



Université Abderrahmane Mira de Bejaia

Faculté de Technologie

Département des Mines et Géologie

Memoire de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du Diplôme de Master en Mines

Option : Valorisation des Ressources Minérales

Présenté par

M^{elle} ALI AHMEDI Fahima

M^{elle} GOUCEF Saliha

Thème

Caractérisation des boues industrielles cas de l'ENIEM en vu de leur valorisation en stabilisation par un liant hydraulique.

Soutenu le 03/ 07 /2017 devant le jury composé de:

Présidente : Mme MALEK.N

M C B. U.A.M.B

Promoteur: Mr MOUSSACEB.K

Pr. U.A.M.B

Examineur: Mr AKDIM.A

M C A. U.A.M.B

Année Universitaire: 2016-2017

Remerciements

Premièrement nous remercions Allah le tout puissant qui nous a donné la force et le courage, la volonté, l'amour du savoir et surtout la patience pour mener à bien ce modeste travail.

C'est pour nous autant de plaisir qu'un devoir d'exprimer notre gratitude et notre reconnaissance à M^r MOUSSACEB qui nous a orienté afin d'avoir le fruit de ce travail ;

Ainsi que notre co-promotrice M^{me} CHAABANNE.

Nous remercions aussi très sincèrement les membres de jury le président les examinateurs d'avoir bien voulu accepté d'évaluer notre travail.

Nous voudrions aussi témoigner notre reconnaissance et exprimer toute notre gratitude à nos enseignants qui nous ont aidé particulièrement M^{me} SOUICI, M^{me} BOUZIDI, ainsi Mr SAHNOUNE pour son soutien moral.

Sans oublier, notre encadreur à l'ENIEM, M^r GHARDANE pour son accueil chaleureux, gentillesse et disponibilité.

Nous tenons également à remercier chaleureusement M^r SEBTI Samir, qui nous a soutenu et nous accompagné tout au long de nos manipulations au sein de l'entreprise.

Enfin c'est avec un grand plaisir que nous remercions tous ceux et celles qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de cette étude.

DEDICACES

Je dédie ce travail :

A mon père :

J'aurais tant aimé que tu sois là aujourd'hui à mes cotés mais la vie en décidé autrement, rien de tout cela n'aurait été possible sans toi, je suis ici grâce à toi, aucun mot ne saura exprimer l'amour que je te porte.

Que dieu t'accueille dans son vaste paradis.

A ma mère :

Symbole de la bonté par excellence et source de tendresse, tu m'as toujours soutenu et encouragé dans mes moments de doute, tu es une bonne mère mais un excellent père toujours avec tes enfants, que dieu t'accorde une longue et heureuse vie.

JE T'AI ME YEMMA.

A mon cher frère FAHEM.

A mon cher RAHAT REDISNEB.

A ma famille:

Mon grand-père, ma grand-mère,

Mes oncles et leurs femmes et enfants,

Mes tantes et leurs belles familles

Mon cousin RABAH

Mes cousines et leurs belles familles.

A ma binôme GOUCEF Saliha et sa familles.

A tous mes amis(es)

A toutes les personnes qui comptent pour moi.

Fahima

Dédicaces

*Je dédie cette œuvre À mes CHÈRES PARENTS, la Lumière de ma
vie, qui m'ont toujours soutenu et encouragé tout au long de mes études*

À mes Chères Sœurs

Yakoute, Malika, Katia et Celia

À mes chers Frères

Mouhand et Belkacem

À mes Géniales tantes Karima et Zahia

À mes Belles cousines Barkahoum, Yakoute, Katia, et Khalisa

À mes Adorables Amies Celia, Lisa et Laetitia

À mes chers Salim et Amayace

À ma Collègue Ali Ahmedi Fahima et sa famille

À tous ceux qui m'ont aidé à l'achèvement de mon projet de fin d'études

À la mémoire de ma Grand-mère Ait Ouazeau Nouara

Saliha

Liste des figures

Chapitre I : Revus bibliographique

Figure I.1. Vue générale par satellite, sur l'ENIEM.....	5
Figure I.2. Structure d'une chaine d'atelier de traitement de surface.	7
Figure I.3 : Image prise à l'ENIEM, stockage des lubrifiants.	8
Figure I.4 : Image prise à l'ENIEM pour les lits de séchage.	12
Figure I.5 : Image prise à l'ENIEM représente le milieu de stockage des boues résiduaire.....	12

Chapitre II : matériels et protocoles expérimentaux

Figure II.1. Réactifs utilisés pour le dosage du Chrome.	34
figure II.2. Réactifs utilisés pour le dosage du Fer	34
Figure II.3. Réactifs utilisés pour le dosage du nickel	34
Figure II.4. Réactifs utilisés pour le dosage du Zinc.	34
Figure II.5. Spectrophotomètre UV-Visible.....	35
Figure II.6. Bloc chauffant.	35
Figure II.7. Domaine du rayonnement électromagnétique en fonction de la longueur d'onde	37
Figure II.8. Concasseur à mâchoires.....	41
Figure II.9. Principe du quartage.	42
Figure II.10. Préparation mécanique effectué au laboratoire LTMGP.....	43
Figure II.11. Schéma représentatif de la méthode de préparation mécanique effectuée pour l'échantillon 2014.....	44
Figure II.12. La boue générée en 2017.....	45
Figure II.13. Séchage de la boue.....	45
Figure II.14. Broyage de la boue avec un mortier.	45
Figure II.16. DCO-mètre.	46
Figure II.17. Schéma d'un spectromètre de diffraction des rayons X.....	47
Figure II.18. Schéma d'un appareil IRTF	48
Figure II.19. Schémas du principe fonctionnel.....	49
Figure II.20. Microscope électronique à balayage	50
Figure II.21. Schéma d'un appareil SAA.....	52
Figure II.22. Le moule utilisé pour la préparation des éprouvettes.....	53
Figure II.23. Les échantillons moulés et enrober de papier para-film	54
Figure II.24. Mesure de la résistance à la flexion pour des éprouvettes.	55
Figure II.25. Machine de compression et flexion sur les ciments type 65-113M1.	56
Figure II.26. Schéma représentatif de la méthode de préparation mécanique effectuée pour le déchet stabilisé.....	57

Chapitre III : résultats et discussions

Figure III. 1. Spectre FT-IR de la boue résiduaire 2014.66

Figure III.2. Spectre FT-IR de la boue résiduaire 2015.67

Figure III.3. Spectre FT-IR de la boue résiduaire 2016.68

Figure III.4. Spectre FT-IR de la boue résiduaire 2017.69

Figure III.5. Spectre DRX de la boue déchet 2014.....71

Figure III.6. Spectre DRX de la boue déchet 2015..... 72

Figure III.7 : Spectre DRX de la boue déchet 2016..... 73

Figure III.8 : Spectre DRX de la boue déchet 2017.....74

Figure III.9. Micrographie par MEB de l'échantillon 2014. 75

Figure III.10. Micrographie par MEB de l'échantillon 2015 75

Figure III.11. Micrographie par MEB de l'échantillon 2016 76

Figure III.12. Micrographies par MEB de l'échantillon 2017..... 76

Figure III.13. Représentation de l'évolution de la résistance à la flexion et à la flexion en fonction du pourcentage de la boue rajoutée aux formulations. 77

Figure III.14: Spectre FT-IR de la boue résiduaire 2017 (10%) stabilisée..... 79

Liste des tableaux

Chapitre I : Revus bibliographiques

Tableau I.1. les TS appliqués aux pièces d'acier et d'aluminium à l'unité froid.	6
Tableau I.2 : Les critères d'admission des déchets ultimes au centre de stockage	16

Chapitre II : matériels et protocoles expérimentaux

Tableau II. 1. Les formulations de pates réalisées.	55
Tableau III.1.Résultats d'analyse des effluents chromés, avant la déchromatation.	61

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.2.Résultats d'analyse de l'eau du deuxième stade de neutralisation.	62
Tableau III.3. Les résultats des analyses des eaux de rejet final de la station de neutralisation.....	63
Tableau III.4. Résultats de l'attaque acide.....	64
Tableau III.5. Résultats de dosage de plomb des quatre échantillons.	64
Tableau III.6. Résultats de dosage du Nickel des quatre échantillons.	65
Tableau III.7. Les groupements fonctionnels associés à chaque vibration de la FT-IR de la boue résiduaire 2014.....	66
Tableau III.8. Les groupements fonctionnels associés à chaque vibration de la FT-IR de la boue résiduaire 2015.....	68
Tableau III.9. Les groupements fonctionnels associés à chaque vibration de la FT-IR de la boue résiduaire 2015.....	68
Tableau III.10. Les groupements fonctionnels associés à chaque vibration de la FT-IR de la boue résiduaire 2017.....	69
Tableau III.11. Valeurs d'angles de diffraction des phases identifiées lors de la DRX pour la boue 2014.	71
Tableau III.12. Valeurs d'angles de diffraction des phases identifiées lors de la DRX pour la boue 2015.	72
Tableau III.13 : Valeurs d'angles de diffraction des phases identifiées lors de la DRX pour la boue 2016.	73
Tableau III.14 : Valeurs d'angles de diffraction des phases identifiées lors de la DRX pour la boue 2017.	74
Tableau III.15. Représentation des résistances des formulations à 7 jours.	77
Tableau III.16. Résultats de dosage du Nickel et du plomb de l'échantillons 2017 stabilisé.....	78
Tableau III.16: Les groupements fonctionnels associés à chaque vibration de la FT-IR de la boue résiduaire 2017 (10%) stabilisée.	79

Liste d'abréviations

ENIEM : Entreprise Nationale d'Industrie Electroménagère.

SONELEC : Société Nationale Electronique.

CAM : Complexe d'Appareils Ménagers.

ISO : International Organization for Standardization.

DNS : Déchets Non Spécifiés.

OM : Ordures Ménagères.

FFOM : Fraction Fermentescible des Ordures Ménagères.

DS : Déchets Spéciaux.

DIB : Déchets Industriels Banals.

DIS : Déchets Industriels Spéciaux.

DMS : Déchets Ménagers spéciaux.

DTQS : Déchets Toxique en Quantité dispersé.

pH : potentiel d'hydrogène.

DCO : Demande Chimique en Oxygène.

Cr : le Chrome.

Pb : le Plomb.

Zn : le zinc.

Cd : le cadmium.

Ni : le nickel.

As : l'arsenic.

Hg : le mercure.

TS : Traitement de Surface.

MEB : Microscope Balayage Electronique.

DRX : Diffractométrie des Rayons X.

IR : spectrométrie Infrarouge.

TCLP : Toxicity characteristic leaching procedure.

S/S : Stabilisation/Solidification.

OMS : Organisation Mondiale de la Santé.

Kbr : Bromures de Potassium.

Remerciements**Liste des figures****Liste des tableaux****Liste d'abréviations****Sommaire**

Introduction

Chapitre I : Revus bibliographique

I.1. Introduction.....	3
I.2. Présentation de l'entreprise.....	3
I.2.1. Historique de l'ENIEM.....	3
I.2.2. Activité principale de chaque unité de production.....	5
I.2.3. Gestion environnementale de l'entreprise ENIEM.....	7
I.2.3.1. Aperçu sur la gestion des déchets	8
I.2.3.2. Les rejets liquides	9
I.2.3.3. Station de neutralisation.....	10
I.3. Généralités sur les déchets	13
I.3.1. Définition du déchet.....	13
I.3.2. Origine de la production de déchets.....	13
I.3.3. Constitution chimique du déchet.....	14
I.3.4. Les différents types des déchets.....	14
I.3.4.1. Déchets ultimes.....	14
I.3.4.2. Déchets inertes.....	14
I.3.4.3. Déchets assimilés	14
I.3.4.4. Déchets verts.....	14
I.3.4.5. Déchets organiques	15
I.3.4.6. Déchets industriels banals (DIB)	15
I.3.4.7. Déchets dangereux	15
I.3.4.7.1. Déchets industriels spéciaux (DIS)	15
I.3.4.7.2. Déchets ménagers spéciaux (DMS)	15
I.3.5. Critères d'admissibilités des déchets au centre de stockage	16
I.3.6. Gestion des déchets.....	16
I.3.6.1. Définition	17
I.3.6.2. Principe de gestion des déchets.....	17
I.3.7. Boues d'épuration	17

I.3.7.1. Définition	18
I.3.7.2. Différentes filières de traitement des boues	18
I.3.7.2.1. Mise en décharge contrôlée.....	19
I.3.7.2.2. Incinération	19
I.3.7.2.3. Utilisation agricole.....	19
I.4. Contaminations métalliques.....	19
I.4.1. Définition.....	20
I.4.2. Conséquences des métaux lourds sur la santé humaine et sur l'environnement.....	21
I.4.2.1. Le zinc.....	21
I.4.2.2. Le plomb	22
I.4.2.3. Le nickel.....	23
I.4.2.4. Le fer.....	25
I.4.2.5. Le chrome	25
I.5. Stabilisation/Solidification des déchets dangereux.....	27
I.5.1. Généralités	27
I.5.2. Objectif de Stabilisation/Solidification.....	27
I.5.3. Stabilisation/Solidification par un liant hydraulique.....	28
I.5.3.1. Définition des liants hydraulique	28
I.5.3.2. Hydratation des ciments.....	29
I.5.3.3. Mécanisme de rétention des polluants au sein d'une matrice cimentaire	31
I.6. Conclusion	32

Chapitre II : matériels et protocoles expérimentaux

II.1. Introduction	33
II.2. Caractérisation des effluents liquides	33
II.2.1. Réactifs utilisés.....	33
II.2.2. Matériels utilisés.....	34
II.2.3. Echantillonnage	35
II.2.4. Modes opératoires des techniques physico- chimiques	36
II.2.4.1. Potentiel d'hydrogène (pH)	36
II.2.4.2. UV- visible	36
II.2.4.3. Demande chimique en oxygène DCO	37
II.2.4.4. Phosphate total.....	38
II.2.4.5. Détermination des ions de chrome total	39
II.2.4.6. Méthode de détermination des ions chromate Cr(VI)	39

II.2.4.7. Méthode de détermination des ions de Nickel.....	40
II.2.4.8. Méthode de détermination des ions de zinc.....	41
II.2.4.9. Méthode de détermination des ions de Fer	42
II.3. Caractérisation de la boue.....	43
II.3.1. Echantillonnage	43
II.3.2. Préparation mécanique	43
II.3.2.1. Concassage	43
II.3.2.3. Broyage	44
II.3.2.4. Echantillonnage intermédiaire par Quartage et homogénéisation.....	44
II.3.3. Détermination de la composition chimique élémentaire par l'attaque acide (eau régale) au niveau de l'ENIEM	46
II.3.4. Détermination de la composition minéralogique par diffraction des rayons X (DRX)	48
II.3.5. Analyse par infrarouge à transformée de fourrier (IRTF)	48
II.3.6. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB- EDX)	51
II.3.7. Test de lixiviation TCLP	52
II.3.8. Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)	53
II. 4. Procédé de traitement stabilisation/solidification (S/S) de la boue	54
II.4.1. Détermination des résistances à la flexion et à la compression	56
II.4.1.1. Objectif de l'essai	56
II.4.1.2. Principe de l'essai par flexion	56
II.4.1.3. Principe de l'essai par compression	57
II.4.2. Préparation mécanique et échantillonnage	58
II.5. Conclusion	59

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction.....	61
III.2. Caractérisation des effluents liquides.....	61
III.2.1. Résultats d'analyse des effluents chromés, avant la déchromatation.....	61
III.2.1. Résultats d'analyse de l'eau du deuxième stade de neutralisation	62
III.2.3. Résultats des analyses des eaux de rejet final de la station de neutralisation.....	63
III.3. Caractérisation physico-chimique de la boue résiduaire	64
III.3.1. Résultats d'attaque acide obtenus à l'ENIEM.....	64
III.3.2. Résultats d'analyse par SAA.....	64
III.3.2.1. Dosage du Plomb	64

III.3.2.2 Dosage du Nickel	65
III.3.3. Résultats de l'analyse par Infrarouge (IR)	66
III.3.4. Résultats de l'analyse par la DRX.....	70
III.3.5. Résultats des analyses par le MEB.....	74
III.4. Application du procédé de stabilisation/solidification	76
III.4.1. Détermination des résistances mécaniques	77
III.4.2. Résultats d'analyse par SAA.....	78
III.4.3. Résultats de l'analyse par FT-IR	79
III.5. Conclusion.....	80
Conclusion générale	82

Annexes

Références bibliographiques

Introduction générale

Le problème de la pollution de l'environnement reste toujours d'actualité car de nombreuses activités industrielles continuent à générer divers polluants, notamment certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, métaux lourds ...) sont susceptibles de créer des nuisances importantes. Les effluents industriels et les polluants résultant de l'utilisation intensive de réactifs chimiques constituent les causes majeures de pollution de l'environnement.

