Sodo-Calciques

Chapitre I : Verre Silico-Sodo-Calcique

Ce chapitre traite les verres silico-sodo-calciques : leur définition, structure, domaines d'utilisation. Quelques propriétés à savoir : durabilité chimique et couleur, de ce matériau verre sont aussi présentées.

▪ I.1 Généralité sur les verres silico-sodo-calciques

I.1.1 Définition

Le verre silico-sodocalcique tire son nom de la soude qui est son deuxième composant le plus important. Il est la famille du verre le plus ancien élaboré av. J.C. et le plus utilisé, 90 % du verre produit [5]. Il compose la majeure partie des verres de fabrication industrielle pour des raisons économiques : température modérée pour la fabrication et faible coût des matières premières [5].

Dans la vie quotidienne, le verre silico-sodocalcique se retrouve sous la forme de bouteilles, de pots du domaine alimentaire, de verres à boire, de verre plat pour le vitrage, les miroirs et en laboratoire principalement les pipettes, burettes et des applications très spécifiques. Contrairement au verre borosilicaté, il est plus sensible aux variations de température. Il ne se prête donc pas à un usage impliquant des changements brusques de température mais il peut être utilisé dans une large gamme d'applications scientifiques et industrielles [5]. La figure I.1 illustre quelques verres silico-sodocalciques.



Figure I.1 : verre sodocalcique.

I.1.2 Composition et Structure d'un verre silico-sodocalcique

Le verre, ce solide non cristallin est formé après refroidissement d'un liquide obtenu par chauffage d'un ensemble de matières premières solides (appelé mélange vitrifiable) [6].

Pour les verres silico-sodocalciques, le quartz (sable) est le constituant principal du mélange, c'est lui qui formera la matrice du verre final une fois transformé en phase amorphe [7]. Des fondants Na_2O et K_2O sont introduits sous forme de carbonates, sulfates et nitrates afin d'abaisser la température d'élaboration et de vitrification de la silice. L'inaltérabilité des verres courants est assurée par l'ajout de la chaux CaO . Elle est introduite sous forme de carbonate de calcium par les calcaires, ou associée à la magnésie MgO dans la dolomie. D'autres composants peuvent être ajoutés pour modifier les propriétés du verre [8].

Un verre peut être défini, de façon macroscopique, comme un solide qui ne possède pas d'ordre atomique à grande distance et qui, lorsqu'il est chauffé, se ramollit progressivement pour atteindre un état fondu [9]. La structure vitreuse correspondante a été abondamment étudiée si bien que de nombreux ouvrages et travaux sont disponibles dans la littérature.

L'ouvrage de Zachariasen fait figure de référence pour la description de la structure vitreuse et du rôle joué par les différents éléments chimiques présents dans le mélange vitreux [9]. Zachariasen a classé, pour la première fois (1932), les différents oxydes selon leur capacité à former du verre ou à modifier le réseau. Les formateurs forment un verre une fois refroidis. Parmi les plus utilisés, citons SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , As_2O_3 , etc. Les modificateurs de réseau, quant à eux, transforment la structure des verres via la rupture de liaisons oxygène pontantes au profit de liaisons non pontantes d'énergie plus faible. Les plus couramment utilisés sont Na_2O , K_2O et CaO [9].

L'introduction de l'oxyde alcalin, comme l'oxyde de sodium Na_2O , pour le verre sodocalcique, coupe les liaisons Si-O. Le réseau se trouve rompu et il y existe des discontinuités. La formation de ces discontinuités représente l'effet le plus important des oxydes alcalins, car elles entraînent un affaiblissement de la structure vitreuse dont la solidité dans ces systèmes de verre augmente avec le nombre de ponts Si-O-Si. Ceci explique le rôle important des oxydes alcalins dans la modification de nombreuses propriétés telles que l'abaissement de la température de fusion [9].

La forte concentration en ions Na^+ permet de modifier la structure de la silice pure en provoquant la rupture de liaisons (Figure I.2 et réaction (1)) [10].

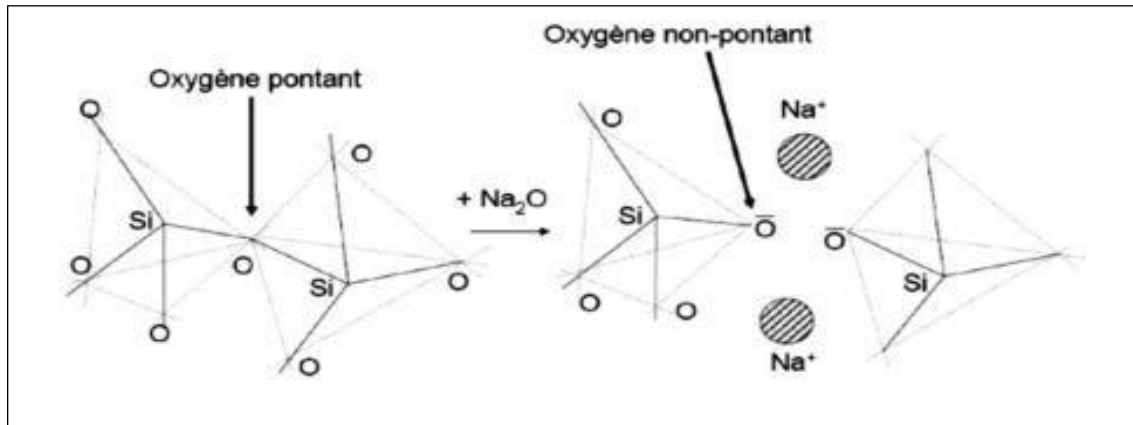
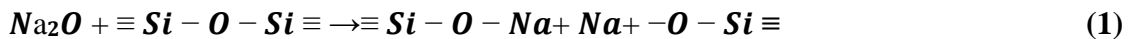


Figure I.2: rupture d'une liaison Si-O-Si par introduction d'une molécule Na_2O dans le réseau de silice pure.



A ces deux familles d'oxydes décrites par Zachariasen, s'ajoute une troisième catégorie qui englobe l'ensemble des oxydes qui ont un rôle mixte. Ils peuvent être modificateurs ou formateurs, suivant la composition du verre. Cela se traduit par une modification de la coordinence. Ce sont l'aluminium, le zinc, les terres rares, les éléments de transition [11].

I.1.3 Procédés d'élaboration

L'élaboration des verres englobe un ensemble d'opérations au cours desquelles le mélange vitrifiable des matières premières est transformé en une masse liquide homogène de viscosité convenable pour être ensuite mise en forme.

Traditionnellement, trois étapes sont distinguées dans le procédé d'élaboration : la fusion, l'homogénéisation et l'affinage et le conditionnement thermique ou la braise [12,13].

- **Matières premières broyées, dosées et mélangées**

Un mélange constitué de sable (SiO_2), carbonate de sodium Na_2CO_3 , calcaire (CaO) et calcin (déchet de verre) ainsi que d'autres oxydes selon le type de verre désiré est pesé puis homogénéisé [14].

- **Fusion (1200-1500°C)**

Le mélange vitrifiable des matières premières est transformé en une masse liquide homogène de viscosité convenable pour être ensuite mise en forme [14].

La fusion au cours de laquelle les matières premières sont fondues à des températures avoisinant 1400-1500°C; est réalisée dans des bassins ou creusets en matériau réfractaire. La composition enfournée subit diverses transformations: déshydratation, dissociation des carbonates et sulfates avec dégagement de CO₂, SO₂, SO₃, formation locale de composés (silicates) par réactions en phase solide [14].

- **Homogénéisation et affinage (1450-1550°C)**

L'affinage est l'étape au cours de laquelle le verre fondu est homogénéisé et débarrassé des bulles gazeuses, (diminuer sa viscosité jusqu'à ce que les bulles remontent à la surface), et aussi l'agitation mécanique et l'ajout d'agents affinant tels que Na₂SO₄ ou As₂O₃ [14].

- **Conditionnement thermique**

Le conditionnement thermique où le verre peu visqueux est refroidi jusqu'à ce que sa viscosité corresponde aux exigences du procédé de mise en forme (soufflage pour obtenir les verres creux, étirage, coulée pour des verres plats) [14].

La figure I.3 Ci-dessous, schématise les différentes opérations constitutives du procédé Float glass employé pour la formation des verres plat industriels.

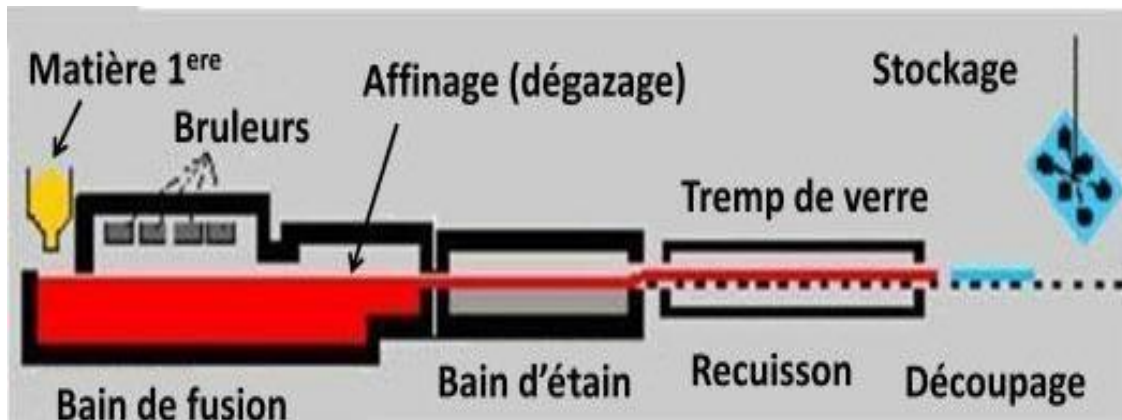


Figure I.3 : procédé float glass.

I.2 Quelques propriétés des verres silico-sodo-calciques

Le verre silico-sodo-calcique possède une variété de propriétés qui le rendent utile pour différentes applications. Ces propriétés, et donc leur application, se sont améliorées au fil des siècles. Un avantage majeur du verre est que toute propriété peut être constamment modifiée en changeant la composition. Cependant, la modification de la composition est facile à réaliser et presque illimitée [15].

I.2.1 Durabilité chimique

L'expression « durabilité chimique » fait référence à la résistance à la corrosion produite par l'eau, les atmosphères humides et les agents chimiques en général [15].

a. Action de l'eau

La mise en contact du verre ordinaire avec une solution aqueuse entraîne l'extraction de ses ions alcalins. La surface du verre d'origine forme une couche de lixiviation alcaline. La formation de cette couche réduit généralement le taux d'extraction alcaline. Cette couche est une barrière à travers laquelle les autres ions alcalins doivent passer pour entrer dans la solution. [15]

L'épaisseur et la densité de ces couches riches en silice varient avec la composition du verre. Pour un même verre, cela dépend des conditions de test, c'est-à-dire du temps, de la température et du pH de la solution. Le verre moins durable produit généralement un film plus épais que le verre durable dans les mêmes conditions de corrosion [15].

b. Action des bases et des acides

Les bases ont principalement pour effet de décomposer et de dissoudre les silicates, qui sont des résidus de matériaux d'élimination de l'eau [15].

En revanche, l'acide accélère l'élimination de l'alcali de surface mais réduit l'effet de la solution sur le réseau de silicium [15].

Seuls l'acide fluorhydrique et ses sels acides peuvent fortement dissoudre les silicates, qui jouent un rôle important dans la corrosion du verre [15].

c. Le rôle de l'acide c-fluorhydrique (HF)

De tous les réactifs les plus connus, seul l'acide fluorhydrique a un effet de gravure instantanée (utilisé pour rendre le verre rugueux), au cours de laquelle le constituant principal du verre se trouve mis en solution suivant la réaction :



d. Effet de la composition chimique du verre

La durabilité chimique d'un verre dépend énormément de sa composition chimique. Le verre de silice pure résiste à l'altération mais l'addition des alcalin diminue sa durabilité [15]. Cette baisse est le résultat de la mobilité de ces cations alcalins et la présence des oxygènes non-pontants qui créent un réseau plus ouvert et donc plus favorable à la diffusion des cations.

En revanche, l'ajout de deux alcalins au verre de silice augmente la durabilité chimique suite à l'effet des alcalins mixtes. Le rôle néfaste des alcalins est réduit par

l'introduction dans la composition d' Al_2O_3 et/ou de B_2O_3 qui maintiennent la connectivité du réseau en présence de cations modificateurs [15].

Les oxydes des alcalino-terreux stabilisent la structure du verre. Généralement cet effet est attribué à la précipitation, sur la surface du verre, des silicates alcalino-terreux qui jouent un rôle de barrière pour les éléments hydrolysables. En effet l'addition de calcium en dessous de 17 % en moles réduit la mobilité des autres ions et améliore sa résistance chimique [15].

L'ajout des oxydes de métaux lourds comme TiO_2 à partir de 10 % en moles ou ZrO_2 à partir de 6.4 % en moles dans la composition des verres silicatés améliore leur durabilité chimique [15].

Dans la pratique, les conditions d'attaque les plus défavorables sont réunies lorsque les articles en verre sont stockés dans un local dont la température subit de fortes et fréquentes variations. Le pH du petit volume d'eau condensée à chaque cycle peut s'élever dangereusement [15].

Pour empêcher la corrosion lorsqu'on emmagasine du verre plat, on interpose parfois entre les feuilles un papier contenant des composants acides [15].

1.2.2 Couleur

La couleur n'est pas une propriété propre d'un matériau. Elle naît de l'interaction rayonnement/matière [16].

Dans le cas des matériaux verres, la coloration est tout simplement la conséquence de l'absorption et l'émission des nuages électroniques de leurs constituants ioniques [17], [18]. Autrement dit, quand le verre est irradié par une lumière blanche, les électrons mobiles des couches électroniques externes de certains ions acceptent l'énergie de certaines longueurs d'onde. La lumière restante, déficiente de certaines composantes, ne passe plus comme lumière blanche mais plutôt comme une lumière résiduelle colorée [6]. La présence d'ions positifs (ou cations) d'éléments de transition dans le verre est la cause principale de leur coloration [6].

Le verre silico-sodocalcique dans sa forme pure n'a pas de couleur. Cependant, de petites impuretés de fer peuvent teinter le verre en vert, et cette teinte peut être particulièrement visible dans les morceaux de verre les plus épais [19].

Pour élaborer du verre coloré, des oxydes de métal en poudre, des sulfures ou d'autres composés fondus sont ajoutés au mélange de verre fondu. D'où l'amélioration de son attrait esthétique comme nous montre la figure I.4



Figure I.4 : verres silico-sodocalciques colorées.

En ce qui suit des exemples d'ion de coloration utilisé pour changer la couleur du verre sont énumérés :

- **Soufre:** avec les sels de fer et de carbone, le soufre forme des polysulfures de fer qui sont utilisés pour obtenir du verre ambré. La concentration, l'état redox et la nature du composé utilisé sont des facteurs importants qui définissent la couleur du verre. La pyrite de fer est une bonne source de soufre pour produire du verre ambré [19].

- **Oxyde de fer (II):** L'oxyde de fer (II) peut être ajouté au verre pour produire une coloration bleu-vert. Ce type de verre est ce qui est couramment utilisé pour les bouteilles de bière. Lorsque le chrome est ajouté au mélange, il produit une couleur verte plus vibrante, largement utilisée pour les bouteilles de vin [19].

- **Chromium:** Il est connu pour être un agent colorant puissant. Il produit un vert foncé ou même noir lorsqu'il est utilisé dans des concentrations plus élevées. Lorsqu'il est utilisé dans un mélange avec la combinaison de l'arsenic et l'oxyde d'étain, il donne du verre vert émeraude. Un bon exemple dans cette application est la farine de chrome [19].

- **Oxyde de cuivre :** L'oxyde de cuivre ajouté au verre fondu produit une couleur turquoise. Il est également utilisé dans la production de verre noir qui implique une grève de la chaleur [19].