Ces polluants possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer ces éléments toxiques présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

Face à des réglementations de plus en plus restrictives, les industries doivent obligatoirement traiter leurs effluents avant de les réintroduire dans le milieu naturel. De leur côté, les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine, ...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des éléments polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes ou à l'origine de troubles graves pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme.

L'ENIEM, entreprise nationale de l'industrie électroménagère qui constitue le maillon majeur de tissu industriel de la wilaya de Tizi-Ouzou- Algérie. Elle a été, pendant longtemps, l'unique et le plus important fournisseur d'équipement électroménagers en Algérie. Cette dernière génère des quantités importantes d'effluents industriels de nature diverses provenant essentiellement des ateliers de traitement de surface, ces derniers sont traités au niveau de la station de neutralisation laissant en dernier des quantités considérables de boues industrielles qui augmentent au fil des années, stockée dans des fûts en plastiques, sans aucun traitement.

Dans ce cas l'entreprise ENIEM se trouve détenteur d'un rejet ultime qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux.

Pour y remédier à cette problématique, il est nécessaire de se tourner vers des nouvelles filières de traitement, la filière la plus utilisée à ce jour est la stabilisation solidification (S/S) par liants hydrauliques. Les procédés de stabilisation solidification sont des procédés intéressants, car avant de stocker et /ou utiliser un déchet, ils permettent de diminuer

grandement le caractère polluant de ses rejets toxiques à savoir les métaux lourds. C'est dans cette optique et esprit que notre objectif s'inscrit. Notre étude est beaucoup plus fixée sur la vérification des performances du procédé de Stabilisation/Solidification, par liants hydrauliques, dans la réduction du caractère polluant des boues industrielles générées par l'ENIEM.

Pour faire valoir notre étude, notre mémoire est composé d'une introduction générale, de trois chapitres et d'une conclusion générale et de perspectives.

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique; des généralités sur l'entreprise ENIEM, sur le procédé de stabilisation/solidification, sur la chimie des ciments et des métaux lourds ont été développés.
- Le deuxième sera consacré à l'aspect expérimental en présentant les différentes techniques d'analyses (protocoles expérimentaux) utilisées pour la caractérisation du déchet en question ainsi celles utilisées pour évaluer la performance du procédé S/S utilisé.
- Dans le troisième chapitre nous présenterons les résultats obtenus et leurs discussions, à savoir : la caractérisation de la boue industrielle, la caractérisation des matériaux S/S et la détermination des performances du procédé de S/S.

Notre étude s'achèvera par une conclusion générale et par quelques recommandations ou perspectives sur les travaux futurs à entamer dans ce domaine de recherche.

I.1. Introduction

Ce chapitre a pour but de définir et de décrire l'entreprise nationale d'industrie électroménagère symbolisée par (ENIEM), les différents types de déchet et les métaux lourds afin de mieux comprendre leur comportement et leurs incidences à travers le processus de valorisation ou de stabilisation.

La problématique et la méthodologie de valorisation des déchets industriels contenant des métaux lourds sont présentées, dans lesquelles on retrouve les moyens de stabilisation et les voies de valorisations existantes.

I.2. Présentation de l'entreprise

Les entreprises sont considérées comme l'élément essentiel de l'économie dans le monde pour un meilleur développement, l'entreprise nationale des industries de l'électroménager (ENIEM) est issu de la restructuration de l'ex SONELEC, créé par le décret présidentiel N°83/19 du 02 Janvier 1983[1].

L'ENIEM est l'une des entreprises stratégiques sur le plan économique du pays puisqu'elle participe à l'augmentation du produit intérieur brute, dotée d'un potentiel d'équipement très important et humain avoisinant les 3500 travailleurs et son capitale sociale est de 2.957.000 DA[1].

I.2.1. Historique de l'ENIEM [1]

Le complexe d'appareils ménagers résulte d'un contrat « produit en main » établi dans le cadre du premier plan quadriennal, et signé le 21 Août 1971, avec un groupe d'entreprise allemandes, représentées par le chef de file DIAG (société allemande) pour une valeur de 400 millions de dinars. Les travaux de génie civil ont été entamés en 1972 et la réception des bâtiments avec tout l'équipement nécessaire a eu lieu en juin 1977.

En 1983 l'ENIEM est issue de la restructuration de SONELEC, elle est donc une entreprise au statut de société nationale.

En 1989 l'ENIEM est passée à l'autonomie. Les premières réformes ont été engagées et dans ce cadre l'ENIEM fût doté de tous les organes de gestion légaux :

- Une assemblée générale ;
- Un conseil d'administration ;

- Un capital social.

Ainsi que le redéploiement des activités à l'intérieur et à l'extérieur de l'unité.

Ces plans d'extension et de redéploiement du CAM se conjuguent directement avec les autres programmes relatifs à la formation, l'amélioration de la gestion, la maintenance et la qualité.

Depuis 1996, l'entreprise est organisée en unités et a filialisé l'unité lampes de Mohammedia, en Octobre 1998, l'ENIEM est une entreprise certifiée à l'ISO 9002 par un organisme international AFAQ.

Dans le cadre de la restructuration de l'ENIEM initiée par le Holding, le CAM a été éclaté en unités, à savoir :

- Trois unités de production :
 - ✓ Unité froid.
 - ✓ Unité cuisson.
 - ✓ Unité climatisation.
- Unité de prestations techniques.
- Unité commercial.

Ses unités sont implantées au niveau de la zone industrielle AISSAT IDIR OUED-AISSI (figure I.1) et le siège de la direction générale est situé à la wilaya de Tizi-Ouzou.



Figure I.1. Vue générale par satellite, sur l'ENIEM.

I.2.2. Activité principale de chaque unité de production

a). **Unité froid** : elle est de loin l'unité la plus importante du point de vue effectif « 1880 travailleurs », elle produit plusieurs modèles de réfrigérateurs et congélateurs. La mission globale de l'unité est de produire et de développer les produits de froid domestique et ses principales activités sont :

- Transformation de la tôle ;
- Traitement et revêtement de surface (peinture, plastification) ;
- Injection plastique et polystyrène ;
- Fabrication de pièces métalliques (condenseur, évaporateur,)
- Isolation ;
- Thermoformage ;
- Assemblage ;

Il y a deux chaînes de traitement et de revêtement de surface rapporté dans le tableau I.1 :

Tableau I.1. les TS appliqués aux pièces d'acier et d'aluminium à l'unité froid.

Les pièces en tôle d'acier	Les pièces d'aluminium
Pré-dégraissage	Pré-dégraissage
Dégraissage	Dégraissage
Rinçage	Rinçage
Phosphatation	Conversion
Rinçage	Rinçage
Passivation chromique	Séchage
Rinçage à l'eau dé-ionisée	Mise en peinture
Séchage	Séchage
Mise en peinture	-----
Séchage	-----

Les pièces d'aluminium subissent le même traitement que les pièces d'acier sauf la passivation et la phosphatation qui est remplacée par la conversion, car le bain phosphatant, attaque l'aluminium.

La phosphatation est une attaque de métal et le dépôt d'une couche fine de phosphate qui procure une meilleure adhérence de la peinture, une protection contre la corrosion et une solidité.

La phosphatation peut être cristalline (formation de micro cristaux par utilisation de phosphate diacide et des métaux tel que le zinc et le nickel) pour les pièces d'acier et amorphe (formation d'une couche fine par utilisation du phosphate mono-sodique) pour les pièces d'aluminium.

b). Unité cuisson : elle est spécialisée dans la production des différents types de cuisinière. Sa mission globale est de produire et de développer des différents modèles de cuisinières où ses principales activités sont les suivantes :

- Transformation de la tôle ;
- Traitement et revêtement de surface (émaillage, zingage, chromage) ;
- Assemblage des cuisinières.

Dans cette unité on trouve quatre chaînes de traitement et de revêtement de surface (figure I.2) :

- ✓ Décapage par aspersion : les pièces issues de cette chaîne subissent un émaillage par un email blanc, qui est constitué de silice SiO_2 plus des additifs (quartz et argile) ;
- ✓ Décapage par immersion : ici les pièces subissent un émaillage par un email noir (généralement c'est les pièces qu'on retrouve à l'intérieur des cuisinières). A ce niveau on ne trouve pas le nickelage car les oxydes de nickel et les oxydes de cobalt qui sont des éléments d'adhérence sont déjà présents dans l'email noir ;
- ✓ Nickelage chromage : cette chaîne traite quelque pièce comme les grilles de four ;
- ✓ Zingage : cette chaîne traite des pièces comme la tuyauterie ou encore les vices.

Les principaux rejets de ces chaînes de traitement sont les rejets alcalins, acides, le nickel (dégraissants, acide sulfurique au niveau du décapage, NiSO_4 au bain du nickel) et le chrome.



Figure I.2. Structure d'une chaîne d'atelier de traitement de surface.

c). **Unité climatisation** : comme son nom l'indique, elle est spécialisée dans la fabrication et montage de plusieurs types de climatiseurs. La mission globale de l'unité est de produire et de développer les produits de climatisation. Ses activités sont :

- Transformation de la tôle ;
- Traitement et revêtement de surface (peinture) ;
- Assemblage de climatiseurs.

I.2.3. Gestion environnementale de l'entreprise ENIEM [2]

L'ENIEM est certifiée par ISO 14001, et de ce fait sa politique environnementale veut s'inscrire dans le développement durable en intégrant un management proactif. Parmi les objectifs issus de cette certification : la réduction et la valorisation des déchets ou encore la réduction de la consommation d'énergie. Selon Halata 2012, nous pouvons classer l'ENIEM comme une entreprise éco-passive, mais ces dernières années, elle tend vers une stratégie éco-active.

L'ENIEM cible l'amélioration de la gestion des déchets, la rationalisation de la consommation des énergies et fluides (la consommation de l'eau est passée de 323 777 m³ en 2010 à 308 409 m³ en 2011), la sensibilisation et la formation sur l'environnement.

En 2013 l'ENIEM passe à l'action, citons la réduction des déchets à 2%, la formation de 200 agents sur l'environnement, la mesure des rejets atmosphériques ou encore l'élévation du niveau de tri des déchets à 40%.

I.2.3.1. Aperçu sur la gestion des déchets

La certification ISO 14001 a eu un impact positif notable sur la gestion des déchets à l'ENIEM, qui s'est traduit par une réduction de la production de ce dernier. Nous retrouvons des déchets communs et des déchets industriels. Ils sont plus précisément classés selon la nomenclature suivante :

- ✚ DMA : déchets ménagers assimilés (emballages, carton et papiers, plastiques, bois et verre).
- ✚ DS : déchets spéciaux (déchets ferreux, la tôle, aluminium, cuivre, pneus).
- ✚ DSD : déchets spéciaux dangereux (huiles, boues résiduelles, déchets de soins, emballages des produits chimiques et des peintures).
- ✚ DNS : déchets non spécifiés (polystyrène expansé qui est la mousse blanche antichoc).

Les déchets sont triés sélectivement à la source, selon leur nature. Par la suite, ils sont soit valorisés, soit mis en décharge, soit stockés dans la zone de stockage des déchets (figure I.3).

La mise en décharge se fait dans des décharges publiques pour les DMA et les déchets inertes. Les DSD stockés dans les enceintes de l'ENIEM.



Figure I.3 : Image prise à l'ENIEM, stockage des lubrifiants.

Nous avons parlé sur la valorisation des déchets dans l'entreprise, et elle se fait comme suite :

- Par le recyclage pour certain déchets comme les plastiques ;
- La réutilisation, comme le bois, utilisé comme palettes ;
- La récupération, qui se fait par récupérateurs agréés, pour les huiles, le carton ou encore la mousse utilisée comme isolant.

Les rejets liquides des différents processus sont traités à la station de neutralisation. Quant aux rejets atmosphériques, ils ne font pas vraiment objet de traitement mis à part des filtres et des laveurs utilisés pour les vapeurs de produits chimiques de TS et pour les solvants des peintures et diluants dans les ateliers de peinture.

Il y a un inventaire mensuel des déchets de l'entreprise et une déclaration annuelle des déchets qui est transmise à la direction de l'environnement de la wilaya.

La génération des DSD et DS est soumise à une taxe annuelle de stockage de 10 500 Da/tonne, alors l'ENIEM paye environ 90 000 Da/an. Et la taxe de pollution atmosphérique peut aller de 10 000 jusqu'à 100 000 Da/an, c'est le président de l'APC qui décide de son montant.

I.2.3.2. Les rejets liquides [2]

Les ateliers de TS utilisent énormément de produits chimiques dont le potentiel polluant est plus au moins prononcé. Les rejets des TS à l'ENIEM correspondent notamment aux produits utilisés : les dégraissants (hydrocarbures ...), les décapants, les phosphatant (phosphore), les passivant, les accélérateurs (chlorates-nitrates), divers produits de nickelage, chromage, zingage, notamment des métaux lourds (nickel, chrome, zinc), produits acides et alcalins.

L'ENIEM stocke divers produits usés comme les boues de peinture liquide, actuellement remplacée par la peinture en poudre qui a moins de déchets et dont la concentration en composés organiques volatils est plus faible. Des transformateurs, fonctionnant à l'huile PCB qui sont retirés de la production, ainsi que d'autres déchets toxiques.

L'acide chlorhydrique est le réactif le plus utilisé pour le décapage des aciers, sa toxicité est liée à sa faible biodégradabilité. La neutralisation de cette substance se fait

généralement par des centres agréés, mais à l'ENIEM elle est simplement mis en stock dans un hangar, ce qui ne présente pas une solution durable.

I.2.3.3. Station de neutralisation

La station est en service depuis 1989, dans le but de traiter les rejets des ateliers des TS. Elle est prévue pour fonctionner 16 à 18 heures/jour pendant 5 jours/semaine et pour traiter une moyenne de 1 220 m³/jour hors émaillerie avec un débit moyen de l'ordre de 80 m³/heur. Elle est équipée d'un tableau de commande où un opérateur peut suivre, contrôler et agir sur les différents processus. Elle contient de différentes conduites d'assainissement contenant des effluents de différente nature qui nécessitent à leurs tours des différents traitements [2].

Les polluants entrent généralement dans la station avec des concentrations en grammes et sortent en milligrammes. Le rendement de la station ne doit pas être inférieur à 90%.

Le fonctionnement de la station est résumé comme suite :

- Pour les rejets de chrome : le traitement ou la déchromatation est par la réduction du chrome hexa-valent Cr VI en chrome trivalent Cr III dans un milieu acide à l'aide de méta-bisulfite de sodium, le pH du bassin ne doit pas dépasser 3, en général il est à 2,1. Cette étape est considérée comme très cruciale, de part la dangerosité du chrome, où son contrôle est journalier aussi le chrome ne floccule pas, c'est un oxydant fort donc il doit être sous forme d'hydroxyde pour précipiter. puis passage par sur-verse vers la neutralisation en 1^{er} stade.
- Pour les rejets acides ou basiques : le traitement dans le premier stade est par auto-neutralisation et addition de la soude ou d'acide sulfurique pour permettre la neutralisation.
- Les traitements complémentaires communs pour la totalité des effluents : en une neutralisation finale qu'on appelle le deuxième stade, suivie d'une floculation par adition automatique d'un adjuvant de floculation avec une faible agitation qui assure l'homogénéisation, ensuite les eaux sont envoyées en chambre de réaction, là où il y a une agitation par turbulence créant des floccs qui seront faciles à décanter. Et enfin, une décantation par un décanteur lamellaire assurant la séparation des eaux traitées dirigées vers l'exutoire, et la boue ira vers le bac de comptage des boues, l'eau est vidangée pour diminuer la charge, puis envoyées vers les lits de séchage.

I.2.3.4. Lits de séchage des boues

Les boues sont versées dans un bac de pompage de volume de 10m³ équipé de 3 niveaux à flotteur et deux pompes où une est en service et une autre pour le secours, puis pompées vers les lits de séchages. L'entreprise contient 6 lits de séchage à l'air libre de surface de 85m², et chaque lit est équipé d'une vanne manuelle pour l'admission des boues (figure I.4).

A l'arrivé de la boue dans les lit de séchage elle subit une filtration sur le sable, graviers, et drain pour récupérer le filtrat et alors la boue sera stockée sans subir aucun traitement prés des lits de séchage à l'air libre (figure I.5).

La production des boues résiduaire est dans une moyenne de 50 tonne par an, elles sont stockées dans des fûts de 200 litres dans un hangar mais aussi à côté des lits de séchage. Donc il semble que l'aspect dangereux de cette dernière pratique soit ignoré, où il risque un danger du déversement de ces fûts sur l'environnement, en cas par exemple d'un fort séisme ou d'une forte tempête, sont à prendre au sérieux vu le caractère toxique de ces boues [2].

A noter que les cyanures qui sont très utilisées en TS pour leur propriété inoxydable ne sont plus utilisées, elles ont été retirés du processus de production, mais nous retrouvons des déchets cyanurés ou des solutions contenant des cyanures en stock à l'ENIEM [2].



Figure I.4 : Image prise à l'ENIEM pour les lits de séchage.



Figure I.5 : Image prise à l'ENIEM représente le milieu de stockage des boues résiduelles.

I.3. Généralités sur les déchets

I.3.1. Définition du déchet

Le mot déchet est issu du latin « discadre », la racine « dis » souligne la notion d'éloignement et « cadre » signifie tomber, le mot a ensuite évolué pour devenir au XIVe siècle déchet signifiant déchoit [3].

La définition du déchet peut être abordée sous différents regards :

- **Juridique :** en lois minière algérienne, est considéré comme déchet « tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien meuble abandonné où son détenteur destine à l'abandon ». (article 4-5 du 03/01/1983 modifié en 2002) [3].
- **Economique :** un déchet est un produit qui a priori n'a aucune valeur marchande ou a une valeur négative. Toutefois cette définition reste subjective et dépend du détenteur, du lieu et du moment. Ainsi les déchets recyclables possèdent une valeur économique [3].
- **Environnemental :** les déchets sont des sources de nuisances dès lors qu'ils n'ont pas été rendus inertes. Les effets sont directs (paysage, brûlage, percolation) ou indirects (risque lors du transport ou lors du traitement) [3].

- **Sanitaire** : les déchets de leur nature (toxicité) et/ou de leur mode de gestion, sont susceptibles de présenter un risque sanitaire (accidents et troubles de la santé). D'un point de vue fonctionnel, les déchets sont caractérisés selon deux critères principaux : leur origine et leur nature. Le même déchet peut ainsi faire l'objet de « classification croisée » selon le critère considéré [3].

I.3.2. Origine des déchets générés [4]

Les déchets générés sont inéluctable pour les raisons suivantes :

- **Biologiques** : tout cycle de vie produit des métabolites.
- **Chimiques** : toute réaction chimique est régie par le principe de la conservation de la matière et dès que veut obtenir un produit à partir de deux autres on en produira un troisième.
- **Technologiques** : tout procédé industriel conduit à la production de déchet.
- **Economiques** : les produits en une durée de vie limitée.
- **Ecologiques** : les activités de la dépollution génèrent inévitablement d'autres déchets qui nécessiteront une gestion spécifique.
- **Accidentelles** : les inévitables dysfonctionnements des systèmes de production et de consommation sont eux aussi à l'origine de déchets.

I.3.3. Constitution chimique du déchet

La plupart des déchets sont constitués des mêmes molécules chimiques que celles des matériaux. Ce qui différencie les déchets des autres produits provenant d'un certain nombre de particularités. Certains déchets résultent du traitement involontaire de molécules usuelles avec production de sous produits de composition, a priori inconnu. Par ailleurs, le déchet peut se retrouver dans un milieu dont il n'est pas issu en tant que produit et de ce fait auquel il n'est pas destiné. Enfin, le mélange au hasard des déchets peut conduire à la formation de produits nouveaux [4].

I.3.4. Les différents types des déchets

I.3.4.1. Déchets ultimes

Tout déchet ménager et assimilé brut issu du ramassage parallèle à la collecte sélective, le refus de tri, le déchet industriel banal issu des ménages et des déchetteries ainsi que les boues de stations d'épuration [5].

I.3.4.2. Déchets inertes

Déchet qui ne subit aucune modification physique, chimique ou biologique importante, ne se décompose pas, ne brûle pas, et ne produit aucune réaction physique ou chimique, ne sont pas biodégradable et ne détériore pas d'autres matières avec lesquelles il entre en contact, d'une manière susceptible d'entraîner une pollution de l'environnement ou de nuire à la santé humaine. Ces déchets sont admissibles dans les installations de stockage et proviennent essentiellement des chantiers de bâtiment et des travaux publics ou d'industries de fabrication de matériaux de construction. Sont notamment les déchets suivants : Les bétons, les tuiles et les céramiques, les briques, les déchets de verre, les terres, les enrobés bitumeux [5].

I.3.4.3. Déchets assimilés

Les déchets ménagers et assimilés recouvrent les ordures ménagères (OM) qui proviennent des ménages et tous les déchets gérés comme tels par les collectivités locales (déchets des artisans ou commerçants) [5].

I.3.4.4. Déchets verts

Déchets végétaux des parcs et jardins (gazon, branchages...) [5].

I.3.4.5. Déchets organiques

Les termes suivants recouvrent la même notion que bio-déchets ou déchets fermentescibles ou FFOM. Il s'agit des déchets végétaux des parcs et jardins (déchets verts), déchets organiques de la cuisine (restes de repas, épluchures, papiers essuie-tout, papier journal, fleurs coupées, marc de café, filtres à café, sachets de thé, coquilles d'œufs, etc...) et boues [5].

I.3.4.6. Déchets industriels banals (DIB)

Ils regroupent l'ensemble des déchets non dangereux produits par les industriels et par les entreprises du commerce, de l'artisanat, des services et de l'administration, de la métallurgie, la peinture, la chimie et la pétrochimie. Ce sont des déchets d'emballage, des déchets d'entretien et les matériels en fin de vie [5].

I.3.4.7. Déchets dangereux

I.3.4.7.1. Déchets industriels spéciaux (DIS)

Ces déchets figurent en raison de leurs propriétés dangereuses, exemple : déchets contenant de l'arsenic, du plomb, constitués de boues de peinture, d'hydrocarbures, provenant de l'industrie pétrolière, etc [5].

I.3.4.7.2. Déchets ménagers spéciaux (DMS)

Ce sont les déchets à risque contenus dans les déchets ménagers, tels que les aérosols, colles, détergents, détachants insecticides, peintures, piles, tubes néon, produits de nettoyage. Il peut s'agir de ce qu'on appelle également les DTQS : déchets toxiques en quantité dispersé [5].

I.3.5. Critères d'admissibilités des déchets au centre de stockage

La législation Algérienne fixe comme suite (tableau I.2) les critères d'admission des déchets ultimes en centre de stockage, « les déchets admissibles sont essentiellement solides, minéraux avec un potentiel polluant constitué de métaux lourds peu mobilisables. Ils sont très peu réactifs, évolutifs et très peu solubles, de plus ces déchets doivent être stabilisés à long terme. Un déchet est considéré comme stabilisé quand sa perméabilité à l'eau et sa fraction lixiviable ont été réduites en maximum et quand sa tenue mécanique a été améliorée de façon que ces caractéristique satisfassent aux critères d'acceptation des déchets stabilisés fixés » [6].

Tableau I.2 : Les critères d'admission des déchets ultimes au centre de stockage [6].

-Caractéristiques	Critères d'admission
pH	Entre 4 et 13
Fractions solubles	< 10 %
DCO	< 2000 mg/kg
Phénols	< 100 mg/kg
Cr ⁺⁶	< 5 mg/kg
Cr	< 50 mg/kg
Pb	< 50 mg/kg
Zn	< 250 mg/kg
Cd	< 25 mg/kg
Ni	< 50 mg/kg
As	< 10 mg/kg
Hg	< 5 mg/kg

I.3.6. Gestion des déchets

Avant de valoriser un déchet, il faut connaître son origine, l'analyser, caractériser son état actuel et son comportement dans le temps et évaluer sa traitabilité. Il s'agit donc de « mesurer pour connaître et connaître pour agir ». L'approche globale du déchet permettra d'en définir son devenir, à savoir quel type de valorisation choisi [7].

I.3.6.1. Définition

La gestion des déchets est la collecte, le transport, le traitement (le traitement de rebut), la réutilisation ou l'élimination des déchets, habituellement produit par l'activité humaine, afin de réduire leurs effets sur la santé humaine, l'environnement, l'esthétique ou l'agrément local. L'accent a été mis, ces dernières décennies, sur la réduction de l'effet des déchets sur la nature et l'environnement et sur leur valorisation [8].

La gestion des déchets concerne tout les types de déchets, qu'ils soient solides, liquides ou gazeux, chacun possède sa filière spécifique. Les manières de gérer les déchets diffèrent selon qu'on se trouve dans un pays développé ou en voie de développement, dans une ville ou dans une zone rurale, que l'on ait affaire à un particulier, un industriel ou un commerçant. La gestion des déchets non toxiques pour les particuliers ou les institutions dans les agglomérations est sous la responsabilité des autorités locales, alors que la gestion des déchets des commerçants et industriels est sous leur propre responsabilité [8].

I.3.6.2. Principe de gestion des déchets

Il y a plusieurs principes de gestion des déchets dont l'usage varie selon les pays ou les régions [8].

La hiérarchie des stratégies (règle des trois R) : **Réduire**, **Réutiliser** et **Recycler**, classe les politiques de gestion des déchets selon la préférence qu'on doit leur accorder. La hiérarchie des stratégies a plusieurs fois changé d'aspect ces dix dernières années, mais le concept sous-jacent est demeuré la pierre angulaire de la plupart des stratégies de gestion des déchets : l'objectif est d'utiliser au maximum les matériaux et de générer le minimum de rebuts. Certains experts en gestion des déchets ont récemment ajouté un quatrième R : **Repenser**, qui implique que le système actuel a des faiblesses et qu'un système parfaitement efficace exigerait qu'un regard totalement différent soit porté sur les déchets. Les méthodes de réduction à la source impliquent des changements dans les processus de fabrication, les apports de matières premières et la composition des produits. Parfois le principe de «

prévention de la pollution » indique en fait la mise en œuvre d'une politique de réduction à la source. Une autre méthode de réduction des déchets à la source est d'accroître les incitations au recyclage. L'efficacité des politiques de réduction à la source se mesure à l'importance de la réduction de la production de déchets. Une autre approche, plus controversée, est la réduction de l'utilisation de substances toxiques. On s'intéresse ici à réduire l'utilisation de substances toxiques, alors même que la tendance est plutôt à la hausse. Cette approche, dans laquelle c'est le principe de précaution qui est mis en avant, rencontre une vive opposition des industries chimiques. Ils accusent cette démarche de stigmatiser les produits chimiques. Certains états américains, comme le New Jersey et l'Oregon ont mis en place des politiques de réduction des déchets toxiques [8].

I.3.7. Boues d'épuration

I.3.7.1. Définition

On appelle boues d'épuration les suspensions colloïdales obtenue par le processus de sédimentation, issus du traitement des eaux usées, les boues d'épuration urbaines résultent du traitement des eaux usées domestiques qui proviennent de l'activité des particuliers et éventuellement des rejets industriels dans les réseaux des collectivités après avoir suivi un prétraitement obligatoire [9].

Les eaux usées sont collectées puis acheminées vers les stations d'épuration où elles sont traitées. En fin de traitement, à la sortie de la station, l'eau épurée est rejetée vers le milieu naturel et il reste les boues résiduaire qui sont composées d'eau et de matières sèches contenant des substances minérales et organiques [9].

I.3.8.2. Différentes filières de traitement des boues

Les boues résiduaire se présentent sous une forme colloïdale et avec une forte charge en matière organique hautement fermentescible. Ces deux caractéristiques sont gênantes et posent beaucoup de problèmes techniques pour leur évacuation quelle que soit la destination, parmi lesquels leur transport et leur stockage qui conduisent souvent à des problèmes de manipulation et des nuisances olfactives. Ceci impose le choix d'une filière de traitement et généralement, le traitement des boues a deux objectifs : [10]

✓ **La stabilisation** pour empêcher ou réduire les problèmes de fermentation et d'éviter ainsi les nuisances olfactives. La stabilisation peut être biologique par voie aérobie ou

anaérobie ou chimique. La stabilisation biologique présente l'avantage de limiter l'évolution ultérieure de la composition des boues [10].

✓ **La déshydratation** et la concentration des boues qui a pour objectif de réduire leur volume (plus de 97 % d'eau) par épaissement et/ou par déshydratation pour faciliter par la suite leur transport et leur stockage. Un conditionnement est souvent utilisé en amont pour favoriser la séparation liquide-solide à l'aide de flocculant organiques de synthèse ou minéraux, et autoclavage. Selon la puissance du procédé de séchage utilisé, épaissement, déshydratation ou séchage thermique, on obtient des boues à différents pourcentages de siccité : Boues liquides (4 à 10 %), Boues pâteuses (10 à 25), Boues solides (25 à 50 %), Boues granulées ou en poudre pour une siccité supérieure à 85 % [10].