- **Manganèse:** Lorsqu'il est ajouté en petites quantités, il aide à enlever la teinte verte donnée par le fer. Lorsqu'il est mis en concentrations plus élevées, il fournit un améthyste avec de la couleur pour le verre à la place. Le manganèse est l'un des premiers additifs utilisés pour la coloration du verre. Plus précisément, le verre de manganèse violet a été utilisé dans l'histoire égyptienne au début [19].

• **Cobalt**: Lorsque de petites concentrations de cobalt sont ajoutées au verre, généralement entre 0,025 et 0,1, le verre bleu est produit. Pour de meilleurs résultats, le verre contenant de la potasse doit être utilisé [19].

• **Nickel**: Selon sa concentration, l'ajout de nickel peut produire du verre bleu, violet ou dans certains cas noir. Lorsque le cristal de plomb est ajouté avec du nickel, une couleur violacée est acquise. Nickel ainsi que de petites quantités de cobalt est utilisé pour décolorer le verre de cobalt [19].

• **Cadmium**: Avec le soufre, il produit du sulfure de cadmium, ce qui donne une couleur jaune foncé souvent utilisée dans les glaçures. Cela dit, le cadmium peut être très toxique. Lorsqu'il est utilisé avec le soufre et le sélénium, des nuances de rouge vif et d'orange sont produites [19].

• **Titane**: Le titane produit un verre brun jaunâtre lorsqu'il est ajouté. Cela étant dit, le titane est rarement utilisé pour colorer le verre. Au lieu de cela, il est utilisé pour intensifier et égayer d'autres additifs de coloration [19].

• **Didymium**: Il est utilisé en plus avec du verre pour produire une couleur rouge vert ou lilas [8].

• **Uranium**: Lorsqu'il est ajouté au verre, il donne une couleur jaune vert ou fluorescent. Pour la plupart, le verre d'uranium n'est pas assez radioactif pour être dangereux. Cependant, si broyé en poudre - qui peut être réalisé en polissant le papier de verre - et inhalé, il peut être cancérigène. Lorsqu'il est utilisé en combinaison avec le verre de plomb avec une forte concentration de plomb, une couleur rouge foncé est produite [19].

• **Dioxyde de manganèse**: Cet additif de couleur noire est utilisé pour enlever la couleur verte du verre. Dans ce qui est habituellement un processus lent, le dioxyde de manganèse est converti en permanganate de sodium qui apparaît comme un composé violet foncé [19].

I.3 Domaine d'utilisation des verres silico-sodo-calciques

À l'heure actuelle, le verre est aussi bien présent dans le domaine culinaire que dans le domaine civil, en particulier pour le bâtiment, ainsi que dans le domaine des nouvelles applications high-tech, comme les téléphones portables ou les tablettes tactiles, aussi il est utilisé dans le domaine nucléaire, pour le stockage des déchets, mais il est également utilisé dans bien d'autres domaines qui sont illustrés ci-dessous [20] :

- **Vitrage** : les différents types de vitrages, que ce soit pour les moyens de transport, l'architecture ou les luminaires, doivent souvent être cylindriques ou sphériques plutôt que plans. Il a donc été nécessaire de développer des procédés de « bombage » du verre plat [21].
- **Bouteilles** : généralement destinées à contenir des produits liquides (les eaux, les huiles, etc.) [22].
- **Flaconnage** : Flacon en verre blanc ou verre jaune de classes hydrolytiques 1,2 ou 3 pour la pharmacie. Flacon et pots en verre blanc, verre opale blanc ou verre de couleur pour la cosmétologie/parfumerie. Flacon en verre étiré, blanc ou verre jaune pour la pharmacie, cosmétologie et parfumerie. Ces flaconnages en verre sont disponibles en différentes contenances allant de 10 ml à 1 litre pour les flacons et de 5 à 500 ml pour les pots en verre (avec une multitude de contenances intermédiaires) [23].
- **Gobeletterie** : La gobeletterie comme la cristallerie a quasi entièrement perdu son caractère manuel, du moins pour ce qui concerne la production d'objets à usage courant. C'est essentiellement la composition (pourcentage en éléments lourds, notamment en plomb) du verre qui procure au cristal son poids et son éclat. Après façonnage, les verres peuvent être taillés ou décorés, soit à l'aide d'émaux, soit par doublage avec des verres colorés. Certains produits sont obtenus par moulage et pressage. La taille manuelle ou automatique se pratique grâce à l'emploi de meules diamantées. En gobeletterie, les procédés de formage pressage comprennent une opération de « rebrûlage » Qui consiste à régénérer la surface en refondant au chalumeau le bord des articles [24].

I.4 Conclusion

Ce chapitre nous a montré que les verres silico-sodo-calciques possèdent une variété de propriétés qui les rendent utiles pour différentes applications et utilisations dans plusieurs domaines de notre vie quotidienne.

Chapitre II

Déchets industriels

Chapitre II : Déchets industriels

Les déchets sont un problème majeur dans chaque pays, et leur quantités est généralement en augmentation. Ce chapitre élabore les définitions et la classification des déchets, leurs gestion dans le monde et en Algérie et met le point sur leur impact environnemental et aussi leur confinement dans des matrices vitreuses.

II.1 Généralités sur les déchets industriels

Les origines du mot déchet sont tirées du participe passé du verbe latin déchoir : « dechie » et évoquent un bien déchu. Le mot sera par la suite remplacé par « déchiet » au XIVe siècle puis par le mot déchet. [21].

II.1.1 Définition et classification

a-Définition du terme « déchet »

Selon la loi Française relative au code de l'environnement , un déchet est défini comme " Tout résidu d'un processus de production, de transformation, ou d'utilisation, toute substance, matériau produit ou plus généralement tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon et qui sont de nature à produire des effets nocifs sur le sol, la flore et la faune, à dégrader les sites ou les paysages, à polluer l'air ou les eaux, à engendrer des bruits ou des odeurs, et d'une façon générale, à porter atteinte à la santé de l'homme et à l'environnement." (Article 1 de la loi du 15 juillet 1975 (n° 75-633)) [22].

D'autre part, Un déchet est défini comme étant un objet ou une matière dont la valeur économique est nulle ou négative, pour son détenteur, à un moment et dans un lieu donné [22]. Pour s'en débarrasser, le détenteur devra payer quelqu'un ou faire lui même le travail (contrairement à un bien qui a une valeur économique positive et donc un acquéreur pour lequel on doit payer un prix). Cette définition de la nullité de valeur reste cependant relative car les déchets des uns peuvent servir de matières premières secondaires pour la fabrication d'autres produits voire même des biens pour d'autres personnes ou communautés aussi bien dans les pays développés ou industrialisés (PI) que dans ceux en développement selon l'expression « les déchets des uns font le bonheur des autres [22].

b-Classification des déchets

La classification des déchets n'est pas chose facile et universelle. Ils peuvent être classés de différentes manières selon les objectifs recherchés et selon l'intérêt des informations qui peuvent en être tirées [22].

Leur classification s'avère souvent très pratique et parfois indispensable pour faciliter l'abord d'une question complexe relative à la gestion des déchets et notamment quand il s'agit d'optimiser le choix de leur mode de gestion que ça soit à la source ou sur le circuit de leur production. Par exemple, les auteurs d'une étude sur le compostage et l'utilisation du compost en Chine ont classé les déchets en matière organique (MO), matière inorganique, matière recyclable et autres [22].

Il existe plusieurs types des déchets industriels classés selon des critères bien précis. Ils se résument en :

- **Les déchets industriels banals (DIB) :** ils ne représentent pas de dangers selon le code de l'environnement. Ils ne sont pas dangereux au sens où ils n'ont aucune caractéristique chimique toxique. Par exemple, les textiles, les papiers, les cartons ou encore le bois. Ces déchets sont par ailleurs plus faciles à valoriser ou à recycler que des déchets industriels dangereux qui demandent des conditions particulières de protection [23].
- **Les déchets industriels dangereux :** ils sont anciennement appelés déchets industriels spéciaux. Dans cette classe il y a les déchets toxiques, les déchets chimiques, les déchets d'une décharge à l'air libre ou encore les déchets nucléaires. Ils nécessitent des précautions particulières de protection de l'environnement et un contrôle administratif renforcé en matière de stockage ou de transport [23].
- **Les déchets inertes :** ils sont des déchets qui ne sont pas dangereux et qui sont principalement issus du BTP (Bâtiment et travaux publics). Pour autant, leur catégorisation peut être trompeuse, comme l'a montré l'exemple du plâtre qui, mélangé avec certaines substances, peut produire un gaz malodorant [23].

II.2 Gestion des déchets industriels monde et Algérie

La gestion des déchets se traduit aujourd'hui par un ensemble d'opérations (figure II.1) qui constituent la démarche principale de la mise en œuvre de manière rationnelle de cette politique de gestion des déchets dans une option économique, sociale et environnementale [24].

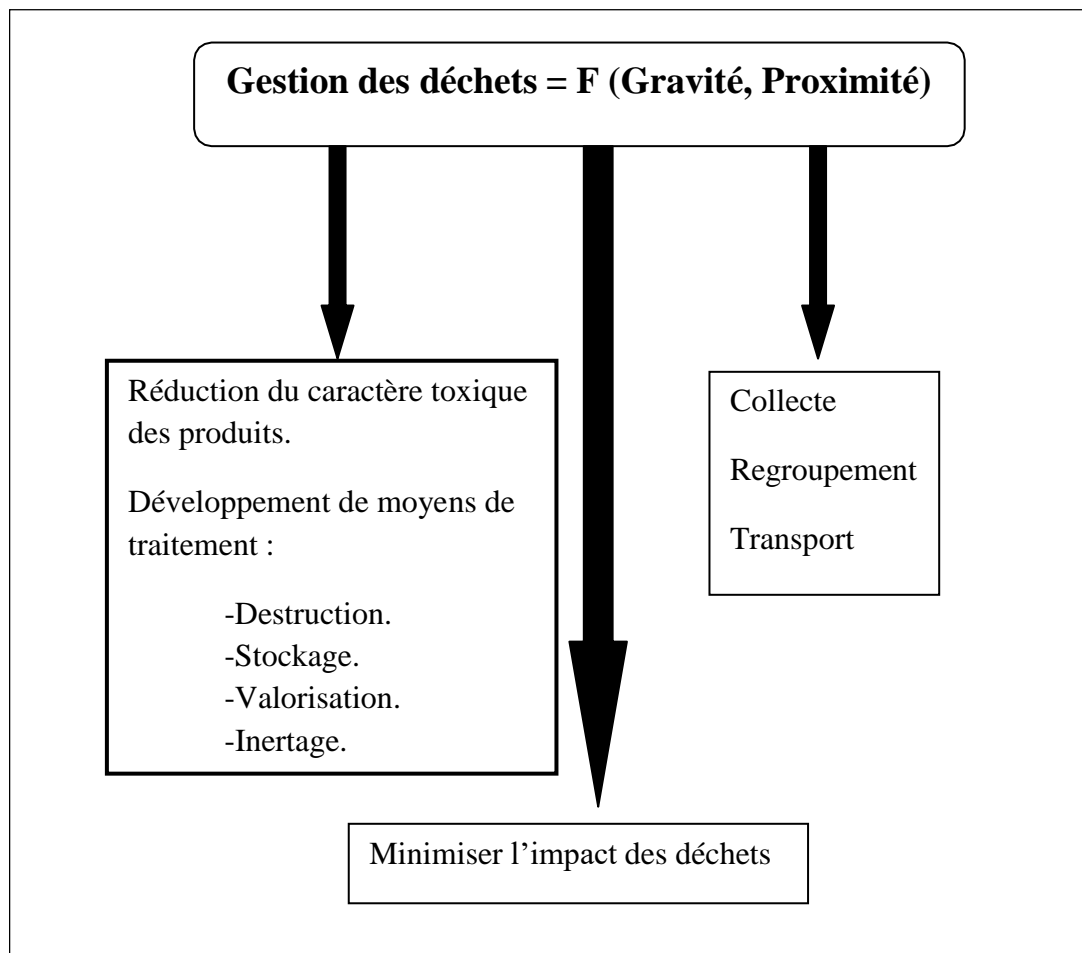


Figure II.1 : Schéma illustratif de la gestion des déchets.

Les problèmes liés aux risques sanitaires engendrés par la gestion des déchets sont empreints de beaucoup d'incertitudes avec des données difficilement accessibles [25]. Une étude réalisée par Bajeat de l'ADEME [25] sur les impacts sanitaires et la gestion des déchets a montré que pour appréhender les risques sanitaires, il convient de mettre en perspective et d'intégrer plusieurs données dont principalement :

- La connaissance fine des déchets et de leur comportement;
- Les techniques de gestion et les rejets associés à celle-ci;
- Le comportement et le devenir des différents substances et émissions, dans l'environnement (eau, sol, air), la chaîne alimentaire...
- La toxicité des diverses substances, seules ou en mélange et les mécanismes conduisant à un éventuel impact sanitaire.

Les déchets peuvent être toxiques soit directement, soit à la suite d'une réaction physique ou chimique à un moment de leur élimination, d'un traitement ou de leur

stockage, soit par leurs métabolites ou les produits de leur dégradation, soit par leur incinération. Les déchets peuvent entraîner des intoxications ou des problèmes d'écotoxicologues [25].

II.2.1 Etapes de la gestion

La gestion des déchets englobe toute opération relative à la collecte, au tri, au transport, au stockage, à la valorisation et à l'élimination des déchets, y compris le contrôle de ces opérations. À partir de cette définition, plusieurs opérations se distinguent dans le mode de la gestion des déchets existant dans le monde et en Algérie [2]. Ces opérations sont plus détaillées en ce qui suit :

➤ La collecte des déchets

La collecte des déchets désigne l'ensemble des opérations qui consistent à regrouper les déchets depuis leurs sources de production, puis à les transporter jusqu'aux centres de traitement. C'est la commune qui met en place la collecte des déchets des ménages et assimilés et qui en fixe les modalités en fonction des besoins de son territoire et des moyens à sa disposition [26].

On distingue deux manières de collecter les déchets :

- **En porte à porte** ou les déchets sont collectés par des camions bennes au domicile de l'utilisateur [27].
- **Par apport volontaire**, l'utilisateur dépose ses déchets dans des conteneurs installés dans des lieux publics ou aux déchèteries [26].

Pour les déchets issus des producteurs autres que les ménages, il est à noter que la collecte de déchets apportés par le producteur initial entre dans le champ de l'autorisation au titre de la législation sur les installations classées lorsque dans le centre de collecte :

- la quantité de déchets dangereux susceptibles d'être présents dans l'installation est supérieure ou égale à 7 tonnes,
- le volume de déchets susceptibles d'être présents dans l'installation est supérieur ou égal à 600 m³.

➤ Le traitement des déchets

Il englobe toute mesure pratique permettant d'assurer que les déchets sont valorisés, stockés et éliminés d'une manière garantissant la protection de la santé publique et /ou de l'environnement contre les effets nuisibles que peuvent avoir ces déchets [2]. Parmi ces mesures on peut citer :

a) **La valorisation de matière** qui est l'un des points forts du Code de l'environnement. La valorisation concerne des composés, des matières premières contenues dans les déchets. Elle peut se faire par réemploi, réutilisation, recyclage, valorisation énergétique [2]

- **La préparation en vue de la réutilisation:** l'objectif est que le déchet soit préparé de manière à être utilisé de nouveau sans autre opération de traitement. Il s'agit souvent de remettre en état des objets d'occasion (notamment des appareils électroménagers, des pièces de véhicules hors d'usage, etc.) ; le traitement du déchet nécessite généralement des opérations de contrôle, de nettoyage ou de réparation [27].

- **Le recyclage :** qui concerne toutes les opérations de valorisation par lesquelles les déchets sont retraités, soit pour remplir à nouveau leur fonction initiale, soit pour d'autres fonctions. Le recyclage implique une chaîne d'acteurs parfois longue, incluant l'étape de préparation de la matière extraite du flux de déchet, qui devient alors une matière première de recyclage(MPR). Exemple : utiliser les bouteilles cassées et les refondre pour en faire des bouteilles neuves [2,27].

b) **La valorisation organique par le compostage ou la méthanisation :**

- **Le compostage** est un procédé biologique aérobie de dégradation et de valorisation de matière organique en un produit stabilisé disposant des caractéristiques d'un terreau enrichi en composés humiques [2].

- **La bio méthanisation** consiste à transformer des matières organiques en conditions anaérobies (sans oxygène), produisant à la fois un gaz combustible, appelé biogaz (mélange de gaz carbonique et de méthane), et un amendement organique [2].

c) **la valorisation énergétique (incinération) :** les déchets sont valorisés sous forme d'énergie par production de chaleur et d'électricité, c'est le cas pour les ordures ménagères, les boues, les déchets industriels banals et les déchets d'activités de soins à risques infectieux et déchets dangereux [27].

d) **L'enfouissement** est le dernier mode de traitement des déchets. Il est la méthode la moins écologique des toutes, puisque le déchet n'est ni réutilisé, ni valorisé. Ce mode de gestion s'applique essentiellement aux déchets ultimes dont aucune solution, à l'heure actuelle n'a été trouvée [2]. La figure II.2 illustre le schéma général de la gestion des déchets [2].



Figure II.2: le schéma général de la gestion des déchets.

II.2.2 Réglementation appliqué aux déchets

Suite au développement économique et démographique que connaît l'Algérie, des quantités énormes de déchets sont générées et cela sans tenir compte de leur impact environnemental. Par conséquent, il était indispensable d'intégrer la dimension environnementale du développement durable au sein de la gestion des entreprises industrielles [24]. Malheureusement, les services actuels de gestion des déchets sont submergés par la quantité phénoménale et toujours croissante des différents types de déchets et les difficultés à l'éliminer. A cela s'ajoute l'insuffisance de la législation relative à la gestion des déchets solides, l'absence de décharges contrôlées et de décharges réservées aux déchets spéciaux ainsi que l'absence d'une politique de gestion des déchets proprement dite [24],[25].

Parmi les décrets relatifs à la gestion des déchets en Algérie :

- Les industries doivent travailler selon la loi 01/19 du 12 Décembre 2001 relative à la gestion ou contrôle ou l'élimination des déchets [25].
- Décret exécutif N° 05/315 du 10 Septembre 2005 fixant les modalités de déclaration des déchets spéciaux [25].
- 06/138 du 15 Avril 2006 réglementant l'émission dans l'atmosphère de gaz, fumées, vapeurs, particules liquides ou solides, ainsi que les conditions dans laquelle s'exerce leur contrôle [25].
- 93/184 du 27 Juillet 1993 règlementant l'émission du bruit [25].

- Décret N° 84-378 du 15 Décembre 1984 fixant les conditions de nettoyage d'enlèvement et du traitement des déchets solides urbains [25].
- Décret exécutif N° 03-477 du 09 Décembre 2003 fixant les modalités et les procédures d'élaboration, de publication et de révision du plan national de gestion des déchets spéciaux [25].
- Décret exécutif N° 06/104 du 28 Février 2006 fixant la nomenclature des déchets, y compris les déchets spéciaux dangereux [25].
- Décret exécutif N° 07/205 du 30 Juin 2007 fixant les modalités et procédures d'élaboration, de publication et de révision du schéma communal de gestion des ménagers [25].
- Décret exécutif N° 09-19 du 20 Janvier 2009 portant réglementation de l'activité de collecte des déchets spéciaux [25].
- Décret exécutif N° 05/315 du 10 Septembre 2005 fixant les modalités de déclaration des déchets spéciaux dangereux [25].

II.3 Impact environnemental des déchets

L'élimination négligente des déchets peut entraîner une pollution de l'air, l'eau et le sol. Les stratégies de gestion des déchets, y compris l'incinération et la mise en décharge, émet des gaz à effet de serre et des produits chimiques toxiques dans l'atmosphère, le sol et les cours d'eau [25].

II.3.1 Impact sur la pollution d'air

La principale cause de la pollution de l'air est les décharges, qui contiennent de grandes quantités de toutes sortes de déchets. Le mélange des déchets (notamment entre les déchets organiques et l'eau), et les émissions des zones industrielles entraînent l'émergence de méthane, un gaz à effet de serre. Les serres provoquent des changements dans les conditions climatiques de la Terre (réchauffement climatique) [2].

Les entreprises et les ménages génèrent les polluants atmosphériques les plus courants comme les émissions de poussières fines et d'aérosols divers des usines des produits chimiques, les matériaux de construction, ciment [25].

I.3.2 Impact sur la pollution d'eau

Les rejets industriels peuvent causer différents types de la pollution de l'eau. Principalement la pollution organique, le rejet de matières en suspension. Le déséquilibre entre l'offre et la demande d'eau est aussi le résultat du fait que la plupart

des entreprises ne réutilisent pas les eaux usées. Ce rejet d'eau dans le milieu aquatique récepteur (oued, mer) peut entraîner sa contamination voir son eutrophisation [25].

II.3.3 Impact sur la pollution du sol

En comparaison aux pollutions de l'eau et de l'air, la pollution du sol est une préoccupation mineure. Pourtant c'est un problème majeur. Aujourd'hui on estime que 70% des déchets sont enfouis, notamment les déchets nucléaires. Cela provoque l'érosion et la contamination des sols [2].

Il est aussi à noter que l'utilisation intensive d'engrais et de pesticides entraînera une augmentation significative des rendements agricoles, mais malheureusement, cette énorme productivité des sols s'accompagne souvent d'une augmentation des niveaux de métaux lourds [25].

II.4 Déchets contenant le chrome et le cuivre

II.4.1 Le chrome

Le chrome est présent en petites quantités à l'état naturel dans tous les types de roches et de sols. Cet élément peut être entraîné dans l'atmosphère par mise en suspension de poussières et dans les eaux de surface par ruissellement, altération et érosion des matières du sol [28], [29]. Notons que les émissions de chrome dans l'environnement se font de manière prépondérante vers le milieu aquatique [28].

Dans les milieux terrestres et aquatiques, le chrome hexavalent est la forme la plus mobile du chrome. Le chrome (III) lui n'est généralement pas transporté sur de grandes distances suite à sa faible solubilité et sa tendance à être absorbé dans la gamme de pH typique pour les sols et les eaux naturelles [28].

a-Principales Sources de rejets contenant du chrome

Les principales sources du chrome et ses composés sont les retombées atmosphériques ainsi que l'épandage de boues de stations d'épuration. En effet, le chrome fait partie des composés toujours détectés (à plus de 90% des cas) en entrée des STEP et en sortie de STEP (traitements secondaires). Néanmoins, pour les STEP possédant un traitement tertiaire, le chrome n'est pas détecté dans plus de 90% des cas (il est donc éliminé vers les boues de ces stations) [28], [29].

Les émissions diffuses agricoles sont aussi d'importantes sources de chrome environ 42 % des rejets de chrome sur les sols agricoles. Ces rejets sont principalement dus aux engrais phosphates qui contiennent des impuretés (cadmium, chrome,...) présentes de façon naturelle dans les matières premières (phosphates) dont ils sont issus [28].

Les déjections animales, quant à elles, correspondent à environ 37 % des sources de chrome sur les sols agricoles. C'est la complémentation en phosphore de l'alimentation qui peut apporter du chrome. Il est présent naturellement sous la forme d'impuretés dans les matières premières [28].

Enfin les différentes industries où le chrome est utilisée génèrent aussi des déchets comportant du chrome. Parmi ces industries on peut citer [28] :

- La fabrication des aciers spéciaux et d'alliages réfractaires où il entre dans leur composition afin d'améliorer leur dureté et résistance à la corrosion ;
- Le domaine des réfractaires plus précisément les briques et blocs en magnésite de chrome, les granules chromifères ou contenant de la chromite. Ils sont utilisés pour l'habillage intérieur des chaudières et fours fonctionnant à haute température ;
- L'industrie agroalimentaire où il est utilisé dans la fabrication des couvercles de boîtes de conserve. Le chrome est employé comme revêtement de l'acier pour l'emballage (cannettes, conserves, boîtes).

b-Réglementation appliquée aux déchets contenant du chrome

Le chrome et ses composés font partie des substances polluantes spécifiques caractéristiques du bon état écologique des eaux.

Selon les deux articles nationaux **8 de l'arrêté du 18 Février 1994** et **20 de l'arrêté du 18 décembre 1992**, les lixiviats ne peuvent être rejetés au milieu aquatique naturel qu'après prise en compte des objectifs de qualité du milieu naturel, lorsqu'ils sont définis, et s'ils respectent au moins les valeurs suivantes : $5,5 < \text{pH} < 8,5$; 9,5 s'il y a neutralisation chimique; Hydrocarbures $< 10 \text{ mg/l}$ (norme NFT 90-203); DCO $< 125 \text{ mg/l}$ (sur eau brute); Phénols $< 0,1 \text{ mg/l}$; Métaux lourds totaux $< 15 \text{ mg/l}$, dont : **Cr⁺⁶ $< 0,1 \text{ mg/l}$** ; Cd $< 0,2 \text{ mg/l}$; Pb $< 0,5 \text{ mg/l}$; CN libres $< 0,1 \text{ mg/l}$; Hg $< 0,05 \text{ mg/l}$; As $< 0,1 \text{ mg/l}$; Fluorures $< 50 \text{ mg/l}$.

D'après l'**arrêté du 2 février 1998** (Loi française), les valeurs limites du chrome hexavalent contenu dans un rejet liquide est 0.1 ppm si la quantité rejetée de chrome et ces composés est de 1g/jr. Par contre la valeur limite de concentration est de 0,5 ppm si la quantité rejetée est de 5g /jr [28].

Concernant la conception et la fabrication des emballages alimentaires, il ya aussi des exigences liées à l'environnement. Selon le **décret Français n°98-638 du 20/07/98** , la somme des niveaux de concentration en plomb, cadmium, mercure et

chrome hexavalent présents dans l'emballage ou dans ses éléments ne devra pas dépasser 100 ppm en masse [28].

II.4.2 Le cuivre

a-Principales Sources de rejets contenant du cuivre

Les sources anthropiques de cuivre dans l'environnement sont liées à la production, à l'utilisation ou à l'élimination du cuivre métal (plus ou moins pur, affiné ou raffiné) et/ou des composés du cuivre et/ou des alliages du cuivre. Ces activités émettent majoritairement dans les eaux et les sols [30].

La majorité du cuivre rejeté dans l'eau est sous forme particulaire et tend à se déposer, à précipiter ou à s'adsorber à la matière organique, au fer hydraté, aux oxydes de manganèse ou aux argiles. L'ion Cu^+ est instable dans l'eau sauf en présence d'un ligand stabilisateur comme les sulfures, les cyanures ou les fluorures. L'ion Cu^{2+} forme de nombreux complexes stables avec des ligands minéraux, tels les chlorures ou l'ammonium, ou avec des ligands organiques [30].

Les activités agricoles comme les épandages des fumiers et lisiers de bovins, porcins et de volailles sont source de déchets contenant du cuivre car l'alimentation de ces élevages est complémentée en cuivre. Les traitements phytosanitaires des cultures des vignes et des arbres; l'utilisation d'engrais minéraux ; l'épandage de composts et des boues issues des STEP sont aussi source de ces déchets [30].

Une des sources d'émission dans l'environnement des composés du cuivre est leur présence dans les insecticides tels que les bactéricides, herbicides et fongicides (anti-mildiou) (oxyde cuivreux et cuivrique, acétate de cuivre et sulfate de cuivre) [30].

b-Réglementation appliqué aux déchets contenant du cuivre

Le cuivre fait partie de la liste des polluants spécifiques caractéristiques du bon état écologique des eaux. Il est issu de la liste II de familles et groupes de substances, réglementées par la **directive Française 2006/11** [30].

D'après l'**arrêté Français du 2 février 1998** relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toutes natures des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation, le seuil de rejets contenant du cuivre est de 0,5 ppm si le rejet dépasse 5 g/j [30].

II.5 Confinement des déchets

Le confinement des déchets est l'ensemble des opérations consistant à introduire les déchets, éventuellement traités au préalable, dans un conteneur, où ils peuvent être incorporés ou non dans un matériau d'enrobage ou de blocage, pour former un colis de

déchets. Le confinement est réalisé dans le but de contrôler en toute sécurité les déchets dangereux et non dangereux [31].

Le choix du traitement, d'une éventuelle matrice et du conteneur est principalement lié aux caractéristiques radiologiques et physico-chimiques des déchets bruts. Il vise aussi à optimiser le volume conditionné des déchets, notamment en augmentant leur taux d'incorporation dans la matrice dédiée et/ou en réduisant les dimensions des conteneurs [31].

II.5.1 Définitions d'un déchet confiné

Un déchet confiné est un déchet accepté sans traitement complémentaire dans un centre de stockage en exploitation. Il est conforme aux spécifications d'acceptation en stockage du centre en exploitation auquel il est destiné. C'est un déchet pour lequel aucun traitement complémentaire n'est envisagé par son producteur avant stockage dans le cas où il n'existe pas de centre de stockage en exploitation pour ce déchet [32].

II.5.2 Matériaux verres de confinement

L'une des préoccupations majeures de la politique de l'environnement actuelle est la lutte contre les déchets dangereux. Par conséquent, il était indispensable de mettre au point des procédés qui assureraient un confinement absolu de longue durée, des déchets contaminés et une protection biologique [2].

De nos jours, la vitrification est le seul procédé de solidification qui a abouti à une application industrielle. Les matrices de conditionnement utilisées industriellement sont majoritairement des verres. En effet, les verres ont une bonne capacité à incorporer la plupart des oxydes des solutions et sont peu sensibles aux variations de composition de ces solutions [33]. Les critères qui guident la formulation des matrices vitreuses sont les suivants :

- Solubilité des éléments présents dans les solutions des déchets afin de limiter la dévitrification lors de refroidissement et du stockage [2].
- Rhéologie des fontes verrières pour permettre le processus de vitrification à l'échelle industrielle [2].
- Propriétés de transport électrique et thermique de la fonte pour permettre la fusion par induction [2].
- Durabilité chimique avec une bonne résistance à la lixiviation [2].
- Les matrices vitreuses, par leur caractère amorphe, présentent une structure très tolérante. De part sa structure amorphe, son homogénéité, sa faible porosité, il a

une aptitude à incorporer facilement la plupart des oxydes issus des solutions de produits de fission, contrairement aux matériaux céramique plus adaptés à confiner un seul et même type d'élément dans leur réseau cristallin [2].

Généralement, les déchets qui sont justiciables d'un confinement par vitrification sont ceux qui possèdent une toxicité spécifique augmentée suite à la concentration qu'ils ont subit afin de diminuer leur volume. Ces déchets doivent aussi être sous la forme d'oxydes ou peuvent être transformé en oxydes. Parmi ces déchets, les résidus générés par l'incinération des déchets radioactifs, les déchets chimiques toxiques et même les ordures ménagères : il s'agit en général de cendres, donc principalement de matériaux oxydés [34].

II.5.3 Durabilité des verres confinant des déchets

De tous les procédés de solidification, la vitrification est de loin celle qui a fait l'objet des travaux les plus approfondis et elle est la seule qui ait jusqu'à maintenant débouché sur le plan industriel [35].

Le verre est utilisé en France depuis la fin des années 1970 pour le conditionnement des déchets de haute activité à vie longue (HAVL) [36]. Il présente en général des qualités intéressantes de confinement dues à son aptitude à incorporer facilement la plupart des oxydes issus des solutions de produits de fission, à son homogénéité, à sa faible porosité et à sa souplesse d'adaptation aux différences de composition des solutions de produits de fission (fluctuations suivant le combustible usagé) [36].

II.6 Conclusion

La réalisation de ce chapitre nous a permis de comprendre l'impact des déchets dans notre cycle de vie, ainsi l'importance de la gestion des déchets qui se traduit aujourd'hui par un ensemble d'opérations qui constituent la démarche principale de la mise en œuvre de manière rationnelle de cette politique de gestion des déchets dans une option économique, sociale et environnementale.