I.3.8.2.1. Mise en décharge contrôlée

Les boues peuvent être mises en décharge contrôlée ce qui consiste en un enfouissement des boues en tenant en compte de certaines conditions : compactage des résidus, site étanche, récupération et traitement des jus de décharges (lixiviats), équipement et gestion du site. Les boues doivent être préalablement stabilisées et déshydratées (humidité maximale de 70 %). Cette solution a perdu progressivement de son intérêt et se retrouve actuellement interdite pour des raisons financières (procédure de fermeture ...) et pour des problèmes environnementaux tels que les odeurs nauséabondes, pullulation de moustiques, entraînement d'éléments fertilisants (nitrates, phosphates) et de produits toxiques par les eaux superficielles et contamination des nappes d'eaux souterraines où les décharges ne doivent plus accepter que des déchets qui ne peuvent plus être valorisés ou à caractère non polluant ou dangereux appelés aussi déchets ultimes [10].

I.3.8.2.2. Incinération

Elle réalise la destruction de la matière organique des boues par combustion à haute température (+ de 500°C) produisant des fumées et des matières minérales résiduelles nommées cendres. Aussi cette technique n'est pas trop agréable pour l'environnement car elle présente un danger de polluer l'atmosphère avec des gaz toxiques [10].

I.3.8.2.3. Utilisation agricole

La valorisation agricole des boues résiduelles peut être considérée comme le mode de recyclage le plus adapté pour rééquilibrer les cycles biogéochimique (C, N, P), pour la protection de l'environnement et d'un très grand intérêt économique. Elle vise à ménager les

ressources naturelles et à éviter tout gaspillage de matière organique dû à l'incinération ou à l'enfouissement dans les décharges. Les boues résiduaires peuvent ainsi remplacer ou réduire l'utilisation excessive d'engrais coûteux [10].

I.4. Contaminations métalliques

Les éléments métalliques sont sous différentes formes toujours présents au sein de l'environnement. A l'état de traces ils sont nécessaires voire indispensables aux êtres vivants. A concentration élevée, ils présentent une toxicité plus ou moins forte [11]. La présence des métaux lourds dans l'environnement résulte de causes naturelles et des activités humaines. Elle pose un problème particulier, car les métaux lourds s'accumulent et ils ne sont pas biodégradables dans l'environnement [12].

Ces métaux lourds ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les organismes, leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques. Leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement très différent [11].

I.4.1. Définition

Les éléments traces métalliques sont généralement définis comme des métaux lourds. On appelle métaux lourds tout élément métallique naturel dont la masse volumique dépasse 5g/cm^3 , rayon atomique élevé et former de composés insolubles. Ils englobent l'ensemble des métaux et métalloïdes présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement. Les métaux lourds les plus souvent considérés comme toxiques pour l'homme sont : le plomb, le mercure, l'arsenic et le cadmium. D'autres comme le cuivre, le zinc, le chrome, le nickel, pourtant nécessaires à l'organisme en petites quantités, peuvent devenir toxiques à doses plus importantes [13].

Dans le cadre de chimie, les métaux lourds sont généralement définis sur la base de leurs propriétés physico-chimiques. En science du sol, il est convenu de parler "d'éléments trace métalliques" qui désignent des composés minérales présents à très faible concentration. En toxicologie, ils peuvent être définis comme des métaux à caractère cumulatif (souvent dans les tissus biologiques) ayant essentiellement des effets très néfastes sur les organismes vivants. En nutrition et en agronomie, ils peuvent même être assimilés à des oligo-éléments indispensables à certains organismes, en particulier par leur action catalytique au niveau du métabolisme [11].

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn) et le zinc (Zn) [14].

Les métaux lourds sont redistribués naturellement dans l'environnement par les processus géologiques et les cycles biologiques. Les activités industrielles et technologiques diminuent cependant le temps de résidence des métaux dans les roches, ils forment de nouveaux composés métalliques, introduisent les métaux dans l'atmosphère par la combustion de produits fossilifères. Il faut différencier la part qui résulte de la contamination d'origine humaine (anthropogène) et la part naturelle (géogénie) [15].

I.4.2. Conséquences des métaux lourds sur la santé humaine et sur l'environnement

I.4.2.1. Le zinc

Le zinc est métal moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres espèces non-métaux, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène. L'état d'oxydation le plus commun du zinc est le Zn^{2+} . La principale utilisation du zinc est la galvanisation des aciers [16].

a) Effet sur la santé : le zinc est une substance naturelle très commune, c'est un élément qui est essentiel pour la santé de l'homme. Lorsqu'on absorbe trop peu de zinc, on aura une perte d'appétit, une diminution des sensations de goût et d'odeur, les blessures cicatrisantes guéri lentement comme on pourra avoir des plaies. Les carences en zinc peuvent aussi provoquer des problèmes lors des naissances [16].

Bien que l'homme puisse proportionnellement gérer des quantités importantes de zinc, trop de zinc, tout de même provoque des problèmes de santé importantes, comme des crampes d'estomac, des irritations de la peau, des vomissements, des nausées et de l'anémie. De très hauts niveaux de zinc peuvent endommager le pancréas, perturber le métabolisme des protéines et provoquer de l'artérioclose. Une exposition intensive au chlorure de zinc peut provoquer des désordres respiratoires. Sur le lieu de travail, la contamination au zinc peut mener à un état comparable à la grippe qu'on appelle la fièvre du fondeur, cet état disparaît après deux jours [16].

Le zinc peut être un danger pour les enfants à naître et les nouveau-nés, cela, quand la mère absorbe des concentrations importantes de zinc, les enfants peuvent y être exposés par le sang ou le lait [16].

b) Impact sur l'environnement : le zinc est présent naturellement dans l'air, l'eau et le sol, mais les concentrations de façon non naturelle sont issues des rejets de zinc par les activités humaines. La plupart du zinc est rejeté par les activités industrielles, telles que l'exploitation minière, la combustion du charbon et des déchets et l'industrie de l'acier [17].

L'eau est polluée en zinc du fait de la présence de grandes quantités dans les eaux usées des usines industrielles, si ces eaux usées ne sont pas traitées de façon satisfaisante. L'une des conséquences est que les fleuves déposent des boues polluées en zinc, sur leurs rives. Le zinc peut aussi augmenter l'acidité de l'eau [17].

Certain poissons peuvent accumuler le zinc dans leur organisme lorsqu'ils vivent dans des eaux contaminées en zinc [17].

Le zinc n'est pas seulement une menace pour le bétail, mais aussi pour les plantes. Du fait de son accumulation dans le sol, les plantes absorbent souvent des quantités de zinc que leur système ne peut pas gérer [17].

Sur un sol riche en zinc seul un nombre limité de plantes aura des chances de survivre. Et c'est pourquoi, il n'y a pas de diversité des plantes près des usines manipulant du zinc. De ses effets sur les plantes le zinc est une sérieuse menace pour la production des terres agricoles, et malgré tout ça les engrais contenant du zinc sont toujours utilisés [17].

I.4.2.2. Le plomb

Le plomb fait partie de la grande famille des métaux lourds, il est présent dans la croûte terrestre et dans tout les compartiments de la biosphère [18].

Le plomb est un métal de couleur gris et bleuâtre, solide dans les conditions de température et de pression habituelles, malléable, déformable, souple et résiste à la corrosion et aux UV, en revanche, il conduit mal l'électricité.

Le plomb existe à l'état naturel dans le substrat rocheux, le sol, les sédiments, les eaux de surface, les eaux souterraines et les eaux de mer [19]. Parmi les métaux lourds dont le numéro atomique est supérieur à 60, le plomb est plus abondant dans la croûte terrestre [20]. En raison de sa présence naturelle dans l'environnement, il est également présent de façon

naturelle dans les aliments, à faible concentration, suite à son absorption dans le sol par les plantes, dans l'eau et les sédiments par les poisons, et chez les plantes et les animaux qui consomment ces plantes ou animaux contaminés [21].

a. Effet sur la santé : Le plomb est un métal mou, qui a eu beaucoup d'application au fil de temps, il a été largement utilisé depuis 500 ans av-JC dans les produits en métaux, les câbles, les tuyaux, mais aussi dans les peintures et les pesticides. Le plomb est l'un des quatre métaux les plus nocifs pour la santé, il peut pénétrer dans le corps humain lors de l'ingestion de nourriture (65%), d'eau (25%) ou par l'air (15%) [21].

Les aliments tels que les fruits, les végétaux, les viandes, les graines, les produits de mer, les boissons sans alcool et le vin peuvent contenir des quantités significatives de plomb. Pour ce que l'on sait le plomb n'effectue aucune fonction essentielle dans le corps humain, il a seulement des effets nocifs comme les problèmes aux reins, les fausses couches et la perturbation du système nerveux [21].

b. Impact sur l'environnement : Le plomb est présent naturellement dans l'environnement. Cependant, la plupart des concentrations en plomb que l'on trouve dans l'environnement sont le résultat des activités humaines. À cause de l'utilisation de plomb dans l'essence un cycle non naturel de plomb a été créé. Le plomb est brûlé dans les moteurs des voitures, ce qui crée des sels de plomb (chlorures, bromures et oxydes). Ces sels de plomb pénètrent dans l'environnement par l'intermédiaire des fumées d'échappement des voitures. Les particules les plus grandes retombent au sol immédiatement et polluent les sols ou les eaux de surface, les plus petites particules parcourent de longues distances dans l'air et restent dans l'atmosphère, et une petite partie de ce plomb retombe sur terre lorsqu'il pleut. Donc ce cycle de plomb est provoqué par l'activité de l'homme et il est beaucoup plus étendu que son cycle naturel [22].

De ce fait la pollution au plomb est un problème mondial, il n'y a pas seulement l'essence au plomb qui augmente ses concentrations dans l'environnement, d'autres activités, telles que la combustion des combustibles, des procédés industriels, la combustion des déchets solides et l'exploitation minière du plomb, y contribuent aussi [22].

I.4.2.3. Le nickel

Le nickel est un métal tout à la fois très ancien et très jeune, il est très ancien puisque dès la plus haute antiquité, l'homme l'a utilisé pour fabriquer des armes du fer météorique, et

également très jeune puisqu'il est entré dans industriel en XIX^e siècle, bien après sa découverte par le chimiste Axel Cronstedt dans des minerai complexes de suède vers 1750 [19].

Le nickel pur est un métal gris-blanc, brillant, dur, à cassures fibreuse, malléable (présente la propriété de pouvoir être facilement déformé par laminage), ductile (étirable en fils ou en barres sans se rompre) et magnétique jusqu'à 353 °C environ [19].

A. Effet sur la santé : le nickel est un composant qui est présent dans l'environnement qu'à des concentrations très faibles. L'homme utilise le nickel pour différentes applications, la plus connue est des utilisations du nickel comme composants de l'acier ou d'autres produits métalliques [23].

Notre consommation de nickel augmente lorsqu'on mange de légumes provenant de sols contaminés, en effet on sait que les plantes assimilent le nickel. Les fumeurs ont des poumons qui voient passer plus de nickel que les non-fumeurs. Enfin, on peut trouver le nickel dans des détergents. L'homme peut être exposé au nickel en respirant, en buvant de l'eau, en consommant des aliments ou en fumant des cigarettes [23].

L'absorption de quantités trop importante de nickel peut avoir les conséquences suivantes [23] :

- Plus de risque de développer un cancer des poumons, du larynx et de la prostate.
- Nausées, vomissement et vertige après chaque exposition au gaz.
- Embolies pulmonaires.
- Echec respiratoire.
- Echec de naissance.
- Asthme et bronchite chronique.
- Problèmes cardiaques.

B. Impact sur l'environnement : le nickel est relâché dans l'air par les centrales et les incinérateurs de déchets, ensuite, il se dépose sur les sols ou retombe après réaction avec l'eau de pluie, et l'élimination de nickel dans l'air prend un certain temps, le nickel peut aussi finir dans les eaux de surfaces quand il est présent dans les eaux usées [24].

La part la plus importante du nickel relâché dans l'environnement est absorbée par les sédiments et les particules du sol et devient par conséquent immobile. Cependant, dans les sols acides, le nickel devient plus mobile où il peut rejoindre les eaux souterraines. Il n'y a pas

beaucoup d'information disponible sur les effets du nickel sur les organismes autres qu'humain. On sait que les hautes concentrations en nickel dans les sols sablonneux peuvent contaminer les plantes, et les fortes concentrations du nickel dans les eaux de surface peuvent diminuer le taux de croissance des algues. Les micro-organismes aussi peuvent souffrir d'une diminution de croissance due à la présence du nickel mais, en général, après un certain temps ils développent une résistance au nickel [24].

Pour les animaux, le nickel est un aliment essentiel en petite quantité, mais il peut être dangereux lorsqu'on dépasse la quantité maximale tolérée. Il peut alors provoquer différents types de cancer à différents endroits du corps, et cela principalement chez les animaux vivant près des raffineries [24].

I.4.2.4. Le fer

C'est l'un des minéraux les plus abondants sur terre, dans la nature le fer se trouve le plus souvent sous forme d'oxydes ou en combinaison avec d'autres éléments [25].

Le fer est l'élément qui a aidé l'humanité à se hisser hors de l'âge de pierre et la conduit vers la révolution industrielle. Il est capable de former des alliances avec un nombre de ses voisins comme le cobalt, le nickel, le vanadium ou le manganèse, il forme l'acier qui est fondation de la société moderne [25].

a) Impact sur l'environnement : Le fer (III)-O-arsénite, penta-hydrate peut être dangereux pour l'environnement, une attention particulière devrait être portée aux plantes, à l'air et à l'eau. Il est fortement conseillé de ne pas laisser entrer le produit chimique dans l'environnement parce qu'il persiste dans l'environnement [26].

I.4.2.5. Le chrome

Le chrome a un poids moléculaire de 52 g/mol. La plupart des composés du chrome sont des solides à la température ambiante, à l'exception des chlorures de chrome, un composé hexa-valent de chrome qui est un liquide fumant. Les états Cr V se rencontrent seulement comme intermédiaires dans la conversion entre les états Cr III et Cr VI. Les propriétés chimiques et toxicologiques du chrome diffèrent nettement selon l'état de la valence du métal [27].

Le chrome se rencontre sous forme métallique (valence 0), et avec des valences pouvant varier de +2 à +6, mais seuls le trivalent (III) et l'hexa-valent (VI) se rencontrent fréquemment. Le chrome +2 s'oxyde fréquemment et rapidement en +3 et +4 [27].

a. Impacte sur la santé : L'être humain peut être exposé au chrome en respirant, en mangeant, en buvant ou par contact de la peau avec du chrome ou des composé chromés. Le niveau de chrome dans l'air et dans l'eau est en général faible. Le niveau de chrome dans l'eau potable est aussi faible en général. L'absorption excessive du Cr^{+3} peut provoquer des problèmes de santé, le Cr^{+6} est dangereux pour la santé, principalement pour les personnes travaillant dans l'industrie de l'acier et de textile, les personnes qui fument du tabac ont aussi un risque plus important d'exposition au chrome. Quand il est composé dans les produits en cuir, il peut provoquer des réactions allergiques, telles que des éruptions cutanées, lorsqu'on le respire il peut provoquer des irritations nasales et des saignements de nez [27].

Le chrome III est un élément essentiel pour les organismes qui peut interrompre le métabolisme du sucre et provoquer des problèmes au cœur lorsque la dose quotidienne est trop faible. Le chrome VI est principalement toxique pour les organismes. Il peut altérer le matériel génétique et provoquer le cancer [27].