Chapitre III
Techniques expérimentales
et procédés d'élaboration

Chapitre III : Techniques expérimentales et procédés d'élaboration

Ce chapitre est consacré à la présentation des différentes techniques d'analyse et de caractérisation. Le procédé d'élaboration des matériaux verre est aussi détaillé dans ce chapitre.

III.1 Présentation des matériaux

Afin d'élaborer les verres relatifs à notre étude, trois matériaux locaux sont utilisés à savoir le sable de Tébessa (S_T), la dolomie Bordj Bou Arreridj (D) et le déchet argileux (W).

III.1.1 Sable de Tébessa

Cette matière première est fournie par l'usine verrière AFRICAVER (Ex ENAVA) de Jijel. S_T est un sable issu du traitement de grès dans la carrière locale Henchir Zeghdoud, El Houidjbet (Tébessa), wilaya qui est située à quelques kilomètres de la frontière Tunisienne. Ce sable est exploité et commercialisé par la filiale Cevital Minerals du groupe Cevital.

Le tableau III.1 illustre la composition chimique du sable de Tébessa

Tableau III.1 : Composition chimique du sable de Tébessa.

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Teneurs %	<98.2	0.88±0.03	0.12±0.01	0.20±0.02	<0.05	/	0.37±0.04	0.070±0.004

III.1.2 Dolomie

La dolomie D est utilisée dans l'usine verrière AFRICAVER pour l'élaboration des verres plats. C'est une dolomie locale de la carrière d'El Hamra, Mansoura de la wilaya de Bordj Bou Arreridj qui est exploitée et commercialisée par la filiale Cevital Minerals du groupe Cevital.

Le tableau III.2 illustre la composition chimique de la dolomie

Tableau III. 2 : Composition chimique de la dolomie.

Teneurs %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	PF
Min	0.04	0.24	0.008	30.00	20.41	46.42
Max	0.92	0.49	0.037	31.55	21.58	48.42

III.1.3 Déchet

Le déchet est une boue générée durant le traitement de surface des matériaux (chromage) de la compagnie BCR de Ain El Kebira, Setif en Algérie. Cette usine est spécialisée dans la boulonnerie-visserie, robinetterie, coutellerie-platerie et des éviers de cuisine. La boue a subi un séchage à 100°C et un broyage. Cette poudre minérale est noté W (figure III.1).

Le tableau III.3 illustre la composition chimique du déchet étudié

Tableau III. 3 : Composition chimique du déchet W.

Oxydes	% (maasique)
SiO ₂	/
Al ₂ O ₃	/
Fe ₂ O ₃	4.15
CaO	6.52
MgO	/
K ₂ O	/
SO ₃	/
Cr ₂ O ₃	29.80
NiO	2.11
ZnO	0.45
CdO	ND
CuO	15.32
LOI	34.47
Total	92.82

III.2 Techniques expérimentales

Plusieurs techniques de caractérisation sont utilisées pour identifier le déchet et des verres élaborés. La description des techniques, du matériel utilisé et les conditions opératoires sont détaillées dans les paragraphes suivants.

III.2.1 Analyse minéralogique par diffraction des rayons X (DRX)

La diffractions des rayons X est utilisée en général pour déterminer la composition minéralogique des matériaux, c'est une puissante méthode d'analyse non destructive [37].

Dans ce travail, les différentes phases minéralogiques qui composent les déchets étudiés sont mesurés par le diffractomètre de type X Pert Pro PANalytical avec la raie $K\alpha_1$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$. L'échantillon a été déposé sur le porte échantillon. Le diffractogramme a été enregistré de 0° à 80° (2θ) avec un pas de $0,01^\circ$. Les données collectées sont traitées par le logiciel PANalytical X'Pert Highscore. Les résultats obtenus sont représentés par un diffractogramme.

III.2.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode d'analyse basée sur l'absorption du rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet de détecter les caractéristiques vibratoires des liaisons chimiques et analyser les liaisons chimiques ainsi les fonctions chimiques présentes dans le matériau [2].

Les spectres IRTF des différents échantillons des verres et du déchet, ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre MANGA IR 560, sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les analyses ont été faites sur des échantillons pastillés, préparés après broyage et mélange intime avec une poudre de KBr (1mg de l'échantillon et 300 mg de KBr).

III.2.3 Spectroscopie UV-Visible – IR

La spectroscopie UV-Visible permet de déterminer quantitativement la concentration des ions des métaux de transitions en solution. Plus précisément la méthode de spectrophotométrie d'adsorption moléculaire UV-Visible au 1,5 diphénylcarbazine reste la technique la plus utilisée afin de déterminer la concentration du chrome dans différentes matrices. Il est à noter que cette technique n'est applicable qu'un milieu fortement acide [38].

Pour cela cette technique est utilisée pour le dosage du chrome hexa valent (Cr^{+6}) éventuellement relargué dans les eaux de lixiviation des échantillons verres. Le spectrophotomètre utilisé est de marque Thermo Scientific GENESYS 10S UV-VIS. Afin de déterminer les concentrations des échantillons à étudiés, une courbe d'étalonnage est réalisée en préparant des solutions étalons comme suit :

- **Solution acide de 1.5 diphénylcarbazine (DPC)**

Une masse de $0,100 \text{ g}$ de 1,5-diphénylcarbazine chimiquement pure est dissoute dans un volume de 50 ml d'alcool éthylique à 95° . Ensuite, un volume de 200 ml d'une solution d'acide sulfurique de concentration 176 g l^{-1} est ajouté. Cette solution est conservée au réfrigérateur et dans un flacon teinté.

▪ **Solution mère étalon de chrome à 1000 mg l⁻¹**

Une masse de 0,7072 g du dichromate de potassium (K₂Cr₂O₇) est dissoute dans 250 ml d'eau distillée. La solution fille étalon de chrome à 5 mg l⁻¹ est obtenue par dilution de 200 fois la solution mère étalon. Dans une série de fioles jaugées de 50 ml bouchées émeri et numérotées. Les solutions indiquées dans le tableau III.4 sont introduites successivement, tout en agitant après chaque addition. Après homogénéisation les solutions sont laissées au repos pendant 10 minutes pour permettre un développement complet de la coloration rouge-violet. Ensuite, les lectures au spectrophotomètre sont effectuées à la longueur d'onde $\lambda = 540$ nm [38] [39].

Tableau III.4 : Préparation des solutions pour le dosage par DPC

Fioles	T	1	2	3	4	5	6
Solution étalon de chrome (5 mg/l)	0.0	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
Eau distillée (ml)	50.0	49.5	49.0	48.0	47.0	46.0	45.0
Correspondance en mg/l de Cr (VI)	0.00	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
Solution acide de DPC (ml)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0

Les essais sont répétés trois fois, puis une absorbance moyenne de ces étalons est calculée. A partir de ces valeurs moyennes, une courbe d'étalonnage est tracée.

Les concentrations des échantillons sont déduites de la courbe d'étalonnage, après la mesure de leur absorbances à la longueur d'onde $\lambda = 540$ nm.

Les échantillons sont préparés en mélangeant 2.5 ml du prélèvement d'eau d'immersion et 0.2 ml de 1.5 diphénylcarbazide (DPC).

III.2.4 Durabilité chimiques des verres

La durabilité des matériaux élaborés dans de l'eau est étudiée. Des échantillons des verres sont immergés dans des erlenmeyer comportant de l'eau distillée pour une période de 40 jours comme nous le montre la figure III.1. Des mesures de pH et de la conductivité électrique de ces solutions (eau) sont faites chaque jours. L'analyse des eaux d'immersion par Spectroscopie UV-Visible de l'éventuels Cr⁶⁺ relargué est aussi réalisée.



Figure III.1 : Les essais de durabilité des verres dans de l'eau

III.2.5 Détermination du pH et de la conductivité

a-Potentiel Hydrogène (pH)

Pour la détermination du potentiel Hydrogène pH des eaux d'émersion, un pH-mètre de marque Martini instrument Mi 151 est utilisé. C'est un pH/°C-mètre de laboratoire à microprocesseur conçu pour la mesure du pH et de la température. Ce PH/°C-mètre est idéale pour les étudiants et les techniciens qui ont besoin de mesures rapides et fiables.

Les mesures des pH des prélèvements des eaux d'immersion des échantillons verres étudiés sont faites en suivant les étapes décrites ci-dessous :

- Allumage de l'instrument à l'aide de la touche ON/OFF. L'instrument se mettra automatiquement en mode mesure du pH par défaut ;
- Rinçage des électrodes avec de l'eau distillé et les bien sécher, ne pas heurter ni frotter l'électrode pendant le rinçage ;
- immersion du bout de l'électrode et de la sonde de température dans l'échantillon à mesurer, puis on attendre quelques minutes afin d'atteindre la stabilisation de la mesure. Le pH et la température sont ensuite affichés automatiquement sur l'écran de l'appareil.
- En suivant le même protocole, deux à trois mesures de pH sont faite puis une valeur moyenne est calculée. Pour chaque mesure de pH de nos solutions, la sonde est rincée avec de l'eau distillée puis séchée avant chaque immersion.

b- Conductivité

Les mesures de la conductivité de nos solutions sont faites par le biais d'un conductimètre de type wtw series inoLabo Cond 720. C'est un conductimètre de laboratoire de routine avec grand écran multifonctions, affichage parallèle de la température et compensation automatique de la température.

Pour mesurer les conductivités des eaux étudiées, le conductimètre est mis en marche avec le bouton ON/OFF, puis les électrodes sont rincées avec de l'eau distillé et bien séchées, en prenant soin de ne pas heurter ni frotter les électrodes pendant le rinçage.

En suite, la sonde est mise dans la solution à mesurer. Elle est agitée doucement pendant quelques secondes, ne pas laisser l'électrode toucher le fond ou les cotés du bécher. Après quelques minutes, une valeur stable est affichée sur l'écran de l'appareil. En suivant le même protocole, deux a trois mesures de la conductivité sont faite puis une valeur moyenne est calculée. Pour chaque mesure de la conductivité de nos solutions, la sonde est rincée avec de l'eau distillée puis séchée avant chaque immersion.

III.3 Procédé d'élaboration

Deux séries de verres sont élaborées. La première est constituée de 5 matériaux, la matrice de base et 4 verres emprisonnent le déchet argileux avec différents pourcentages. Les verres sont notés G, G_{W1} , $G_{W1.5}$, G_{W2} et G_{W5} . La deuxième série comporte aussi 5 verres : la matrice vitreuse G et 4 verres dopés avec les oxydes Cr_2O_3 et CuO. Le choix de ces oxydes est justifié par le fait qu'ils sont les deux oxydes majoritaires constituant le déché étudié. Les verres sont notés G_{WS1} , $G_{WS1.5}$, G_{WS2} et G_{WS5} .

La composition qui servira de matrice vitreuse pour la stabilisation du déchet W et l'obtention des verres dopés est celle d'un verre sodocalcique ordinaire comportant 61.29 % Sable broyé, 14.36 % $CaCO_3$, 19.85 % Na_2CO_3 , 0.5 % Na_2SO_4 et 4 % Mg Ca $(CO_3)_2$.

L'élaboration de la matrice vitreuse est réalisée dans un four électrique. La décarbonatation du mélange homogénéisé est faite dans un creuset en platine à une température de 850°C pendant 6 heures. Elle est suivie d'une fusion pendant 2h à 1450°C. Le verre obtenu par trempe du creuset est broyé. La matrice vitreuse broyée est intimement mélangée à différents taux de déchet (W) ou aux oxydes dopants (Ws). Une

fois bien mélangées et homogénéisées, les différentes compositions subissent une deuxième fusion à 1450 °C pendant 4 heures, puis un recuit à 560°C d'une durée d'une heure.

Après l'élaboration des verres, une étape de préparation mécanique est réalisée à savoir, découpage en éprouvettes, polissage (P400, P800, P1200, P2500, P40000 et un polissage avec de la pâte diamantée) et broyage jusqu'à l'obtention d'une poudre fine.

La procédure expérimentale de l'élaboration des matériaux verres est présentée sur la figure III.2

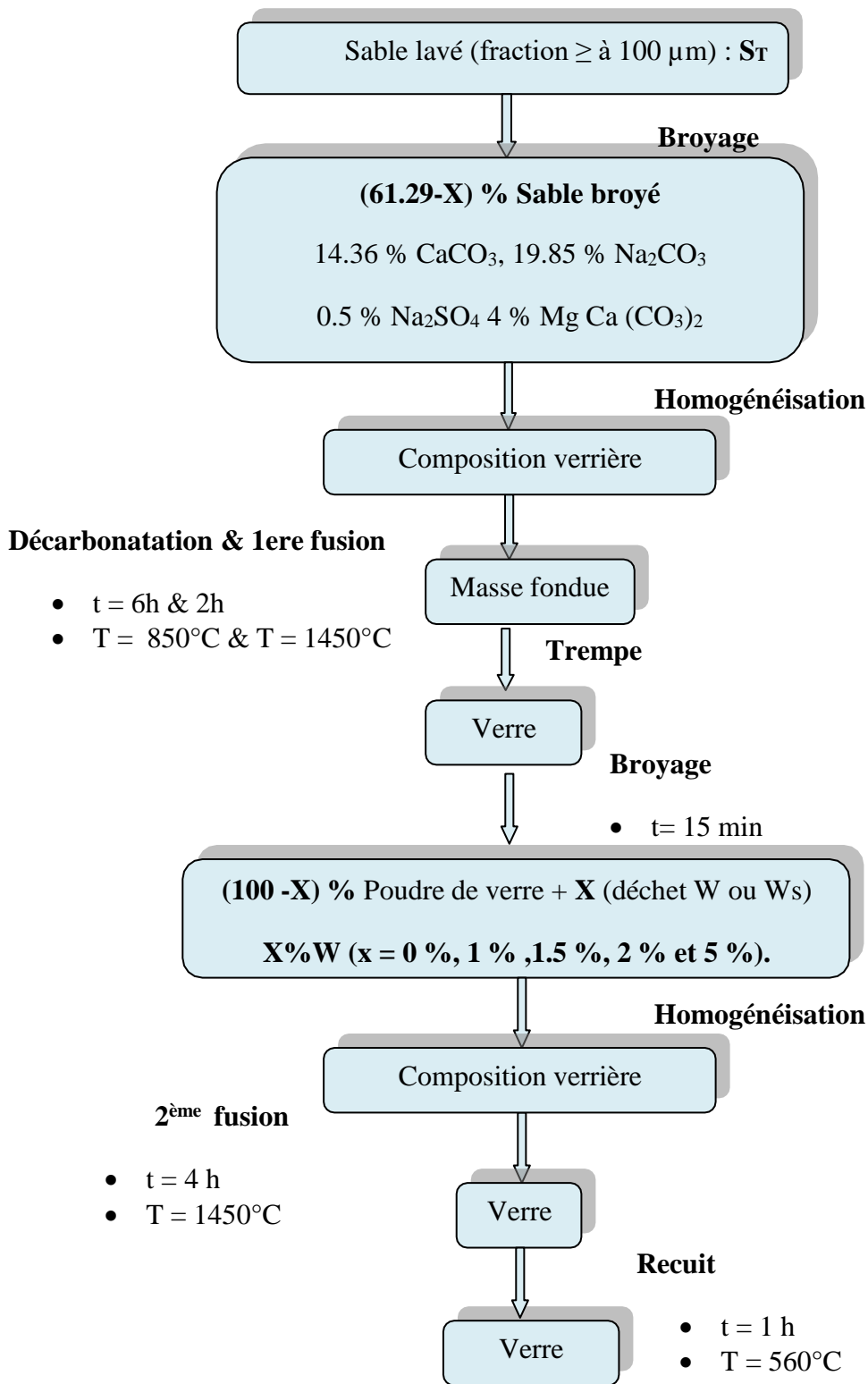


Figure III.2 : Les différentes étapes de l'élaboration des verres comportant le déchet industriel ou les oxydes dopants.

III.4 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de présenter l'essentiel des méthodes et techniques d'analyse utilisées dans notre travail. En effet ces méthodes concernent les caractérisations physico-chimiques du sable de Tébessa, du déchet et des verres élaborés sont la diffraction des rayons X (DRX) et la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF). La spectroscopie UV-Visible est aussi utilisée pour déterminer quantitativement la concentration des ions du Cr^{6+} en solution.

Le procédé d'élaboration des verres emprisonnant le déchet et ceux avec ajouts des oxydes de chrome et cuivre est aussi présenté.

Chapitre IV :
Caractérisation des matériaux
et durabilité chimique des verres
élaborés

Chapitre IV : Caractérisation des matériaux et durabilité chimique des verres élaborés

Ce chapitre comporte les résultats de notre étude qui sont répartis en trois parties. La première partie concerne la caractérisation du sable de Tébessa S_T qui est la source de silice de la matrice de base et le déchet W, la deuxième partie traite les résultats de la caractérisation des verres contenant le déchet ou les oxydes Cr_2O_3 et CuO avant et après immersion. Enfin les résultats obtenus de la caractérisation des eaux de lixiviation des verres sont récapitulés dans la dernière partie.

IV.1 Caractérisation des matières premières utilisées

Une caractérisation physico-chimique des matières premières utilisées (le sable S_T et le déchet W) lors de notre étude est réalisée. Cette caractérisation comporte la détermination de leurs compositions minéralogiques par DRX et les liaisons et les fonctions chimiques qu'ils comportent.

IV.1.1 Sable de Tébessa

- DRX

Les résultats obtenus par DRX relatif au sable de Tébessa sont représentés par le diffractogramme illustré sur la figure IV.1

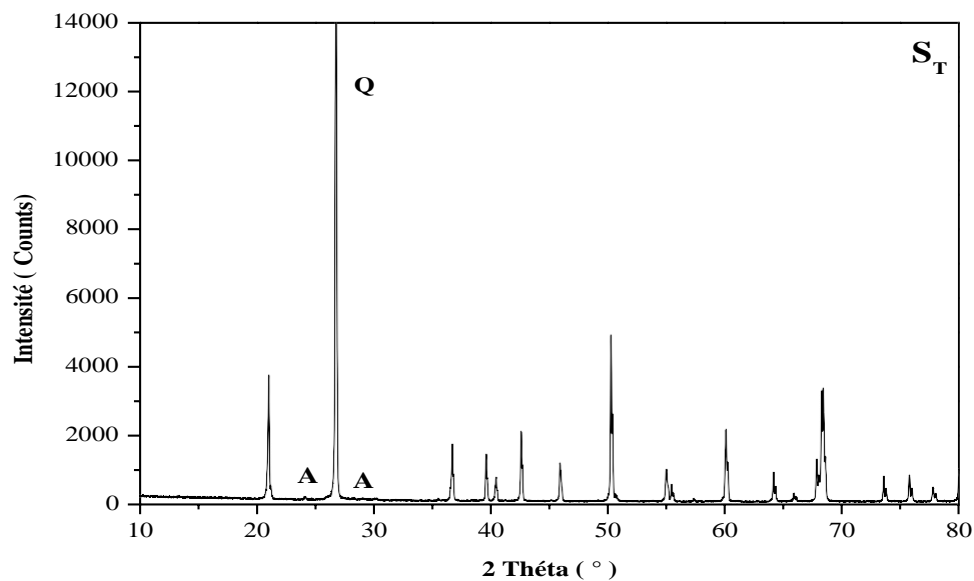


Figure IV 1 : Diffractogramme des rayons X (DRX) du sable de Tébessa S_T (Q : quartz, A : Albite).

D'après les analyses minéralogiques (DRX) présentés par le diffractogramme de la figure IV 1, la présence du quartz comme phase minéralogique majoritaire caractérisé par son pic $2\theta = 27^\circ$ est remarquée. L'albite est aussi présente dans ce sable de Tébessa avec ses raies caractéristiques à 2θ de valeurs 24° et 29.5° [6].

▪ IRTF

Le spectre IRTF du sable de Tébessa obtenu à température ambiante est représenté sur la figure IV.2.

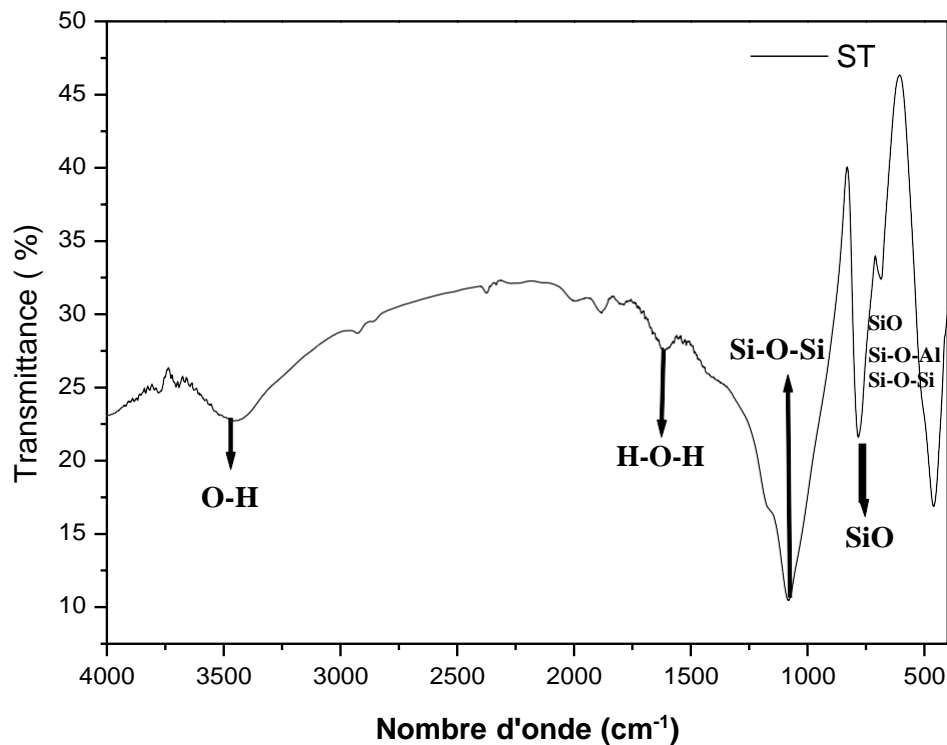


Figure IV 2 : Spectre infrarouge à transformée de Fourier du Sable de Tébessa (S_T).

D'après ce spectre, la caractéristique la plus exprimée est la présence de fortes et faibles bandes dans la région comprise entre 1200 et 400 cm^{-1} , montrant la présence du quartz comme phase majoritaire constituant le sable de Tébessa [40],[6]. A ces bandes s'ajoute une large bande d'absorption observée à 3437 cm^{-1} qui est relative aux vibrations d'élongation O-H de structure, ceci est complémentaire au pic de 1620 cm^{-1} provoqué par les vibrations de déformation H-O-H [41],[6].

Les fréquences des bandes d'absorptions IRTF relatives au sable et leurs attributions vibrationnelles sont regroupées dans le tableau IV.1

Tableau IV.1 : Les bandes IRTF de S_T et leurs attributions vibrationnelles correspondantes.

Attribution vibrationnelle	Bande (Cm^{-1})
O-H de structure	3459
Elongation H-O-H	1613
Elongation Si-O-Si, SiO	1086
Elongation Si-O-Si	1178
Elongation symétrique Si-O	785
Déformation symétrique Si-O de SiO_4	689
Déformation asymétrique Si-O-Al	509
Déformation asymétrique Si-O-Si	464

IV.1.2 Déchet

- **DRX**

Les résultats obtenus par DRX relatifs au déchet industriel W sont représentés par le diffractogramme illustré sur la figure IVI.3.

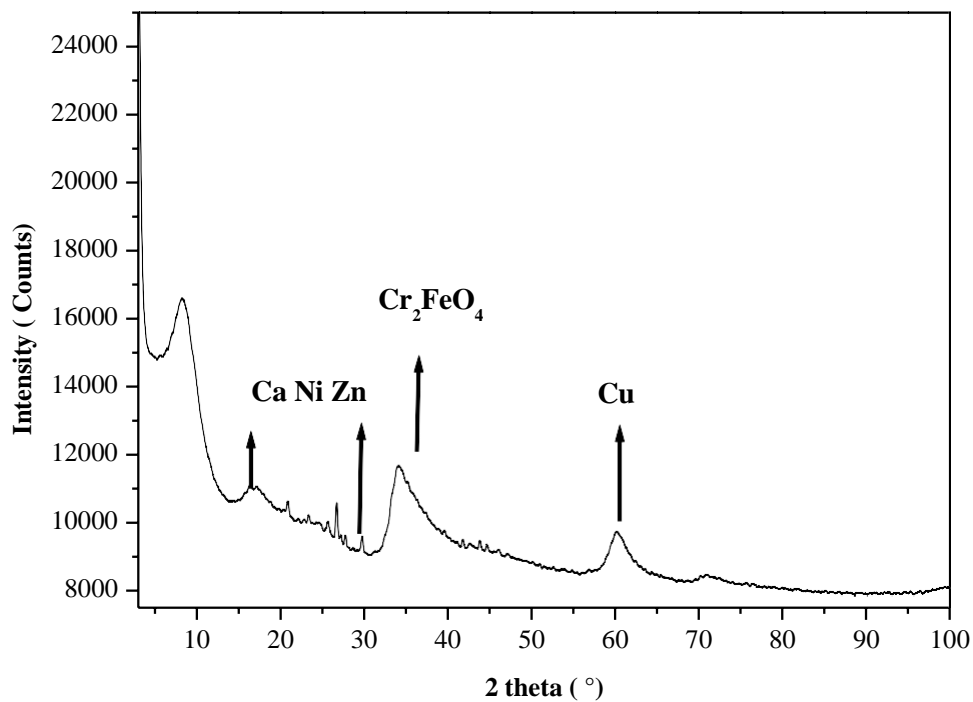


Figure IV 3 : Diffractogramme des rayons X (DRX) du déchet industriel W.

La figure IV 3 représente un diagramme de diffraction selon l'analyse minéralogique (DRX), on note la présence de phases minérales comme la chromite caractérisée par le pic de diffraction $2\theta = 36,92^\circ$. Le calcium nickel zinc est présent à $2\theta = 16^\circ$ et 30° . Le cuivre a été déterminé à $2\theta = 60,10^\circ$ (Tableau IV.2) résume les différentes phases minérales contenues dans les déchets et leurs pics caractéristiques respectifs [4].

Tableau IV. 2 : Les phases minéralogiques identifiées pour le déchet industriel W.

Les phases	Nom de phase	Angle $2\theta^\circ$
Ca Ni Zn	Calcium Nickel Zinc	16 ; 30
Cr₂FeO₄	Chromite	36,82
Cu	Cuivre	60,10

▪ IRTF

Le spectre IRTF du déchet industriel W obtenu à température ambiante est représenté sur la figure IV.4.

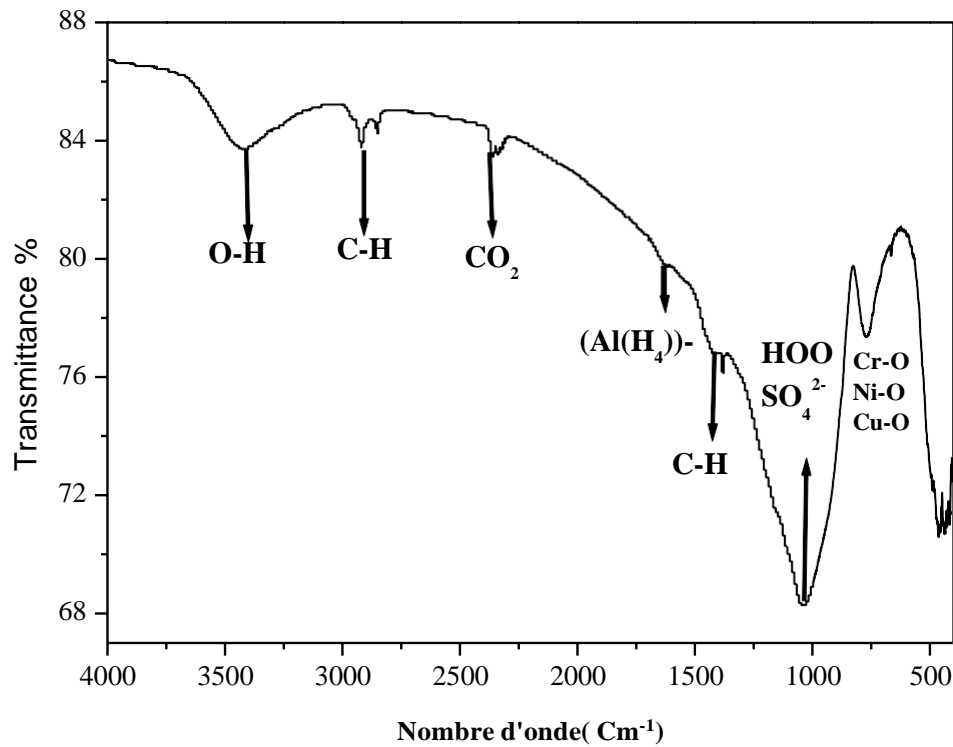


Figure IV 4 : Spectre infrarouge à transformée de Fourier du déchet industriel W.

Les attributions de bande ont été faites sur la base des données relevées de la littérature. A noter que le spectre infrarouge du déchet W présente des bandes vibrationnelles situées autour de 3500, 550 cm^{-1} . Les nombres d'onde des bandes d'absorption IRTF associées aux déchets et leurs propriétés vibrationnelles sont regroupés dans le Tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Les bandes IRTF du déchet industriel et leurs attributions vibrationnelles correspondantes [2].

Attributions vibrationnelles	Bandes (cm^{-1})
Elongations des groupements hydroxydes OH	3500
Elongation des groupements alkyles C-H	3000
Elongation des carbones CO ₂	2200
Hydrates d'alumine (Al(H ₄)) ⁻	1600
Elongation C-H	1300
(SO ₄) ²⁻ ; HOO ; Sulfate ; Matrice	1100-1000
Liaisons Cr-O ; Ni-O ; Cu-O	750-550

IV.2 Caractérisation des verres formés

Les résultats de la caractérisation par la diffraction des rayons X (DRX) et la Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTf) des verres formés avec ajout du déchet W avec différents taux et ceux avec ajout des oxydes de chrome et cuivre ainsi que la matrice vitreuse de base sont détaillés dans les paragraphes qui suivent. Ces caractérisations sont faites pour les verres avant les tests de leur durabilité dans un milieu aqueux.

IV.2.1 Analyse minéralogique par diffraction des rayons X (DRX)

Les résultats obtenus par DRX relatifs au à la matrice de base G sont représentés par le diffractogramme illustré sur la figure IVI.5. D'après ce diffractogramme, l'absence des pics caractéristiques des systèmes cristallins dans la structure du verre est constatée. Par ailleurs, un dôme apparaît sur le diffractogramme, à un angle 2θ variant de 20° à 35°. Ce dôme est un signe typique de la phase amorphe de l'échantillon [6]. Notons que la même allure du diffractogramme est notée pour le matériau G_{W5} et G_{WS5} contenant le taux le plus élevé en déchet : 5% en masse.