Le chrome VI peut avoir d'autres conséquences qui sont [27] :

- Estomac dérangé et ulcères ;
- Problèmes respiratoires ;
- Système immunitaire affaibli ;
- Dommage au foie et au rein ;
- Altération du matériel génétique.

b. Impacte sur l'environnement : Il y a plusieurs types de chrome qui n'ont pas tous le même effet sur les organismes. Le chrome pénètre dans l'air, l'eau et le sol sous formes Cr^{+3} et Cr^{+6} lors des processus naturels et du fait de l'activité humaine [27].

Les principales activités humaines qui augmentent les concentrations en Cr^{+3} sont la fabrication de l'acier, du cuir et des textiles, et les principales activités humaines qui augmentent les concentrations en Cr^{+6} sont la fabrication de produits chimiques, de cuir et de textile, l'électro-peinture et autres applications dans l'industrie, qui augmentent principalement les concentrations en chrome dans l'eau. Lors de la combustion du charbon, il peut aussi se retrouver dans l'air et lors de l'évacuation des eaux le chrome peut se retrouver dans le sol [27].

La plupart du chrome se lie fortement aux particules du sol et par conséquent, il ne se déplace pas jusqu'aux eaux souterraines. Dans l'eau, le chrome est absorbé sur les sédiments

et devient immobile, seul une petite partie du chrome qui se retrouve dans l'eau finit par se dissoudre [27].

Les cultures possèdent un système contrôlant la consommation du chrome. Mais lorsque la quantité du chrome dans le sol augmente, cela peut mener à des concentrations plus élevées dans les cultures. L'acidification des sols influence aussi la consommation de chrome par des cultures. En générale, les plantes absorbent uniquement le chrome III [27].

C'est peut être le type essentiel de chrome, mais lorsque les concentrations dépassent une certaine valeur, des conséquences négatives peuvent toujours se produire ; Le chrome n'est pas connu pour son accumulation dans le corps des poissons, mais, des concentrations élevées en chrome, du fait de rejet de produit dans des eaux proches. Chez les animaux, le chrome peut provoquer des problèmes respiratoires, une capacité plus faible à lutter contre les maladies, des défauts à la naissance, une infertilité ou la formation de tumeurs [27].

I.5. Stabilisation/Solidification des déchets dangereux

I.5.1. Généralités

Les procédés de stabilisation/solidification sont des procédés intéressants, car, avant de stocker et/ou d'utiliser un déchet, ils permettent de diminuer grandement ses grandes quantités ainsi que leurs caractères polluant toxiques [28].

Les procédés de stabilisation/solidification ont pour but de piéger les polluants afin de réduire leur mobilité. Les polluants sont soit liés physiquement, soit inclus dans une matrice stabilisée, soit liés chimiquement [3].

Le procédé est actuellement commercialisé par plusieurs sociétés en France, des centres de traitement fixent des unités mobiles qui sont disponibles sur le marché. La stabilisation et la solidification font partie des techniques les plus utilisées pour les sols pollués par les métaux lourds [3].

Le terme stabilisation solidification combine en fait deux fonctions différentes :

- ✓ **La stabilisation** : Qui se traduit par une fixation chimique des polluants, elle désigne l'ensemble des mécanismes permettant de mettre les polluants contenus dans les résidus sous une forme stable, peu soluble et peu mobilisable dans l'environnement [29].
- ✓ **La solidification** : Qui se traduit par la transformation du résidu traité (pulvérulent, pâteux, granuleux,... etc.) en une matrice peu poreuse et peu perméable, par réaction (ou non)

avec un ou plusieurs réactifs intervenant dans le procédé. La solidification, si elle est dissociée d'une stabilisation, peut être considérée comme une encapsulation, qui a pour principal effet de limiter l'interface entre le déchet et le milieu extérieur, donc de réduire le passage en solution des polluants, tant que la structure du matériau reste intègre. Elle a en outre pour effet d'améliorer les propriétés physiques et mécaniques du déchet, si bien que le déchet traité se présente sous la forme d'un solide massif [29].

I.5.2. Objectif de Stabilisation/Solidification

Les traitements de Stabilisation/Solidification (symbolisé par S/S) ont donc comme objectifs [29] :

- Réduire la solubilité des polluants contenus initialement dans le déchet ;
- Améliorer les propriétés physiques du déchet, afin d'en faciliter la manipulation et/ou le stockage et d'en réduire la perméabilité ;
- Limiter l'interface entre le déchet et le milieu extérieur, l'eau en particulier, qui est le principal vecteur potentiel de pollution vers l'environnement.

I.5.3. Stabilisation/Solidification par un liant hydraulique

La S/S par un liant hydraulique a été utilisé pour traiter les déchets nucléaires dans les années 1950, puis elle a été largement appliquée aux déchets dangereux au début des années 1970. Les principes scientifiques de la technologie S/S à l'aide des liants hydrauliques ont été introduits par POJASEK. La technique a été identifiée par l'EPA des États-Unis comme la meilleure technologie disponible pour 57 types de déchets dangereux réglementés, elle est appliquée sur 24% des sites entre 1982 et 2002. Barth et all ont montré que l'utilisation du ciment et/ou des matériaux pouzzolaniques comme liants dans la stabilisation des déchets contenant des polluants a été efficace pour réduire le lessivage et le danger de ces polluants, la simplicité de la mise en œuvre de ce procédé, la disponibilité des liants hydrauliques, son faible coût, une résistance mécanique élevée, la capacité de rétention chimique des polluants à l'intérieur des phases, une faible perméabilité et une durabilité relativement élevée, ont rendu cette technique fiable pour la gestion des déchets ultimes [30].

I.5.3.1. Définition des liants hydraulique

Parmi les liants hydraulique on trouve le ciment, un ciment est une poudre minéral, produit silico-calco-alumineux à teneur en chaux libre négligeable. C'est un liant hydraulique capable de lier, en présence d'eau non circulante, les mélanges granulaires auxquels il est

intégré. Le ciment anhydre est composé de clinker, de gypse et dans certains cas de constituants secondaires aussi appelés ajouts. Les ciments naturels sont réalisés à partir de roches où argiles et calcaires sont déjà naturellement mélangés alors que les ciments artificiels, concernant presque toute la production, sont obtenus par cuisson à haute température d'un mélange de calcaire (80 %) et d'argile (20 %) [31].

Différentes compositions de ciment associées à des identifications appropriées sont utilisées [32] :

- CEM I (CPA) : clinker > 95% ;
- CEM II /A et /B (CPJ) : clinker > 65% ajouts < 35% ;
- CEM III /A et /B (CHF) (hauts fourneaux) : laitiers 40-75% ;
- CEM III/C (CLK) (laitiers au clinker) : clinker < 20%, laitiers > 80% ;
- CEM IV /A et /B (CPL) (pouzzolanes) : clinker 45-90%, pouzzolanes 10-55% ;
- CEM V /A et /B (CLC) (laitiers et cendres) : clinker 40%, cendres 18-31%, laitiers 18-31%.

Les propriétés hydrauliques d'un ciment (son pouvoir liant et durcissant) sont caractérisées selon la norme NF P 15-301 du 01.07.1994, par la résistance en compression simple (R_c) minimale qui est exprimée en MPa (garantie à 95%). Après 28 jours de durcissement en ambiance humide ou sous eau non circulante, à 20°C, elle est mesurée sur un mortier normalisé. Statistiquement, plus de 90% des R_c doivent être inférieures à la R_c maximale de la classe [32]. Trois classes ont été définies [32] :

- Classe 32,5 : $32,5 < R_{c28j}$ (MPa) < 52,5.
- Classe 42,5 : $42,5 < R_{c28j}$ (MPa) < 62,5.
- Classe 52,5 : $52,5 < R_{c28j}$ (MPa).

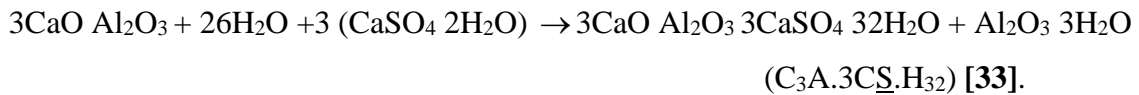
Les caractéristiques physiques de la matrice de ciment, tant sa résistance mécanique que sa structure poreuse, dépendent essentiellement du taux d'hydratation des constituants du ciment. Ce taux est conditionné par le rapport massique eau/ciment (E/C). On prend couramment $0,35 < E/C < 0,80$, au dessous de 0,35 l'hydratation est incomplète et la matrice contient du ciment anhydre, au dessus de 0,80 l'eau en excès reste dans les capillaires [3].

I.5.3.2. Hydratation des ciments

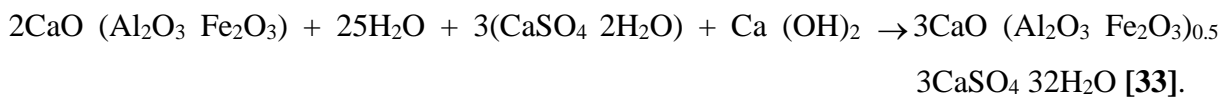
Mélangés à l'eau les minéraux du ciment s'hydratent. L'hydratation s'opère par dissolution des phases anhydre suivie d'une précipitation des hydrates conduisant au

durcissement de la pâte de ciment et la formation d'une structure solide. Les mécanismes d'hydratations sont complexes. Les mécanismes d'hydratation du CPA ont été les plus étudiés. En présence de gypse, les aluminates forment les solfo-aluminates de calcium hydrate (réaction 1 et 2) [33].

Reaction 1



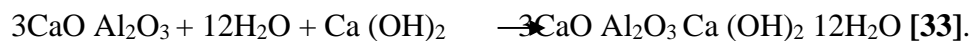
Reaction 2



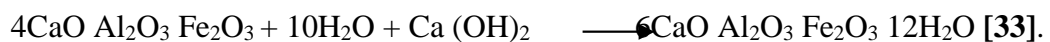
La quantité de gypse généralement ajouté au clinker étant insuffisante pour transformer les aluminates en ettringite ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CS} \cdot \text{H}_{32}$) [33].

D'autres hydrates sont formés par réactions avec l'hydroxyde de calcium présent en solution (réaction 3 et 4) [33].

Reaction 3

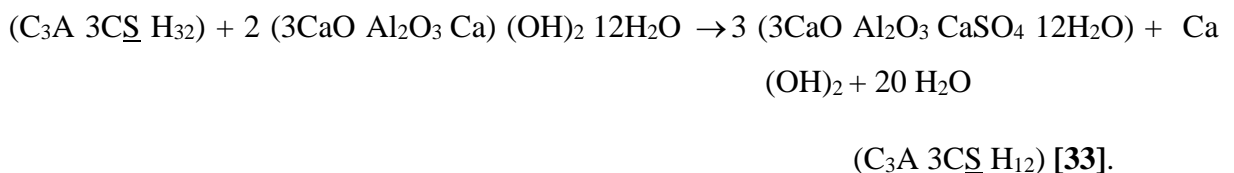


Reaction 4

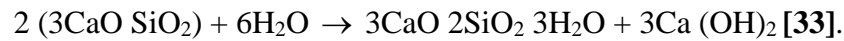


L'ettringite se transforme partiellement en mono-sulfo-aluminate ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CS} \cdot \text{H}_{12}$) de calcium hydrate (mono-sulfate) selon la réaction 5.

Réaction 5

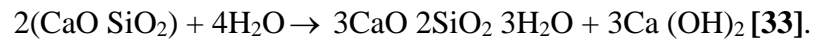


L'hydratation des silicates de calcium s'effectue lentement et conduit à la formation de silicate de calcium hydratés noté C-S-H et d'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 ou portlandite (réaction 6 et 7). Le durcissement de la pâte de ciment est principalement dû à ces produits [33].

Reaction 6C₃S

C-S-H

portlandite

Reaction 7C₂S

C-S-H

portlandite

En fin d'hydratation les principaux produits d'hydratation sont [33] :

- Les silicates de calcium hydrates C-S-H; gel amorphe dont le ratio Ca/Si varie, il constitue 60 à 70 % d'une pâte de ciment hydratée.
- L'hydroxyde de calcium Ca(OH)₂ ou portlandite : il présente 20 à 30 % d'une pâte de ciment hydraté et 90 % de sa salinite.
- Les sulfo aluminates de calcium : l'ettringite et le mono-sulfate représentent 5 à 15 % d'une pâte hydratée.

Suivant l'origine du ciment et aussi en jouant sur les ajouts de laitier, de cendres volantes, de pouzzolanes ou de fumées de silice, il est possible de faire varier assez largement la proportion de ces hydrates. Les ciments au laitier de haut fourneau (CLK et CHF) contiennent moins de portlandite, plus du C-S-H et plus d'aluminates hydratés que les ciments portlands purs. Pour un CPJ dont le constituant complémentaire est un matériau inerte tel le calcaire, les produits de l'hydratation sont essentiellement identiques à ceux d'un CPA. Le mélange ciment et eau est appelé pâte pure ou pâte de ciment hydraté. Le mélange ciment, eau et sable est nommé mortier. Le mélange ciment, eau, sable et granulats est un béton [33].

I.5.3.3. Mécanisme de rétention des polluants au sein d'une matrice cimentaire

L'hydratation du ciment en présence des polluants est complexe, au cours de l'hydratation, les espèces polluants sont piégées dans la structure du ciment, cela diminue physiquement leur mobilité. Aussi, elles peuvent réagir avec les phases de ciment pendant les réactions de l'hydratation, ce qui donne la naissance des phases complexes, moins solubles et immobiles. Les études recensées concernant majoritairement la rétention des métaux au sein de la matrice ciment [29].

Les principaux phénomènes de piégeage des polluants contenus dans les déchets sont les suivant :

- **Précipitation** : Le milieu fortement basique et riche en cations Ca^{2+} de la matrice de ciment autorise la précipitation d'hydroxydes métallique ou des sels de calcium [29].
- **Adsorption** : Les C-S-H présentent effectivement une grande surface spécifique, et en milieu basique, des charges négatives superficielles non compensées, ces derniers favorisent l'adsorption des composés exogènes à la surface des hydrates et surtout à la surface des C-S-H [29].
- **Intégration dans les hydrates** : Au cour de l'hydratation, les polluants en solution peuvent être incorporés en tant qu'impuretés dans le réseau cristallin des hydrates. Tous les hydrates peuvent intégrer des particules par substitution de l'aluminium ou de calcium, dans tout les cas des sulfates pour les mono-sulfates, du fer et du silicium pour le C-S-H [29].
- **Piégeage mécanique** : Des contaminants métalliques peuvent agir comme centre de nucléation et restes piégés dans les hydrates ainsi formés [29].

I.6. Conclusion

Les déchets constituent un réel problème, inhérent à toute vie biologique et à toute activité industrielle, agricole ou urbaine, et à ce titre, la recherche de solutions est une vraie nécessité pour les collectivités.

Les quantités des boues produites sont en augmentation continue suite à la réglementation relative aux normes de rejet des eaux usées, qui exige un traitement de plus en plus poussé. Par ailleurs, leur élimination constitue un enjeu national qui doit faire face à des problèmes de plus en plus aigus en raison de l'évolution des législations. L'un des principaux problèmes est la présence de métaux qui réduit les voies d'élimination et impose des contraintes supplémentaires en termes d'exploitation et des risques sanitaires et environnementaux. La réduction à la source des rejets ou des entrées de micropolluants dans le réseau d'assainissement représente l'approche essentielle à privilégier pour préserver la qualité des boues et garantir la diminution des risques sanitaires et environnementaux des différentes filières d'élimination des boues industrielles

La stabilisation/solidification d'un déchet à l'aide d'un liant hydraulique consiste à fabriquer un matériau analogue à un béton hydraulique dans lequel des déchets se substituent aux granulats. La caractérisation du déchet traité consiste à évaluer la résistance du matériau à

l'action de l'eau notamment la solubilisation des polluants en fonction du contexte physico-chimique. Où il faut respecter certains critères qui seront exposés au chapitre suivant.