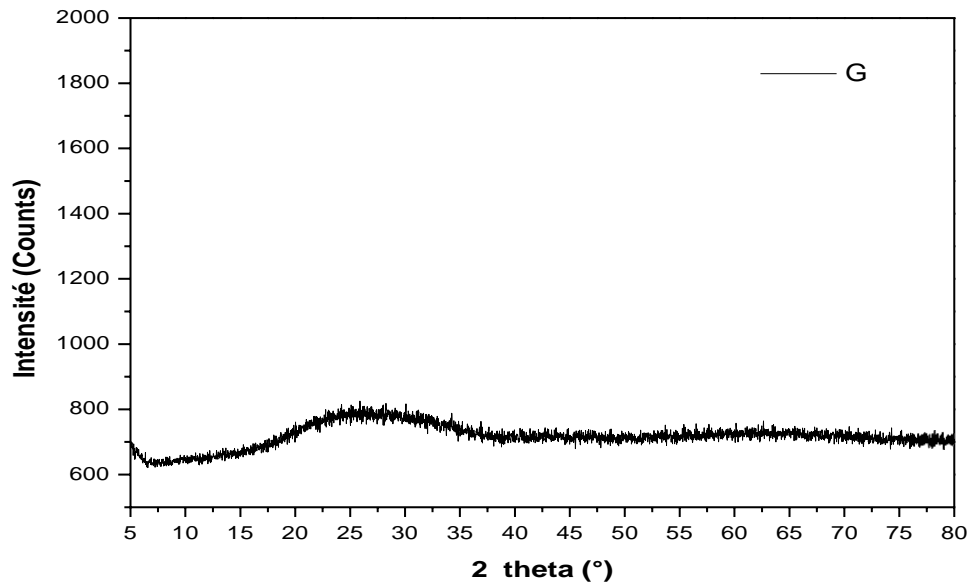


Figure IV 5 : Diffractogramme des rayons X (DRX) du verre de base G_T.

IV.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres IRTF des verres emprisonnant le déchet industriel W à différents taux et les verres formés avec ajout de différents taux de Cr₂O₃ et CuO, obtenus à température ambiante sont représentés sur les figures IV.6 et IV.7.

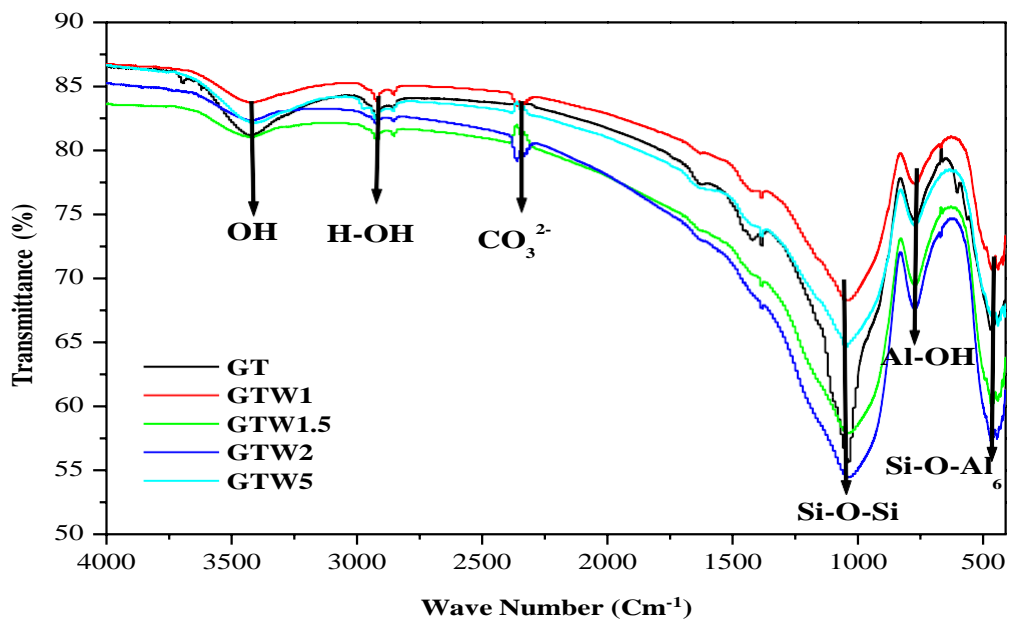


Figure IV. 6 : Spectres infrarouge à transformée de Fourier des verres emprisonnant W.

D'après la figure IV.6, on remarque que les spectres IRTF des verres sont presque identiques. Un élargissement de la bande d'hydroxyle OH a été observé dans le spectre du verre contenant des déchets W par rapport au spectre IRTF de la matrice de verre. On remarque aussi un allongement et réduction de la bande de la liaison Si-O-Si.

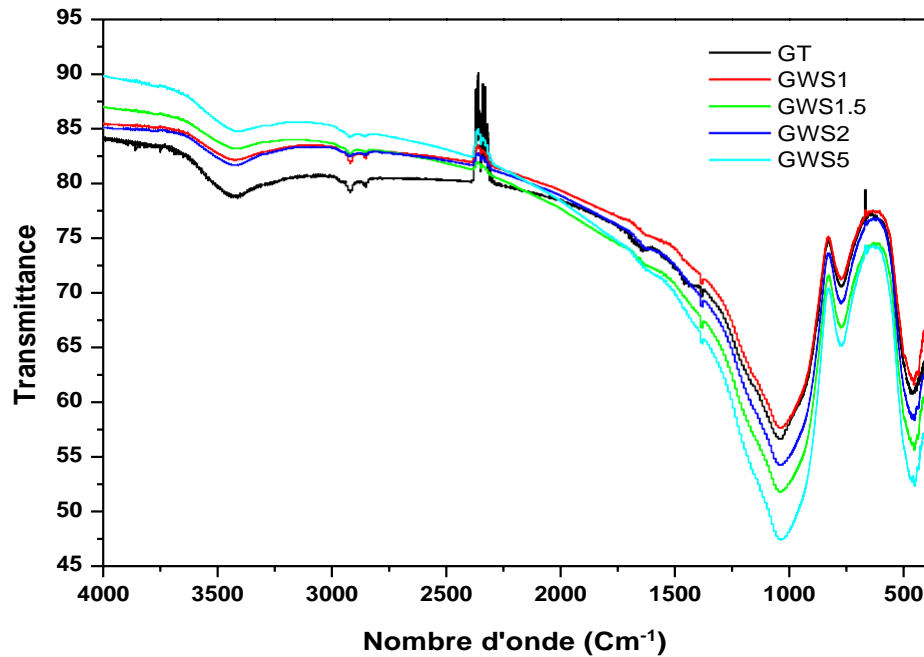


Figure IV.7 : Spectres infrarouge à transformée de Fourier des verres avec ajouts de Cr_2O_3 et CuO .

D'après la figure IV.7 on remarque que les bandes s'aplatissent au fur et à mesure de l'ajout (liaisons -OH). Par contre, les liaisons Si-O-Si et AL-OH deviennent plus fortes dans les verres $G_{\text{TWS}1,5}$; $G_{\text{TWS}2}$ et $G_{\text{TWS}5}$.

En comparant les deux figures, on remarque que les spectres IRTF des verres emprisonnant le déchet industriel W ainsi les spectres des verres formés avec l'ajout de Cr_2O_3 et CuO ont presque la même allure à l'exception de la bande relative à la liaison Si-O-Si qui deviennent plus étroite dans les spectres relatifs aux verres avec ajout des oxydes en comparaison avec ceux relatifs aux verres immobilisant le déchet w.

Les attributions des bandes sont faites à partir des données de la littérature. Elles sont regroupées dans (le tableau IV.4).

Tableau IV.4 : Les bandes IRTF des verres formés et leurs attributions vibrationnelles correspondantes.

Attributions vibrationnelles	Bandes (cm ⁻¹)
Elongation des groupements hydroxyle OH	3457
Elongation H-OH	1571
Elongation des carbonates CO₃²⁻	1375
Elongation Si-O-Si	1041
Liaison AL-OH	779
Translation des liaisons Si-O-Al₂	464

IV.3 Caractérisation des eaux d'immersion durant l'essai de la durabilité chimique

Les milieux aqueux utilisés durant l'étude de la durabilité chimique des verres emprisonnant le déchet et avec ajout des oxydes de chrome et cuivre sont caractérisés A fin de déceler le moindre élément relargués éventuellement le Cr⁶⁺.

IV.3.1 Suivi des caractéristiques physiques des eaux d'immersion (pH et conductivité)

- **pH**

Les valeurs du pH des eaux d'immersion ; des verres G_T, G_{w1}, G_{w1.5}, G_{w2}, G_{w5}, G_{ws1}, G_{ws1.5}, G_{ws2} et G_{ws5} ; prélevées sont résumées dans le tableau ci-dessous. Ces résultats sont tracés sous forme d'histogrammes présentés dans les Figure IV.8 et IV.9

Tableau IV.5 : pH des eaux d'immersion des verres étudiés.

0jr	G_T	G_{TW1}	G_{TW1.5}	G_{TW2}	G_{TW5}	G_{TWS1}	G_{TWS1.5}	G_{TWS2}	G_{TWS5}
T (°C)	23	23	23	23	23	23	23	23	23
Ph	6.61	6.61	6.61	6.61	6.61	6.61	6.61	6.61	6.61
2jr	G_T	G_{TW1}	G_{TW1.5}	G_{TW2}	G_{TW5}	G_{TWS1}	G_{TWS1.5}	G_{TWS2}	G_{TWS5}
T (°C)	23	23	23	23	23	23	23	23	23
pH	7.50	7.22	7.43	7.47	7.54	6.58	7.34	7.45	7.54
5jr	G_T	G_{TW1}	G_{TW1.5}	G_{TW2}	G_{TW5}	G_{TWS1}	G_{TWS1.5}	G_{TWS2}	G_{TWS5}
T (°C)	24	24	24	24	24	24.4	24.2	24.3	24.2
pH	7.08	7.20	7.22	7.23	7.24	7.15	7.64	7.68	7.77
10jr	G_T	G_{TW1}	G_{TW1.5}	G_{TW2}	G_{TW5}	G_{TWS1}	G_{TWS1.5}	G_{TWS2}	G_{TWS5}
T (°C)	23	23	23	23	23	23	23	23	23
pH	7.34	7.67	7.42	7.34	7.45	7.46	7.55	7.62	7.69

15jr	G _T	G _{TW1}	G _{TW1.5}	G _{TW2}	G _{TW5}	G _{TWS1}	G _{TWS1.5}	G _{TWS2}	G _{TWS5}
T (°C)	23	23	23	23	23	23	23	23	23
pH	7.22	7.70	7.66	7.68	7.67	7.70	7.58	7.70	7.78
20jr	G _T	G _{TW1}	G _{TW1.5}	G _{TW2}	G _{TW5}	G _{TWS1}	G _{TWS1.5}	G _{TWS2}	G _{TWS5}
T (°C)	23	23	23	23	23	23	23	23	23
pH	7.34	7.47	7.54	7.48	7.40	7.40	7.37	7.35	7.42
25jr	G _T	G _{TW1}	G _{TW1.5}	G _{TW2}	G _{TW5}	G _{TWS1}	G _{TWS1.5}	G _{TWS2}	G _{TWS5}
T (°C)	23	23	23	23	23	23	23	23	23
pH	7.55	7.56	7.58	7.56	7.51	7.56	7.56	7.53	7.61
30jr	G _T	G _{TW1}	G _{TW1.5}	G _{TW2}	G _{TW5}	G _{TWS1}	G _{TWS1.5}	G _{TWS2}	G _{TWS5}
T (°C)	23	23	23	23	23	23	23	23	23
pH	7.72	7.49	7.38	7.15	7.24	7.03	6.97	6.90	7.07
37jr	G _T	G _{TW1}	G _{TW1.5}	G _{TW2}	G _{TW5}	G _{TWS1}	G _{TWS1.5}	G _{TWS2}	G _{TWS5}
T (°C)	23	23	23	23	23	23	23	23	23
pH	7.80	8.10	8.01	7.90	7.77	7.89	8.00	7.93	7.90

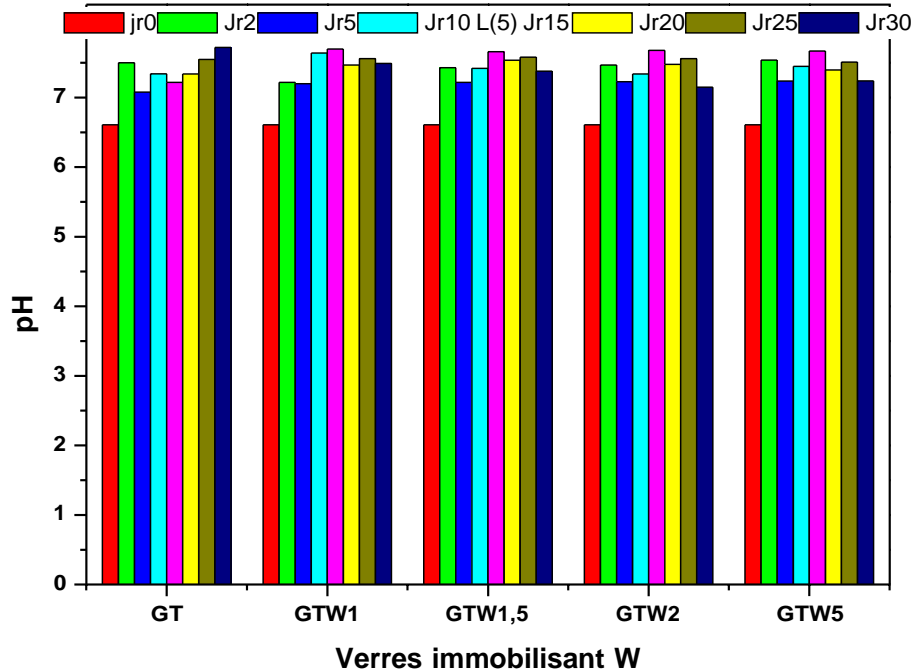


Figure IV.8 : pH des verres immobilisant W

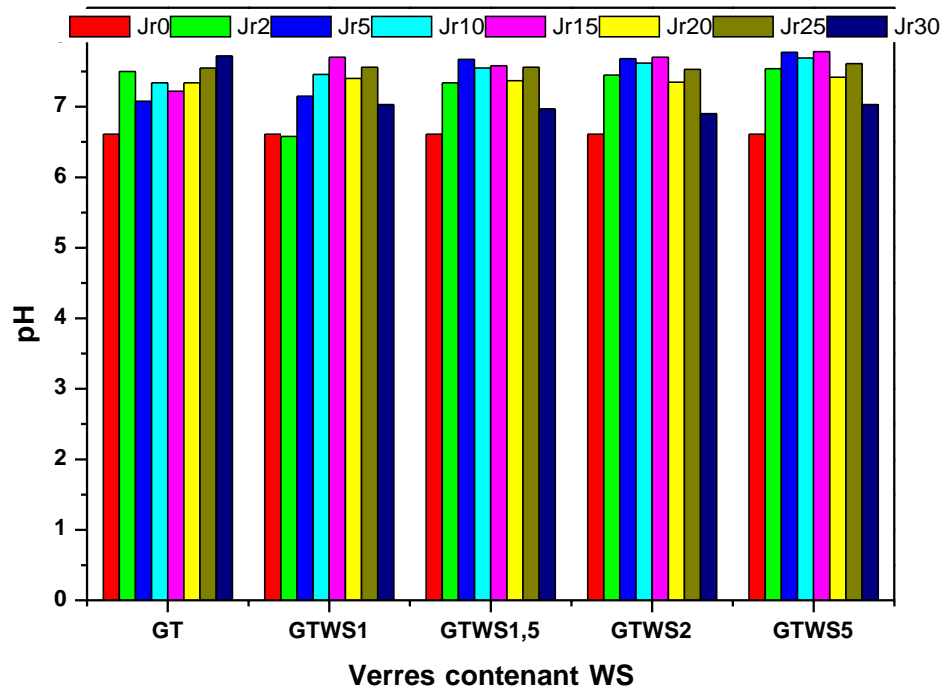


Figure IV.9 : pH des verres contenant WS.

D'après les figures IV.8 et IV.9, on remarque qu'en général, les valeurs du pH augmentent puis elles tendent à se stabiliser pour tout les types de verre étudiés.

A titre d'exemple l'eau d'immersion relative à la matrice vitreuse de base G_T enregistre une augmentation des valeurs de son pH à l'exception du 5^{ème} et 15^{ème} jours d'immersion ou une diminution de cette valeur est constatée.

Le même phénomène est observé pour les verres immobilisant le déchet et ceux formés avec ajout des oxydes du chrome et cuivre, autrement dit le pH enregistre une augmentation puis une diminution au bout de quelques jours puis une augmentation. Cet écart dans les valeurs peut être expliqué par les conditions d'évolution défavorables (l'incertitude de matériels utilisé et l'erreur expérimentale).

Les valeurs de pH qui augmentent signifient que les verres ont relâché des ions alcalins comme le Na^+ . Les ions Na^+ en contact avec l'eau forme le $NaOH$ donc le milieu devient basique. Par contre, les diminutions des valeurs du pH, elles sont expliquées par l'absorption du CO_2 présent dans l'air.

▪ **Conductivité**

Les valeurs des conductivités des eaux d’immersion des verres $G_T, G_{w1}, G_{w1.5}, G_{w2}, G_{w5}, G_{ws1}, G_{ws1.5}, G_{ws2}$ et G_{ws5} mesurées sont résumées dans le tableau IV.6). Elles sont aussi représentées sous forme d’histogrammes illustrés dans les figures IV.9 et IV.10.

Tableau IV.6 : Valeurs des conductivités des eaux d’immersion des verres formés.

0jr	G_T	G_{TW1}	$G_{TW1.5}$	G_{TW2}	G_{TW5}	G_{TWS1}	$G_{TWS1.5}$	G_{TWS2}	G_{TWS5}
T (°C)	24	24	24	24	24	24	24	24	24
Conductivité (µs/cm)	63	63	63	63	63	63	63	63	63
2jr	G_T	G_{TW1}	$G_{TW1.5}$	G_{TW2}	G_{TW5}	G_{TWS1}	$G_{TWS1.5}$	G_{TWS2}	G_{TWS5}
T (°C)	22.8	22.8	23	23	23.1	22.8	22.9	23	23
Conductivité (µs/cm)	44	57.4	60	62.2	68.1	60.8	66.8	68.8	75.2
5jr	G_T	G_{TW1}	$G_{TW1.5}$	G_{TW2}	G_{TW5}	G_{TWS1}	$G_{TWS1.5}$	G_{TWS2}	G_{TWS5}
T (°C)	24.9	24.7	24.1	24.2	24.1	22.8	22.9	23	23
Conductivité (µs/cm)	58.4	63.7	64.4	67	72.5	60.8	66.8	68.8	75.2
10jr	G_T	G_{TW1}	$G_{TW1.5}$	G_{TW2}	G_{TW5}	G_{TWS1}	$G_{TWS1.5}$	G_{TWS2}	G_{TWS5}
T (°C)	25.5	25.5	26	26.1	26.1	26.2	26	25.9	26.3
Conductivité (µs/cm)	68.4	68.4	69.2	69.4	76.6	67.4	71.4	72.9	78.6
15jr	G_T	G_{TW1}	$G_{TW1.5}$	G_{TW2}	G_{TW5}	G_{TWS1}	$G_{TWS1.5}$	G_{TWS2}	G_{TWS5}
T (°C)	29	29	29	29	29	29	29	29	29
Conductivité (µs/cm)	36.3	50.4	52.1	62.2	67.3	68.3	77.4	72.2	78.2
20jr	G_T	G_{TW1}	$G_{TW1.5}$	G_{TW2}	G_{TW5}	G_{TWS1}	$G_{TWS1.5}$	G_{TWS2}	G_{TWS5}
T (°C)	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	23.7	23.7	23.7	23.7
Conductivité (µs/cm)	64.5	68.8	66.3	69.3	72.3	67	71.8	70.8	77.3
25jr	G_T	G_{TW1}	$G_{TW1.5}$	G_{TW2}	G_{TW5}	G_{TWS1}	$G_{TWS1.5}$	G_{TWS2}	G_{TWS5}
T (°C)	27	27	27	27	27	27	27	27	27

Conductivité ($\mu\text{s/cm}$)	65.3	70.1	67.5	70.5	72.8	67.1	74	73.5	76.1
30jr	G_T	G_{TW1}	G_{TW1.5}	G_{TW2}	G_{TW5}	G_{TWS1}	G_{TWS1.5}	G_{TWS2}	G_{TWS5}
T (°C)	27	27	27	27	27	27	27	27	27
Conductivité ($\mu\text{s/cm}$)	66.3	71.4	67.5	68.3	75.2	70.4	79.3	75.2	80.1
37jr	G_T	G_{TW1}	G_{TW1.5}	G_{TW2}	G_{TW5}	G_{TWS1}	G_{TWS1.5}	G_{TWS2}	G_{TWS5}
T (°C)	28.7	28.3	28.3	28.3	28.3	28	28	28	28
Conductivité ($\mu\text{s/cm}$)	81.1	74.2	65.3	65.6	109.3	67.6	74.2	71.2	79.1

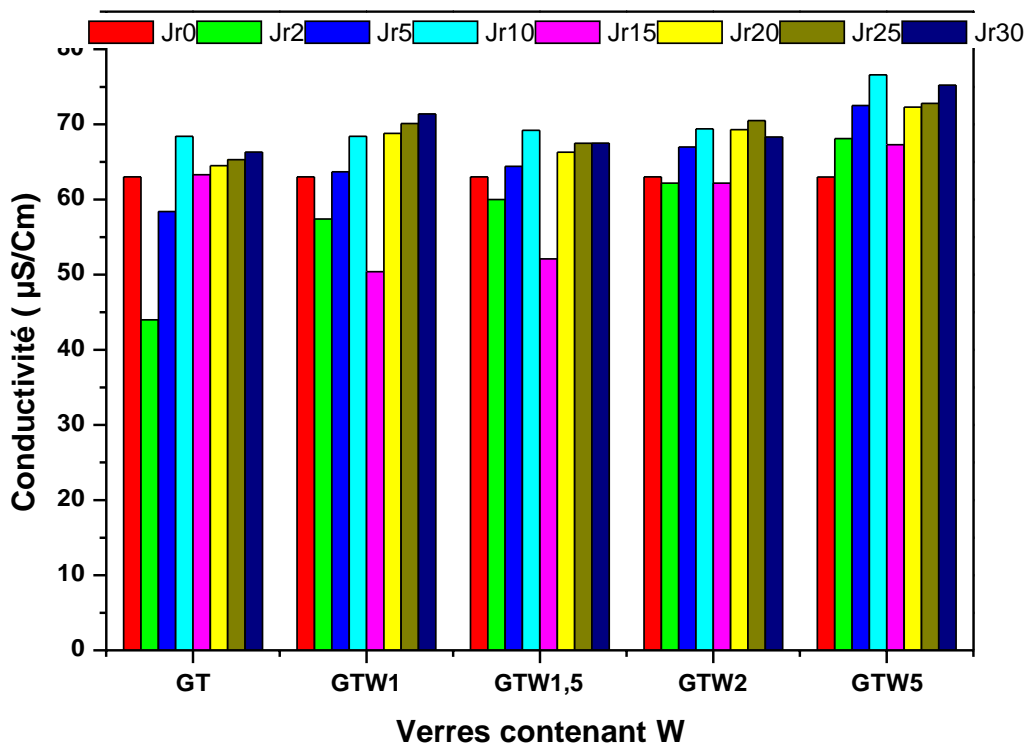


Figure IV.10 : Histogrammes de la conductivité des solutions d’immersion des verres contenant W.

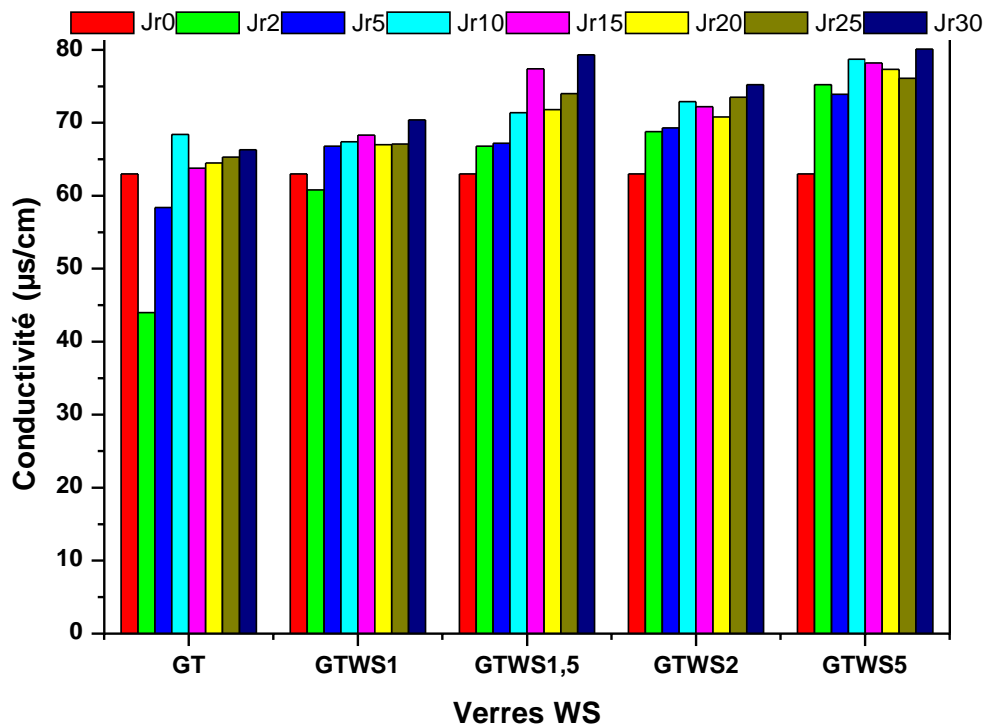


Figure IV.11 : Histogrammes de la conductivité des solutions d'immersion des verres contenant WS.

D'après les figures IV.9 et IV.10, on constate que les valeurs de la conductivité des eaux d'immersion de tout les verres formés ont diminué le 2^{ème} jour d'immersion. Puis une augmentation de ces valeurs après 5 et 10 jours d'immersion est notée. Une deuxième diminution de ces valeurs est constatée au bout de 15 jours d'immersion puis enfin une augmentation est remarquée au 20^{ème} jour. Une augmentation qui continue jusqu'au dernier jour d'étude (37^{ème} jour). Notons aussi qu'au delà de 20 jours une stabilisation des valeurs est observée.

On voit que les verres contenant (Ws) suivent le même comportement que les verres immobilisant(W), Une exception est noté pour les deux verres V_{w5} et V_{ws5} ou leur conductivité a augmenté tout au long des 37 jours d'immersion sauf au 15^{ème} jour ou une petite diminution est remarquée.

En se référant à la définition de la conductivité, la diminution de cette dernière peut être expliquée par le manque des ions métalliques à l'intérieur de nos solutions il n'y a pas un échange électronique.

D'après les résultats obtenus les valeurs du pH concordent avec celles de la conductivité. L'augmentation du pH est accompagnée par la diminution de la conductivité.

IV.3.2 Dosage du Cr^{6+} par Spectroscopie UV-Visible - IRa

a- Courbe d'étalonnage

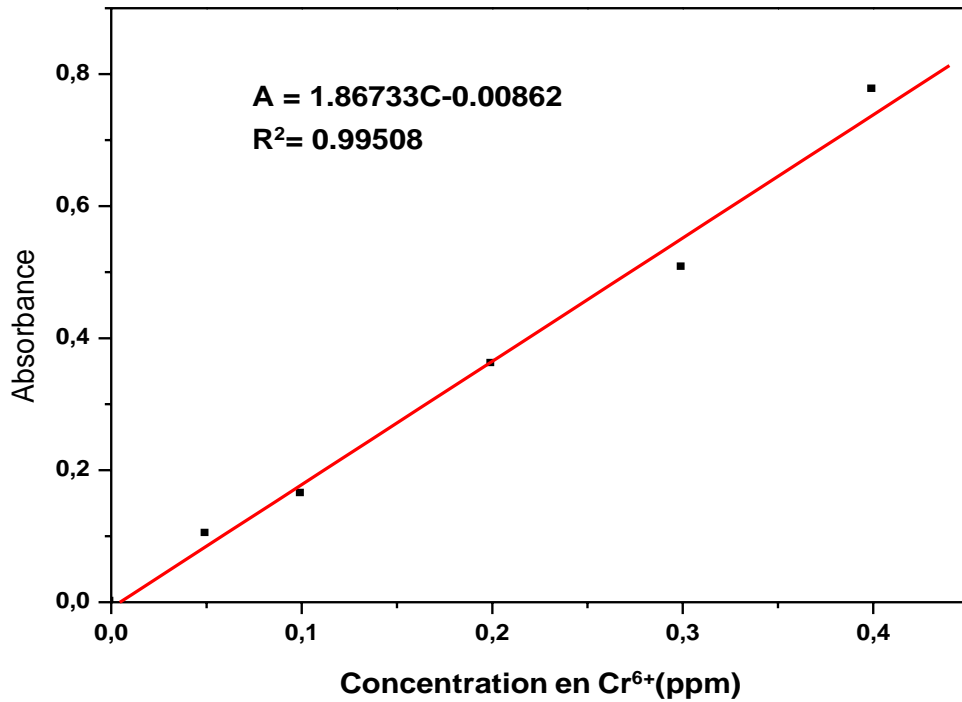


Figure IV.12 : Courbe d'étalonnage du dosage du Cr^{6+}

Le graphique de la figure IV.12 représentant l'absorbance en fonction de la concentration, appelé droite (ou courbe) d'étalonnage. Elle permet de déterminer la concentration d'une solution à partir de la mesure de l'absorbance des solutions de concentrations connues.

b- Détermination de la concentration du Cr^{6+}

La figure IV.13 montre une série de résultats relatifs au le dosage du Cr^{6+} par spectroscopie UV-Visible. Les concentrations représentées par ces histogrammes sont obtenu par le biais de l'équation de la courbe d'étalonnage présentée dans la figure IV.12.

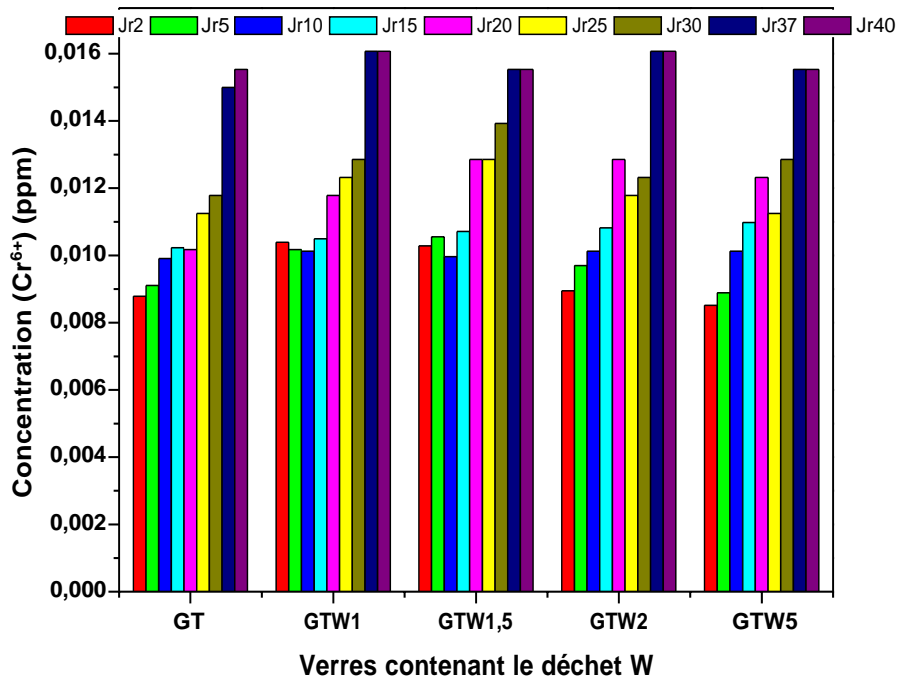


Figure IV.13 : Concentration du Cr⁶⁺ des eaux d’immersion des verres contenant W

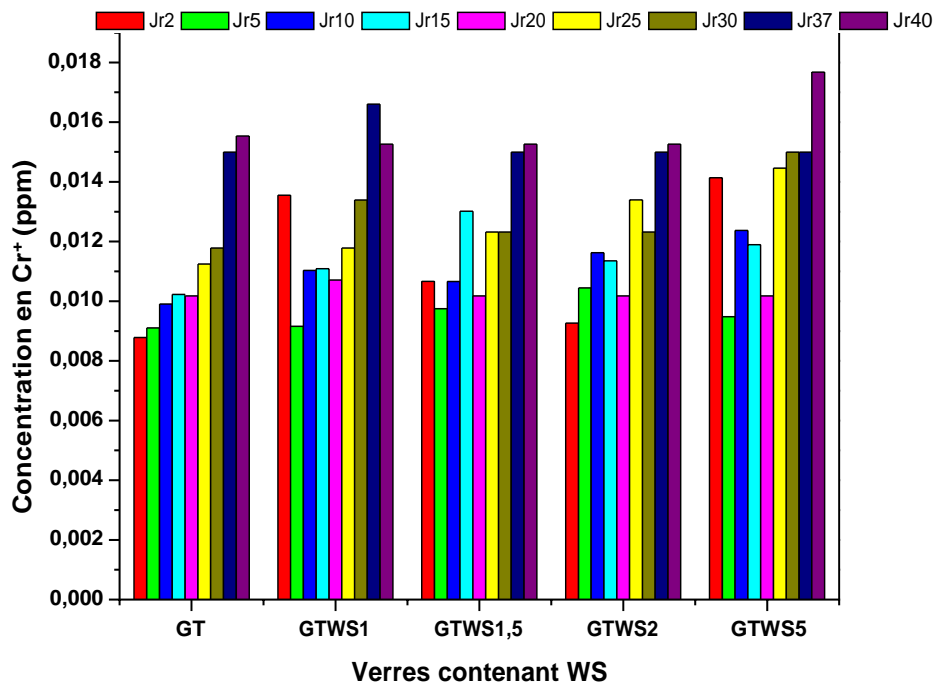


Figure IV.14 : Concentration du Cr⁶⁺ des eaux d’immersion des verres contenant WS

A partir de cette figure (Figure IV.13), on remarque qu'il ya libération du Cr^{6+} par les verres emprisonnant le déchet dans les milieux aqueux. Les concentrations du Cr^{6+} libéré varient entre 0.08 à 0.018 ppm par conséquent elles sont largement faibles en comparaison avec la teneur limite tolérée dans les effluents liquides à savoir 0.10 ppm [28].