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, on présente les différentes techniques d'analyses utilisées dans notre étude et les différentes techniques de préparation mécanique adoptées pour la préparation de nos échantillons. Parmi les techniques d'analyse utilisées, on cite essentiellement ; la DRX, IRTF, MEB et la SAA, les techniques des formulations utilisées pour la stabilisation de ce déchet ainsi que le test de lixiviation utilisé pour évaluer l'efficacité du procédé de stabilisation/solidification du déchet récupéré de l'unité ENIEM.

II.2. Caractérisation des effluents liquides

La caractérisation des effluents liquides a été effectuée au laboratoire d'analyses physico-chimiques de l'ENIEM.

La mise en place d'un programme d'analyses d'eaux de la station d'épuration au niveau du laboratoire, permet de s'assurer que les résultats fournis, ont une qualité satisfaisante pour répondre aux normes fixées par la réglementation environnementale (annexe 2) [34].

L'interprétation des résultats réalisés permet d'effectuer des soutiens méthodologiques pour un bon fonctionnement de l'installation [35].

II.2.1. Réactifs utilisés

- ❖ acide sulfurique ;
- ❖ sulfate de mercure ;
- ❖ bichromate ;
- ❖ sulfate d'argent ;
- ❖ dichromate de potassium K_2CrO_7 ;
- ❖ sulfate de fer et d'ammonium $(FeSO_4)_2(NH_4)_2$.
- ❖ réactifs de Chrome, réactifs de fer, réactifs de Nickel, réactifs de Zinc, ces derniers sont illustrés dans les figures (II.1 à II.4) respectivement.



Figure II.1. Réactifs utilisés pour le dosage du Chrome.



figure II.2. Réactifs utilisés pour le dosage du Fer.



Figure II.3. Réactifs utilisés pour le dosage du Nickel.



Figure II.4. Réactifs utilisés pour le dosage du Zinc.

Les autres réactifs utilisés sont respectivement illustrés dans l'annexe 3, les réactifs utilisés pour le dosage de Phosphate et les réactifs utilisés pour le dosage des Chromates.

II.2.2. Matériels utilisés

Afin de réaliser nos analyses on a utilisé le matériel suivant :

- fiole jaugée ;
- tube à essai ;
- pipette ;
- échelle colorimétrique du pH ;
- seringue en plastique ;
- pissette de l'eau déminéralisée ;
- spectrophotomètre UV- visible (figure II.5) ;
- bloc chauffant (figure II.6).



Figure II.5.Spectrophotomètre

UV - visible.



Figure II.6. Bloc chauffant.

II.2.3. Echantillonnage

L'échantillonnage est réalisé par prélèvement de l'échantillon en respectant plusieurs conditions :

- Bouteilles en plastique préparées pour les prélèvements des échantillons, elles sont appropriées aux analyses spécifiques prévues par le laboratoire d'analyse ;
- Pendant le prélèvement, les bouteilles d'échantillonnages doivent être rincées plusieurs fois avec de l'eau distillée puis avec de l'eau à prélever puis remplies sans espace d'air et préservées de façon adéquate ;
- Avant l'acheminement des bouteilles d'échantillons au laboratoire, leur identification est réalisée sur le site par étiquetage comme suit :
 - ❖ Le nom de l'établissement ;
 - ❖ La date et l'heure du prélèvement ;
 - ❖ Les points des rejets concernés et la nature des rejets.
- Le pH doit être mesuré lors du prélèvement, car la température influence sur ce paramètre (quand la température augmente le pH augmente aussi) ;
- Pour la conservation des métaux lourds, nous ajoutons de l'acide sulfurique au lieu de l'acide nitrique car ce dernier influe sur la DCO en l'augmentant.

Le prélèvement a été effectué en trois points (annexe1) :

- Bassin de chrome dilué ;
- 2^{ème} stade de neutralisation ;
- Rejet final de la station de neutralisation.

II.2.4. Modes opératoires des techniques physico- chimiques

II.2.4.1. Potentiel d'hydrogène (pH)

Ce paramètre permet d'évaluer la concentration des ions hydrogène dans une solution. Cette grandeur chimique mesure le caractère acide ou basique d'une solution aqueuse. Plus la solution est acide, plus la valeur du pH est faible et inversement.

- au moyen d'une pipette, on prélève 8 ml de l'échantillon à analyser ;
- on le met dans un tube à essai ;
- on ajoute 2 à 3 gouttes d'indicateur du pH, une coloration se produit ;
- on compare la coloration produite avec l'échelle colorimétrique, et on lit la valeur correspondante du pH sur cette échelle.

On peut aussi mesurer le pH à l'aide d'un pH-mètre.

II.2.4.2. UV- visible

Pour la détermination des paramètres suivants (la DCO, Phosphate et les ions métalliques) par méthode spectrale, on a fait appel à un spectrophotomètre UV-visible.

La spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une technique dont l'évolution a été très importante au cours de ces dernières années en vue d'une mise en œuvre nettement plus aisée, plus rapide et plus performante. Elle est relativement simple de construction et n'implique pas beaucoup de moyens complémentaires dans son utilisation, elle est très efficace en analyse quantitative et qualitative [36].

La spectrophotométrie est basée sur l'étude des interactions entre la matière et les radiations électromagnétiques, voir figure II.7. Ces interactions sont multiples mais les plus importantes font appel à l'absorption. Les molécules peuvent absorber une partie d'énergie d'une radiation électromagnétique provoquant ainsi des transitions électroniques d'un niveau d'énergie fondamentale à un niveau de plus forte énergie [37].

Lorsqu'un faisceau lumineux monochromatique traverse une épaisseur, d'une solution diluée d'un corps absorbant, soit (I_0) l'intensité du faisceau incident, (I) l'intensité du faisceau transmis, et (C) la concentration des molécules de la substance absorbante.

Alors la loi de BEER Lambert s'exprime de la manière suivante [37] :

$$A = \log I_0/I = \epsilon.l.C \dots \dots \dots \text{Eq.II.2}$$

Avec

A : absorbance ;

I_0 : faisceau de la lumière monochromatique incident ;

I : faisceau de la lumière sortant ;

ϵ : coefficient d'extinction molaire ($\text{mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$) ;

l : épaisseur de la cuve (cm) ;

C : concentration de la substance absorbante.

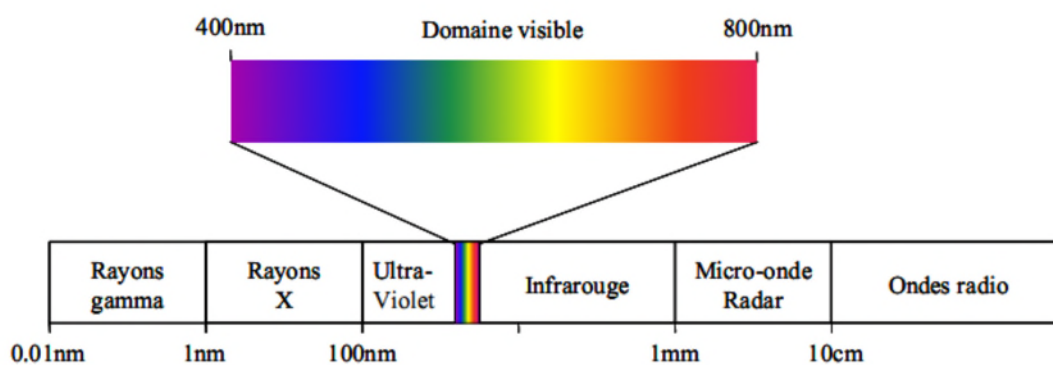


Figure II.7. Domaine du rayonnement électromagnétique en fonction de la longueur d'onde
[37]

II.2.4.3. Demande chimique en oxygène DCO

La DCO correspond à la quantité d'oxygène qui a été consommée par voie chimique pour oxyder l'ensemble des matières oxydables présentes dans l'eau. Elle est particulièrement indiquée pour mesurer la pollution d'un effluent industriel [38].

Il existe plusieurs méthodes pour la mesure de ce paramètre, mais les plus utilisées sont la méthode spectrale et volumétrique.

La méthode spectrale consiste en la détermination photométrique de la diminution en chromates après une oxydation de 2 heures à l'aide de dichromate de potassium, de l'acide sulfurique et du sulfate d'argent à 148°C.

Les étapes à suivre sont comme suit :

- On ouvre une cuve ronde, on la tient inclinée et on ajoute lentement sans mélanger, 2 ml de l'échantillon à analyser ;

- On ferme la cuve à fond, on l'insère dans le récipient de sécurité et on secoue en la tenant au bouchon (la cuve s'échauffe, la solution reste trouble jusqu'à ce qu'elle soit chauffée ;
- On la place ensuite dans un bloc chauffant à 148 °C pendant 2h ;
- Après 2 h, on fait sortir la cuve du bloc chauffant. 10 min plus tard (la cuve est encore chaude), on la secoue et on la laisse refroidir à température ambiante ;
- On nettoie la cuve à l'extérieur ;
- On introduit cette dernière dans un spectrophotomètre à une longueur d'onde de 436 nm ;
- On Fait la lecture.

II.2.4.4. Phosphate total

La concentration de phosphate est déterminée par la méthode spectrale. Elle Consiste en une détermination photométrique en tant que bleu de molybdène après hydrolyse acide et oxydation à 100 -120 ° C.

- On ouvre une cuve ronde ;
- On Verse 0.2 ml de l'échantillon à analyser (le pH doit être entre 1 et 10) ;
- On ajoute le réactif nano-fixe phosphate total R2 ;
- On Ferme à fond, on mélange et on la place dans un bloc chauffant à 120 °C pendant 30 à 60 min ;
- On Laisse refroidir à température ambiante ;
- On ajoute le réactif nano-fixe phosphore R3 ;
- On ajoute 0.2ml de réactif phosphate total R4 ;
- On Mélange et on nettoie la cuve à l'extérieur ;
- Effectuer la lecture au spectrophotomètre après 10 min à une gamme allant de 5 à 50 mg/l et une longueur d'onde de 690 nm.

II.2.4.5. Détermination des ions de chrome total

Pour le dosage des ions chrome, on a utilisé la méthode colorimétrique dite test rapide, les étapes à suivre sont :

- On Prélève 5 ml de l'échantillon à analyser à l'aide d'une seringue et on les verse dans le récipient (A) ;

- On Verse de l'eau distillée dans le récipient (B) et on le laisse comme témoin (sans lui ajouter du réactif) ;
- On ajoute 5 gouttes du réactifs Cr-1, et on mélange ;
- On ajoute 5 gouttes du réactif Cr-2, et on mélange ;
- On Laisse reposer pendant 3 min ;
- On place la capsule sur le comparateur et on fait glisser jusqu'à l'équilibre des deux couleurs (de A et B), puis on fait la lecture de la concentration sur le comparateur ;
- On Compare la valeur obtenue avec la norme de rejet (annexe 1).

II.2.4.6. Méthode de détermination des ions chromate Cr(VI)

La détermination photométrique des ions de Cr(VI) est réalisée à l'aide de la diphénylcarbazide.

- On Ouvre une cuve ronde, on ajoute :
 - 4 ml de l'échantillon à analyser (la valeur du pH doit être comprise entre 1 et 7)
 - 0.2 ml de réactif ChromeR2, on ferme et on mélange ;
- On nettoie la cuve à l'extérieur et on mesure la concentration des ions Cr(VI) après 5 min.

II.2.4.7. Méthode de détermination des ions de Nickel

Pour le dosage du Nickel on a utilisé la méthode spectrale, suivant ces étapes :

- On introduit respectivement dans une fiole jaugée de 25 ml :
 - 20 ml de l'échantillon à analyser prélevé à l'aide d'une pipette graduée ;
 - 1 ml de réactif de Nickel R1,
 - 1 ml de réactif de Nickel R2, on mélange ;
 - 1 ml de réactif de Nickel R3, on mélange;
 - 1 ml de réactif de Nickel R4, on mélange;
- On ajuste le volume de la fiole à 25 ml avec de l'eau distillée et on mélange ;
- On allume le spectrophotomètre et on entre le numéro de série programmé pour le nickel (1-62) ;
- On prépare le blanc (de l'eau distillée), et on fait sa lecture dans le spectrophotomètre, afin de réinitialiser ce dernier, et cela en le versant dans une cuve rectangulaire ;
- Après 5 min on verse le contenu de la fiole jaugée dans une cuve rectangulaire ;
- On place la cuve rectangulaire dans le spectrophotomètre et on fait la lecture.

II.2.4.8. Méthode de détermination des ions de zinc

La détermination des ions de Zinc a été faite par la méthode spectrale en suivant ces étapes :

- On ouvre une cuve ronde, on ajoute 4 ml de l'échantillon à analyser et on dissout complètement les réactifs ;
- On ajoute 0.2 ml de réactif de ZincR2, on ferme et on mélange ;
- On nettoie la cuve à l'extérieur et on mesure après 1 min en plaçant la cuve ronde dans le spectrophotomètre après avoir saisi le numéro de série qui correspond au Zinc 0-96.
- On fait la lecture.

II.2.4.9. Méthode de détermination des ions de Fer

La détermination des ions de Fer dans l'échantillon a été faite par la méthode spectrale, au moyen d'un spectrophotomètre UV- visible, suivant ces étapes :

- On introduit respectivement dans une fiole jaugée de 25 ml :
 - 20 ml de l'échantillon à analyser,
 - 1 ml de réactif de Fer R1, on mélange ;
 - 1 cuillère de mesure de réactif de Fer R2, on mélange ;
 - 1 ml de réactif de Fer R3, on mélange ;
 - 1 ml de réactif de Fer R4, on mélange ;
- On ajuste le volume dans la fiole avec de l'eau distillée ;
- On allume le spectrophotomètre et on fait entrer le numéro de série programmé pour le Fer (1-36) ;
- On prépare le blanc (de l'eau distillée), et on fait la lecture dans le spectrophotomètre, afin de réinitialiser ce dernier, et cela en le versant dans une cuve rectangulaire ;
- Après 5 min on verse le contenu de la fiole jaugée dans une cuve rectangulaire ;
- On place la cuve rectangulaire dans le spectrophotomètre et on fait la lecture.

II.3. Caractérisation de la boue

L'ENIEM, génère à la fin des différentes opérations de traitement et revêtement de surface, un déchet sous forme d'une boue avec un potentiel polluant constituée de polluants toxiques notamment des métaux lourds. Cette boue une fois évacuée vers des lits de séchage, elle est extraite manuellement et stockée dans des cuves en PVC à côté des lits de séchage.

II.3.1. Echantillonnage

L'échantillonnage se définit comme une procédure dans laquelle une portion de substance, de matériau ou de produit est prélevée pour fournir un échantillon représentatif de l'ensemble pour les besoins de l'analyse. L'échantillonnage ayant en général un but précis, la stratégie de prélèvement doit toujours être adaptée aux objectifs.

Les échantillons ont été prélevés aléatoirement sur quatre conteneurs en quatre fois ; le premier prélèvement correspond au stock de l'année 2014, le deuxième à celui de l'année 2015, le troisième à celui de l'année 2016, et le dernier à celui de l'année 2017. Et cela après avoir observé les stocks de déchets.

II.3.2. Préparation mécanique

Nos échantillons solides sont destinés à différentes analyses, donc ils doivent subir un traitement mécanique, la phase la plus délicate pour préparer un échantillon représentatif. Afin d'y parvenir, on procède à ces opérations.

II.3.2.1. Concassage

Cette opération sert à réduire les dimensions de la matière première à une granularité de l'ordre de quelques millimètres. Et cela en utilisant un concasseur à mâchoires illustré dans la figure II.8. Dans notre cas les quatre échantillons ont subi un concassage à un calibre de 1mm, à l'université A. Mira de Bejaïa.



Figure II.8. Concasseur à mâchoires.

II.3.2.3. Broyage

C'est une opération qui consiste à réduire les dimensions des grains de la matière première à une granularité assez fine, atteignant quelques micromètres. L'opération de broyage est réalisée soit manuellement soit à l'aide d'un broyeur à boulets.

Après concassage, nos échantillons sont acheminés au labo de génie civil, Université A.Mira de Bejaïa, là où on les a broyés au moyen d'un broyeur à cylindre.

II.3.2.4. Quartage et homogénéisation

La matière finement broyée est mise en forme d'un cercle partagé en quatre parties égales, dont nous prenons les deux parties opposées. C'est une opération de réduction de poids de l'échantillon souhaité pour l'analyse, voir figure II.9. Sa réalisation, nécessite application de la loi de RECHARDSE donnée par la relation suivante :

$$Q \geq Kd^2 \dots \dots \dots \text{Eq.II.3}$$

Avec

Q : poids de l'échantillon à préparer dans l'étape considérée.

K : coefficient de préparation de la minéralisation, il dépend de la nature de l'échantillon.

Mais en général nous prenons $K > 0.1$ pour un échantillon hétérogène ($K = 0.5$) et $K = 0.1$ pour un échantillon homogène.

d : diamètre du plus gros grain.

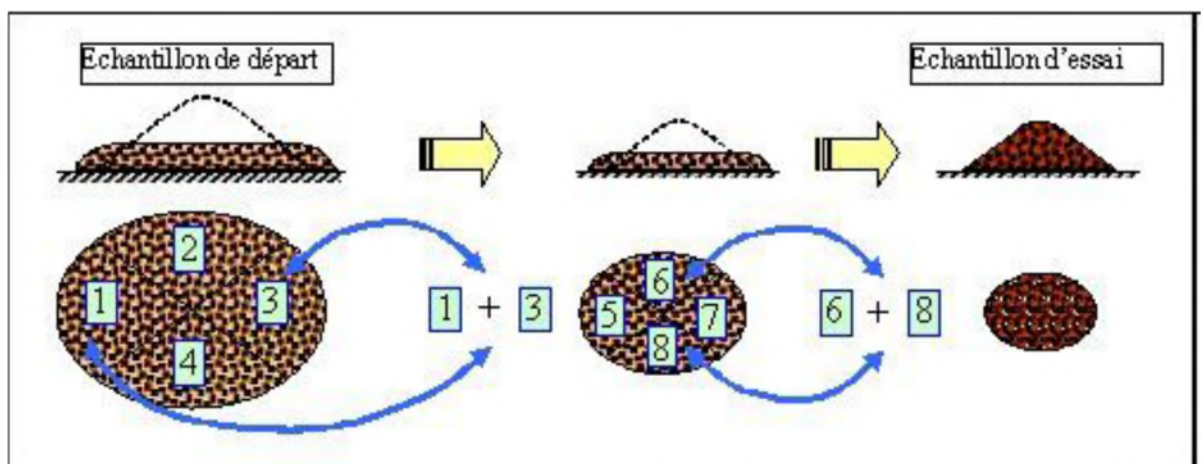


Figure II.9. Principe du quartage.

La figure II.10 ci- dessous, montre la préparation mécanique des échantillons étudiés :



Figure II.10. Préparation mécanique effectuée au laboratoire LTMGP.

La préparation mécanique de notre échantillon 2014 est schématisée comme suit :

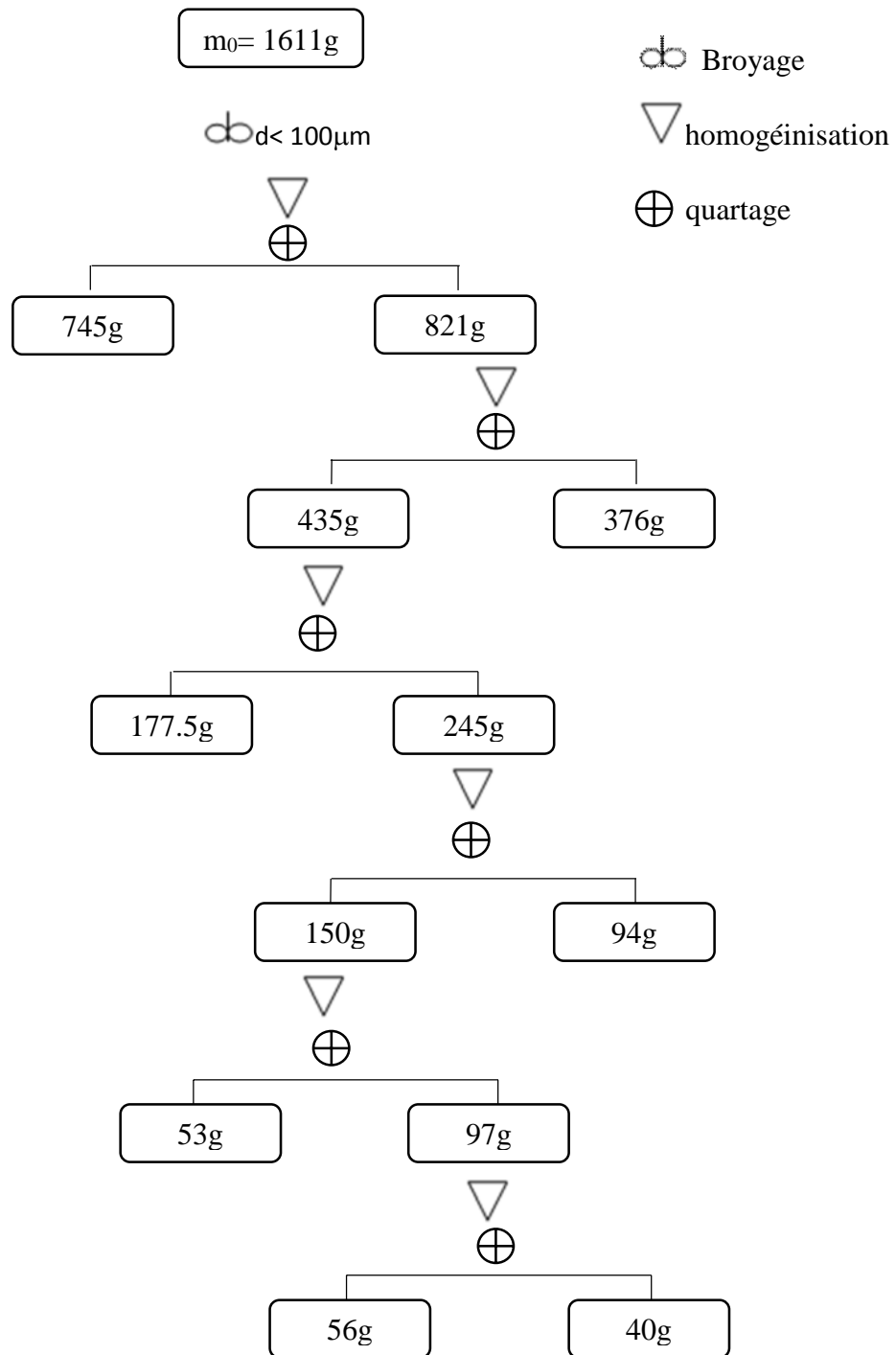


Figure II.11. Schéma représentatif de la méthode de préparation mécanique effectuée pour l'échantillon 2014.

Les schémas représentatifs de la méthode de préparation mécanique pour les autres échantillons 2015, 2016, et 2017 sont illustrés dans l'annexe 4.

L'homogénéisation c'est un procédé mécanique qui consiste à mélanger l'échantillon de manière à le rendre homogène. On a homogénéisé notre matière manuellement.

II.3.3. Caractérisation chimique

La détermination de la composition chimique de la boue résiduaire 2017 est effectuée au laboratoire d'analyses physicochimiques de la station de neutralisation de l'ENIEM par attaque acide (eau régale), les étapes qu'on a suivies sont résumées comme suit :

- On a prélevé la boue fraîche dans le lit de séchage (figure II.12) ;
- On l'a séché dans une étuve à 105°C jusqu'à déshydratation complète (figure II.13) ;
- On l'a broyé manuellement à l'aide d'un mortier (figure II.14) ;
- On a fait un tamisage avec un tamis de 200µm ;
- Puis on a pesé 1 g de la boue préparée (figure II.15) ;
- On a pris 10ml de l'eau distillé on l'a mélangé avec 5ml de l'eau régale et 1g de la boue ;
- On a met le tout dans une DCO- mètre pendant 2 h à 148 °C (figure II.16) ;
- Puis on a met ce mélange dans une fiole jaugée de 1L qu'on a ajusté jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

La solution obtenue est utilisée pour le dosage de différents paramètres à savoir : le pH, la DCO, la concentration des ions de Chrome total ; des ions Chromates, des ions de Nickel, des ions de Zinc, des ions de Fer, de ions de Phosphate.

Ces paramètres sont déterminés suivant les mêmes modes opératoires utilisés pour les analyses des effluents liquides, en faisant appel à un spectrophotomètre UV-visible.



Figure II.12. La boue générée en 2017



Figure II.13. Séchage de la boue



Figure II.14. Broyage de la boue avec un mortier.



Figure II.15. Pesée de la boue tamisée à 200µm.



Figure II.16. DCO-mètre.

II.3.4. caractérisation minéralogique par diffraction des rayons X (DRX)

C'est une méthode d'analyse minéralogique des matériaux cristallisés elle s'applique sur des poudres ou sur des échantillons massifs, elle sert à la détermination des phases minérales et à leurs quantification. Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde [39].

Actuellement la diffraction des rayons X intervient dans la quasi-totalité des thématiques et constitue un complément indispensable aux observations optiques microscopiques et spectroscopiques.

La condition de la réflexion est donnée par l'équation de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin\theta \text{ [39].....Eq.II.4}$$

Avec n : ordre de la diffraction entier ;

λ : la longueur d'onde des rayons X ;

Θ : angle entre le faisceau incident et les plans diffractant, il dépend uniquement du réseau du cristal ;

d : la distance inter-réticulaire entre deux plans diffractant d'un cristal ;

La méthode générale consiste à bombarder le matériau par un faisceau de rayons X monochromatique $0.1 \text{ \AA} < \lambda < 10 \text{ \AA}$ de longueur d'onde de 1.54051 \AA , produit par une anticathode de cuivre, à mesurer l'angle par rapport au rayonnement incident des rayons X diffractés et l'intensité des rayonnements X au moyen d'un compteur à scintillation. Celui-ci tourne autour du même axe que l'échantillon mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence Θ . L'angle mesuré par le déplacement est donc 2Θ [39]. Le principe fonctionnel d'un spectromètre de diffraction X est schématisé dans la figure II.17.

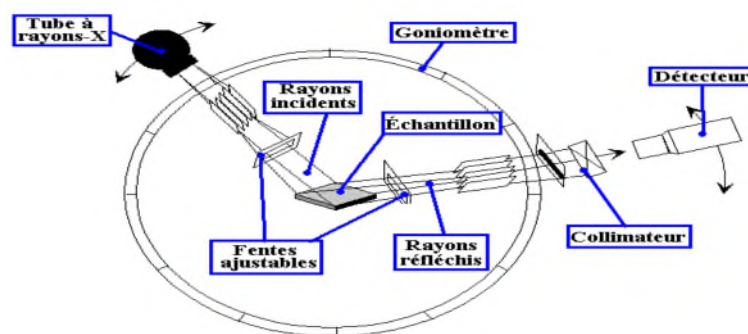


Figure II.17. Schéma d'un spectromètre de diffraction des rayons X.

Le traitement des diffractogrammes ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les fiches d'une base de données faisant correspondre les distances inter-réticulaire (d) aux angles 2Θ enregistrés.

La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes et donc la détermination de la composition minéralogique de l'échantillon analysé.

L'analyse par diffraction des rayons X des quatre échantillons étudiés ainsi que le déchet stabilisé, a été effectuée à l'université des Frères Mentouri de Constantine au moyen d'un spectrophotomètre de diffraction X

II.3.5. Analyse par infrarouge à transformée de fourrier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse exploitée surtout dans l'identification des groupements fonctionnels présents dans une molécule organique. Elle repose sur les interactions entre la matière et la lumière [37]. L'appareil IRTF est schématisé dans la figure II.18.

L'intérêt principal d'une étude d'une molécule organique par IR est :

- L'analyse qualitative : les spectres infrarouges peuvent identifier des substances pures, ou détecter et identifier des impuretés, le spectre d'absorption IR d'un composé pur consiste en une sorte d'empreinte digitale de ce corps ainsi pour identifier une substance pur il suffit d'établir son spectre IR et de le comparer à ceux des divers composés possibles.
- L'analyse quantitative : pour calculer la concentration de la substance à analyser, on utilise la loi de BEER LAMBERT

$$\text{Log } I^0/I = \xi C.L \dots \dots \text{Eq.II.2.}$$

Avec I^0/I : absorbance

L : l'épaisseur de la cellule d'échantillon (cm) ;

ξ : coefficient d'extinction ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) ;

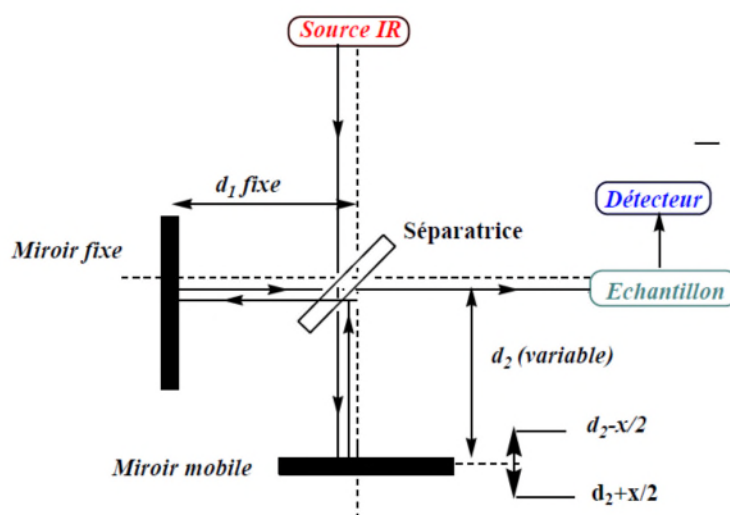


Figure II.18. Schéma d'un appareil IRTF [37].

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Généralement dans la majorité des spectroscopies optiques comme la spectroscopie de fluorescence, l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité. Dans le cas de la spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement émis par la source poly-chromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle. La transition vibrationnelle est également observée lors de la diffusion Raman qui est une spectroscopie de diffusion inélastique utilisant une radiation monochromatique (laser) pour exciter les électrons d'une liaison chimique. Lors de cette interaction il y a émission de radiations à des longueurs d'onde différentes de celle de la radiation incidente [37]. Le principe fonctionnel est schématisé dans la figure II.19.