Le relargage du Cr^{6+} diffère d'un verre à un autre (selon la quantité du déchet immobilisée). Par exemple pour les verres G_T et G_{TW1} , la quantité libérée augmente au cours des 40 jours d'immersion. Par contre, dans le cas du matériau $G_{TW1,5}$ une légère diminution au 5^{ème} jour est notée. Pour les verres G_{TW2} et le G_{TW5} , l'abaissement est noté au 25^{ème} jour d'étude.

Pour les verres formés avec ajout des oxydes de chrome et cuivre (a titre comparatif), illustrés en figure IV.14, le relargage du Cr^{6+} suit presque le même rythme que celui les verres immobilisant le déchet W. Autrement dit, une augmentation dans les 40 jours puis une diminution pour une ré-augmentation encore une fois sont constatés.

A titre d'exemples, les eaux d'immersion relatives aux matériaux G_{TWS1} , $G_{TWS1,5}$ et G_{TWS5} présentent une augmentation puis une diminution au 5^{ème} jours suivie d'une augmentation au 10^{ème} et 15^{ème} jour puis une re-diminution au 20^{ème} jour et au final une augmentation jusqu'au 40^{ème} jour.

IV.4 Conclusion

Le tracé et la discussion des résultats illustrés dans ce chapitre nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- Le déchet W renferme des phases minéralogiques telles que la chromite, le Calcium Nickel Zinc et le cuivre qui comportent des métaux lourds nocifs pour l'environnement (DRX et IRTF).
- Les verres formés étudiés (G_T , G_{TW1} , $G_{TW1,5}$, G_{TW2} , G_{TW5} , G_{TWS1} , $G_{TWS1,5}$, G_{TWS2} et G_{TWS5}) présentent une structure amorphe d'après la DRX. La présence des bandes vibrantes de liaisons siliceuse, des bandes de vibration relatives à l'eau physisorbée et des carbonates d'après la spectroscopie IRTF.
- Les deux séries de verres formés avec déchet ou avec ajout présentent le même comportement vis a vis de la durabilité chimique dans un milieu aqueux.
- Les deux eaux d'immersions relatives aux deux séries de verres présentent le même comportement des caractéristiques physico-chimiques pH et conductivité.

▪ La présence du chrome IV relargué par les verres emprisonnant le déchet et dopés aux oxydes de Cr_2O_3 et CuO est révélée. Toutefois, les quantités détectées sont en dessous du seuil toléré dans les effluents liquides (0.1 ppm).

▪ Le déchet W renferme des phases minéralogiques telles que la chromite, le Calcium Nickel Zinc et le cuivre qui comportent des métaux lourds nocifs pour l'environnement (DRX et IRTF).

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était l'application d'un matériau verre silico-sodocalcique élaboré à base d'un sable local (sable de Tébessa) comme matrice vitreuse pour l'immobilisation d'un déchet argileux généré par la compagnie BCR d'Ain El Kebira, Setif en Algérie. Une étude comparative de la durabilité chimique ; dans un milieu aqueux ; des verres renferment le déchet industriel avec plusieurs taux et des verres contenant les mêmes pourcentages en oxyde de chrome et de cuivre a été réalisée. Les risques environnementaux liés à l'incorporation du déchet et aux ajouts des oxydes de Cr_2O_3 et CuO ont été évalués par dosage UV-Visible de l'éventuel Cr^{6+} relargués.

Les résultats de ce travail ont permis de tirer les conclusions citées au dessous. Elles constituent les premiers éléments de réponse aux objectifs visés.

- 1- L'étude bibliographique nous a permis de comprendre l'impact des déchets dans notre cycle de vie, et l'étude de processus d'élaboration des verres sodo-calciques ainsi leurs propriétés. Elle a mis en exergue le rôle important de l'emprisonnement des déchets dans des matrices vitreuses dans la politique de gestion des déchets.
- 2- D'après la caractérisation par la diffraction des rayons X (DRX) et la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) du déchet, ce dernier renferme des phases minéralogiques telles que la chromite, le Calcium Nickel Zinc et le cuivre qui comportent des métaux lourds nocifs pour l'environnement.
- 3- Selon la caractérisation des verres formés étudiés (G_T , G_{TW1} , $G_{TW1.5}$, G_{TW2} , G_{TW5} , G_{TWS1} , $G_{TWS1.5}$, G_{TWS2} et G_{TWS5}) par la diffraction des rayons X (DRX), la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), les verres formés présentent une structure amorphe d'après la DRX. La présence des bandes vibrantes de liaisons siliceuse, des bandes de vibration relatives à l'eau physisorbée et des carbonates d'après la spectroscopie IRTF est constatée.
- 4- D'après l'étude comparative de la durabilité chimique dans un milieu aqueux des verres élaborés, les deux séries de verres avec déchet ou avec ajout présentent le même comportement.

Conclusion générale

- 5- Selon la caractérisation des milieux d'étude, les deux eaux d'immersions relatives aux deux séries de verres présentent le même comportement des caractéristiques physico-chimiques pH et conductivité.
- 6- D'après, le dosage par la spectroscopie UV-Visible des eaux d'immersion, la présence du chrome IV relargués par les verres emprisonnant le déchet et dopés aux oxydes de Cr_2O_3 et CuO est révélée. Toute fois, les quantités détectées sont en dessous du seuil toléré dans les effluents liquides (0.1 ppm).

Perspectives

En perspective, nous pensons continuer ce travail dans le relargage des métaux lourds stabilisés dans des matrices de verre dans des milieux agressifs tel que le HCl , H_2SO_4 , NaOH et Na_2SO_3 . En outre la modélisation de ces phénomènes de relargage est une étude très recommandée dans ce domaine.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1]. J. Barton and C. Guillemet, Le Verre science et technologie, Edition Diffusion Presse Sciences, 2005.
- [2] H.Benmouhoub, L.Hamouma, "Caractérisation et durabilité des verres renfermant des déchets industriels", Université de Bejaïa, 2019/2020.
- [3] k. Amina, "étude de l'effet de HF sur l'état de surface d'un verre érode par sablage", mémoire de magister université de Ferhat Abbas-Sétif, 2010.
- [4] Souad Kherbache, NedjimaBouzidi, Salima Chebbi, Siham Aissou, Karim Moussaceb, and Abdelkader Tahakourt, "Effect of Hydroxide Sludge Waste on Mechanical Properties of Masonry Bricks", Springer Nature Switzerland AG 2021. M. Ksibi et al. (eds.), Recent Advances in Environmental Science from the Euro-Mediterranean and Surrounding Regions (2nd Edition), Environmental Science and Engineering, https://doi.org/10.1007/978-3-030-51210-1_49
- [5] Ksouri dalila, " Corrélation des propriétés rhéologiques des sables quartzeux en vue de leurs utilisations dans la fabrication des verres", Mémoire de magister, Université de Bejaia, 2012.
- [6] Siham Aissou "Influence des impuretés des sables siliceux sur les propriétés des verres", Thèse de doctorat, Université A. Mira –Bejaia (Algérie), 2021.
- [7] Grynberg J.," Mécanismes physiques et chimiques mis en jeu lors de la fusion du mélange $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ ", Thèse de doctorat Physique Classique, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, France, (2012).
- [8] Pajean G., " L'élaboration du verre ", Verre 13-5 (2007)14-17
- [9] Chorfa A., " Etude de la fissuration du verre par l'indentation instrumentée", thèse de doctorat, université Ferhat Abbas-Sétif UFAS (Algérie), 2010.
- [10] Rim Faraj, "Elaboration de verres sodocalciques dopés avec des nanoparticules métalliques et semi-conductrices", Thèse de doctorat de l'université de Lyon, 2019.
- [11] Zarzycki J., "Les verres et l'état vitreux ", Edition Masson, (1982).
- [12] Safi Brahim, "Procèdes et mise en forme des matériaux : Le verre", université de Boumerdes, 2016.
- [13] Houdaer J.P, " La coloration des verres ", Verre 11,4 (2005) 4-16
- [14]Vogel W, "Structure and properties of colored glasses", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (1994).

- [15] Calas G., Galois L., Cormier L., "La couleur des verres : le Role des éléments de transition", Verre 12-1 (2006) 5-11
- [16] N.BOUZIDI, "influence des impuretésdes kaolins sur les propriétés des produits de cuisson", Thèse, Université Bejaia 2012.
- [17] Valerie Leboeuf, "Caractérisation cinétique et structurale de verres sodo-silicatés soumis à un échange ionique au potassium", Thèse, Université d'Orléans, 2015.
- [18] Majda HAMZAOUI, "Verres d'oxydes lourds a base de Sb2O3, exploration, caractérisation physico-chimiques et application a l'amplification optique", Thèse, Université Mohamed Khider – Biskra, 2013.
- [19] Arnaud QUINTAS, "Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare», Thèse, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 2007.
- [20] Jean-Thomas Fonné, "Diffusion et séparation de phases dans des couches minces de silicates", Thèse, Université Pierre et Marie Curie, 2017.
- [21] Olivier Boiral, "Ecologie industrielle et valorisation des déchets", Thèse, université Laval 2006.
- [22]Sidi OuldAloueimine, "Méthodologie de caractérisation des déchets managers à Nouakchot (Mauritanie) : Contribution à la gestion des déchets et outils d'aide à la décision", Thèse, université de Limoges, 2006.
- [23] A. BELAID, "Etude de la gestion et de la valorisation par compostage des déchets organiques gènèrent par le restaurant", Universitaire aicha oum el mouminine (willaya de Constantine), 2011-2012.
- [24]DR, M. BENABID, "Protection l'environnement gestion des déchets solides", Université de Batna, 2014/2015.
- [25] BAZIZ Y, "Impact des déchets solides de la zone industrielle de la willaya de Bejaïa sur l'environnement", Mémoire fin de cycle En vue d'obtention du diplôme de Master en Sciences Naturelles de l'Environnement, Université de Bejaïa, 2013.
- [26] Melhyas KPLE, "Etude des voies de valorisation des dechets menagers au benin cas de la ville d'Abomey-Calavi", Thèse, Universite d'ABOMEY-CALAVI,2015.
- [27]Florent Guillemain, La gestion et le traitement des déchets, CHU de Dijon, Le18/05/2018.
- [28] I N E R I S - Données technico -économiques sur les substances chimiques en France, Environnement industrie, Chrome, Aout 2013.

- [29]Ministre des Approvisionnements et Services Canada, catalogue, Loi canadienne sur la protection de l'environnement, Le chrome et ses composés, 1994
- [30] I N E R I S - Données technico -économiques sur les substances chimiques en France, Environnement industrie, Cuivre, Aout 2013.
- [31] Mme Chunyan HOU, "Le droit des déchets : Étude comparatiste France - Chine ", Thèse, Université PARIS-SACLAY, 2016.
- [32] Rapport de synthèse, "Traitement et conditionnement des déchets radioactifs", 2018.
- [33] BONFILS J, "Effets d'irradiations sur la structure de verres borosilicatés Comportement à long terme des matrices vitreuses de stockage des déchets nucléaires", mémoire de doctorat, l'université Claude Bernard - Lyon 1,7 août 2006.
- [34] A.Jouan, "Vitrification des déchets radioactifs application à d'autres types de déchets", Rapport de stage. 1993.
- [35]Isabelle Bardez, "Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue", Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie – Paris VI.
- [36] Sophie Achigar, "Vitrification de déchets nucléaires de démantèlement riches en Mo, P et Zr. Etude structurale et microstructurale de leur incorporation dans un verre aluminoborosilicaté", Thèse Doctorat, Université Paris PSL.
- [37]SERNA F, Lagneau J, Carpentier J M., "La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques ", chimie nouvelle 116 - octobre (2014).
- [38]Trifi. I., M., "Etude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée", Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2012. Français. NNT : 2012PEST1149.
- [39] Rodier. J., "Analyse de l'eau", 8ème édition, Edition Dunod, Paris, (1997).
- [40] Nayak P.S., Singh B.K., "Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR", Bulletin of Materials Science, 30(2007), 235-238
- [41] Anbalagan G., Prabakaran A.R., Gunasekaran. S, "Spectroscopic characterization of Indian Standard sand", Journal of applied spectroscopy, 77(2010), 96-103

Résumé

Ce travail est une étude comparative de la durabilité chimique dans un milieu aqueux des verres silico-sodo-calciques emprisonnant différents taux de résidu riche en oxydes de chrome et cuivre généré par la compagnie BCR et des verres silico-sodo-calciques dopés par les oxydes Cr_2O_3 et CuO . La caractérisation du déchet W, du sable de Tébéssa S_T et des verres formés par DRX et IRTF a été réalisée. Aussi des essais de durabilité chimique des deux types de verres ont été réalisés. Un suivi du pH et de la conductivité des eaux d'immersion et un dosage du Cr^{6+} relargué par spectroscopie UV-Visible sont faits. La caractérisation physico-chimique du déchet W séché a révélé que cette boue est principalement composée de métaux lourds, tels que Cr, Cu et Fe. Le dosage du Cr^6 a révélé la présence de faibles quantités dans les eaux d'immersion des verres qui sont en dessous du seuil toléré dans les effluents liquides.

Mots clés: Verre, Déchet, Caractérisation, Durabilité.

Abstract

This work is a comparative study of the chemical durability in an aqueous medium of soda-lime-silica glasses trapping different rates of residue rich in chromium and copper oxides generated by the BCR Company and soda-lime-silica glasses doped by Cr_2O_3 and CuO oxides. The characterization of the waste W, the sand of Tebéssa S_T and the glasses formed by DRX and IRTF was carried out. Also tests of chemical durability of the two types of glasses were carried out. A follow-up of the pH and conductivity of the immersion waters and a dosage of the Cr^{6+} released by UV-Visible spectroscopy were made. The physico-chemical characterization of the dried W waste revealed that this sludge is mainly composed of heavy metals, such as Cr, Cu and Fe. The determination of Cr^{6+} revealed the presence of low quantities in the glasses water immersion which are below the threshold tolerated in the liquid effluents.

Key words: Glass, Waste, Characterization, Sustainability.