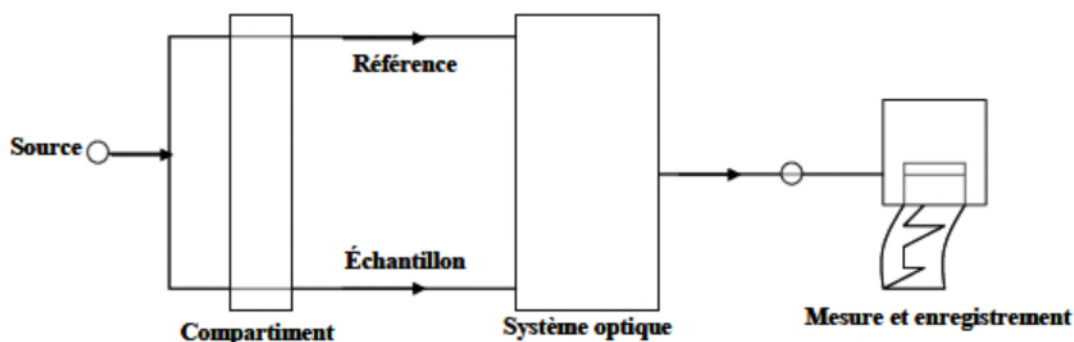


Figure II.19. Schémas du principe fonctionnel.

Nous préparons une poudre (concentration entre 3 à 5% de déchet) en broyant finement le produit solide avec le Bromure de Potassium KBr, préalablement étuvé à $102 \pm 03^\circ\text{C}$. La poudre est ensuite placée dans un moule qui est inséré dans une presse avec laquelle le produit est comprimé en forme de pastille, sous une pression de 60 MPa pendant 03 mn.

Pour les quatre échantillons on a utilisé 80mg du Kbr et 2 mg de l'échantillon. Cette analyse est effectuée à l'université de A.Mira de Bejaïa, au moyen d'un appareil infrarouge à transformée de Fourier INFINITE.

Nous avons aussi analysé le déchet généré en 2017 après stabilisation avec du ciment CPJ, par IRTF, et cela pour la formulation contenant 10% du déchet, en suivant les mêmes étapes de préparation de l'échantillon.

II.3.6. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB- EDX)

La microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse X est une technique puissante et incontournable de caractérisation microstructurale des matériaux. Cette technique en constante évolution s'applique à de nombreux secteurs allant de l'industrie à la recherche [40]. La figure II.20 illustre un microscope électronique à balayage.

L'échantillon est balayé par un faisceau d' e^- formant une sonde de taille très réduite. Sur un écran vidéo balayé en parfaite synchronisation avec l'échantillon, apparaît un point dont l'intensité lumineuse est proportionnelle au signal détecté. La totalité de l'image est constituée par le balayage complet de la zone observée [40].

Cette analyse est effectuée à l'université des Frères Mentouri à Constantine, pour les quatre échantillons étudiés.



Figure II.20. Microscope électronique à balayage [40].

II.3.7. Test de lixiviation TCLP

Les procédures d'extraction simple (test de lixiviation) TCLP sont des méthodes qui s'exécutent en une seule étape. Elles sont retenues en sciences des sols afin de quantifier la disponibilité potentielle des métaux lourds, pour prévoir la prise des éléments essentiels, pour diagnostiquer l'insuffisance ou l'excès des éléments dans les sols. Elles sont encore aujourd'hui, largement employées en raison de leur facilité de mise en œuvre.

De nombreux protocoles ont été développés ces dernières décennies, parmi ces tests on trouve le test de lixiviation TCLP.

La lixiviation ou la percolation d'un matériau peut se produire sur le terrain, par exposition du matériau à l'infiltration naturelle ou aux précipitations ou au laboratoire par la mise en œuvre de test TCLP.

Le procédé de lixiviation (TCLP), est employé par l'agence de protection de l'environnement des Etats Unis pour déterminer la mobilité des produits organiques et inorganiques (40 constituants) dans le liquide, le solide et les pertes multiphasiques [41].

Le principe des tests de lixiviation est de déterminer les phénomènes de fixation des contaminants et de comprendre les mécanismes de relargage. Le principal agent susceptible de véhiculer les éléments toxiques vers l'environnement est l'eau.

Ce sont des tests caractéristiques du comportement à la lixiviation du déchet, ils s'effectuent sur un déchet sous forme d'une boue.

Le test TCLP vise à caractériser le comportement de déchet en cours du temps, en mettant en contact le déchet avec une solution de lixiviation de volume fixe [41].

II.3.7.2. Mode opératoire

- On prépare la solution de lixiviation comme suit :
 - Dans une fiole de 1 L on verse 200 ml d'eau ;
 - On ajoute 5.7 ml d'acide acétique 1N ;
 - On pèse 2.572 de NaOH 1N, et on le dissout dans la fiole ;
 - On ajuste le volume jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée ;
 - On mesure le pH, il doit être 4.93 ± 0.05 ;
- En respectant le rapport L/S= 20, on pèse 10 g de la boue et 200 ml de la solution de lixiviation ;
- on met le mélange dans un bécher qu'on couvre par un para-film ;
- le bécher est porté sur une plaque chauffante et est soumis sous une agitation pendant 18h ;
- pour faciliter la filtration, on laisse le solide pour se décanter ;
- la filtration est faite avec un papier filtre de 0.45 μm de porosité ;
- on acidifie la moitié par l'acide nitrique concentré à $\text{pH} < 2$.

Le test TCLP a été réalisé à l'université A. Mira de Bejaïa pour les quatre échantillons ainsi que pour le déchet stabilisé, en suivant les mêmes étapes sauf qu'on a travaillé avec un

rapport L/S=10, la solution récupéré après lixiviation sera utilisée pour le dosage des éléments en traces par la SAA.

II.3.8. Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)

La spectrométrie d'absorption atomique est une technique décrite pour la première fois par Walsh 1955, qui étudie les absorptions de l'atome libre. C'est une des principales techniques mettant en jeu la spectroscopie dans le domaine U-V visible utilisé en analyse chimique. Elle permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques métaux et non métaux. Les applications sont nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au mg/l (ppm) [42]. La figure II.21 illustre un schéma d'un appareil SAA.

Cette méthode est basée sur la théorie de quantification d'énergie des atomes. L'intensité de rayonnement absorbé selon une longueur d'onde correspondante à l'élément à doser permet de déterminer les concentrations dans l'échantillon par application de la loi de Beer Lambert dont : [42].

$$A = \xi.L.C = \log P/P_0 \dots \dots \dots \text{Eq.II.5}$$

Avec A : Absorbance ;

ξ : Constante caractéristique, dépend de l'atome absorbant en (l /mole cm) ;

L : La longueur de la flamme ;

C : concentration de solution en élément absorbant ;

P: La puissance incidente ; P₀: La puissance absorbée.

La source lumineuse adéquate émet une raie spectrale étroite de spectre de l'élément chimique à doser de cette radiation est modulée par un modulateur avant de traverser la vapeur atomique provenant de l'atomisation de métal à analyser.

Cette radiation est absorbée par les atomes de l'élément à étudier. Il est ensuite isolé par le monochromateur et envoyé sur un détecteur photoélectrique. Le signal émis par le détecteur est transmis à un amplificateur raccorde sur la fréquence de modulation[42].

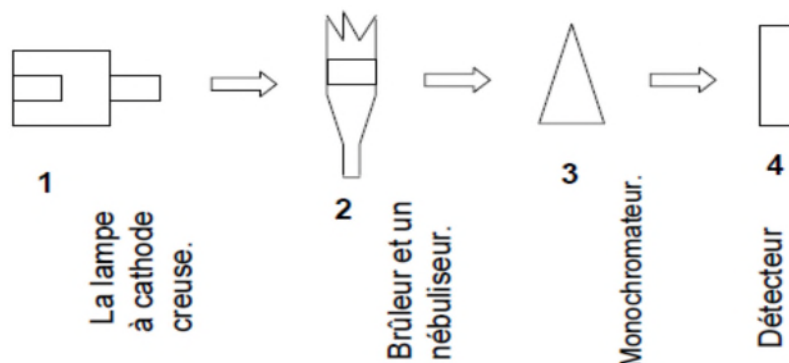


Figure II.21. Schéma d'un appareil SAA.

Cette technique d'analyse a été réalisée à l'université A.Mira de Bejaïa au moyen d'un appareil de SAA de type NOV AA 400 P.

II. 4. Procédé de traitement stabilisation/solidification (S/S) de la boue

Les formulations réalisées dans cette étude sont confectionnées à base de ciment CPJ, et des proportions variables (10%, 20%, 30%, 40%) de la boue résiduaire de l'ENIEM de l'année 2017, et de l'eau distillée. Le tableau II.2 illustre les formulations préparées.

Tableau II. 1. Les formulations de pates réalisées.

Ciment (gr)	Déchet/Ciment (%)	Déchet (gr)	Déchet+Ciment (gr)	Eau (ml)
1350	0	0	1350	675
1350	10	135	1485	742,5
1350	20	270	1620	810
1350	30	405	1755	877,5
1350	40	540	1890	945

Des éprouvettes de ration Eau/Ciment+déchets fixé à 0,5 ont été moulées, une matrice témoin (sans ajout de déchets) a été préparée par le ciment et l'eau déminéralisée. Chaque matériau est préparé dans un malaxeur de 3Kg. Le ciment et les proportions de déchet sont mélangés en premier à vitesse moyenne afin d'obtenir un mélange homogène, l'eau est alors ajouté, donc l'ensemble est malaxé pendant 5 minutes environ. Les mélanges ont été placés dans des moules rectangulaires en acier de dimension (4*4*16 cm³), démoulés après 48

heures, ces éprouvettes vont être soumises à des essais mécaniques après un âge de 7 jours. Le type de moule utilisé est illustré dans la figure II.22.



Figure II.22. Le moule utilisé pour la préparation des éprouvettes.

Lors de la préparation des éprouvettes, un problème important peut survenir, qui est la carbonatation des surfaces, où le dioxyde de carbone atmosphérique peut rapidement donner naissance à une fine couche de calcite (CaCO_3) sur la surface, qui peut obstruer la porosité superficielle et avoir des conséquences importantes sur la vitesse de lixiviation,

Ce qui nous a amené à adapter un mode de préparation des échantillons qui les protègent au maximum de l'air, et le meilleur moyen d'éviter cette carbonatation de surface a été le moulage des échantillons dans des moules en acier, enrobés avec du papier para-film comme le montre la figure II.23, même après le démoulage on les a enveloppé à nouveau, et on les a gardé à l'abri de l'air.



Figure II.23. Les échantillons moulés et enrobés de papier para-film

II.4.1. Détermination des résistances à la flexion et à la compression

II.4.1.1. Objectif de l'essai

Il s'agit de définir les qualités de résistance, c'est-à-dire de déterminer la contrainte de rupture à la traction par la flexion ainsi que par compression des pates en fonction de pourcentage des fines [43].

La résistance est mesurée par la charge maximale qui peut être appliquée à l'éprouvette dans des conditions déterminées avant qu'elle ne soit pliée ou cassée, où les conditions expérimentales utilisées pour la mesure des résistances mécaniques sont celle décrites par la norme NF EN 196-1 pour les pates [43].

II.4.1.2. Principe de l'essai par flexion

Les éprouvettes de mortier ont été placées dans un dispositif de flexion avec une face latérale de moulage sur des rouleaux d'appui et son axe longitudinal perpendiculaire à ceux-ci. La charge a été appliquée verticalement par le rouleau de chargement sur la face latérale opposée du prisme. La charge augmente à raison de $50 \text{ N/s} \pm 10 \text{ N/s}$, jusqu'à la rupture de l'éprouvette [45]. Le principe de mesure est schématisé dans la figure II.24.

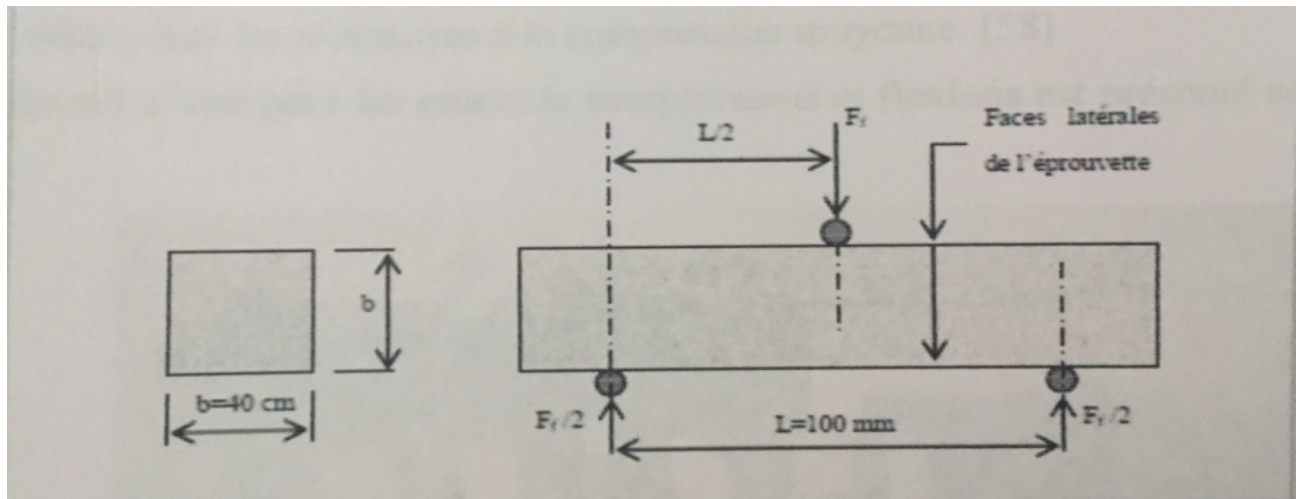


Figure II.24. Mesure de la résistance à la flexion pour des éprouvettes.

L'appareil utilisé pour les essais est une machine reconfigurée au laboratoire de Génie Civil de l'université MOULOU MAAMRI de Tizi-Ouzou, type 65-113M1 (Figure II.25), pour chaque formulation (10%, 20%, 30%, 40%) et cela après 7 jours du durcissement.

II.4.1.3. Principe de l'essai par compression

L'essai consiste à placer l'extrémité du monolithe, de chaque éprouvette obtenue après rupture par flexion, dans la machine d'essai à la compression entre deux plaques d'acier. A l'aide de la machine on presse l'éprouvette à vitesse constante, en lui appliquant une charge progressive jusqu'à rupture de l'éprouvette. On lit sur la machine la charge de rupture F_c et la contrainte de rupture R_c . cette contrainte est appelée résistance à la compression [43].



Figure II.25. Machine de compression et flexion sur les ciments type 65-113M1.

II.4.2. Préparation mécanique et échantillonnage

L'éprouvette contenant 10% du déchet a subi un traitement mécanique, manuellement en utilisant un marteau, puis on a procédé à un concassage au moyen d'un concasseur à mâchoires à un calibre de 1mm suivi d'un broyage à un diamètre $< 100\mu\text{m}$ avec un broyeur à cylindres.

L'échantillonnage a été effectué par quartage pour avoir un échantillon représentatif pour les analyses TCLP, DRX et IFTF.

La méthode de préparation mécanique de déchet stabilisé est schématisée dans la figure II.26.

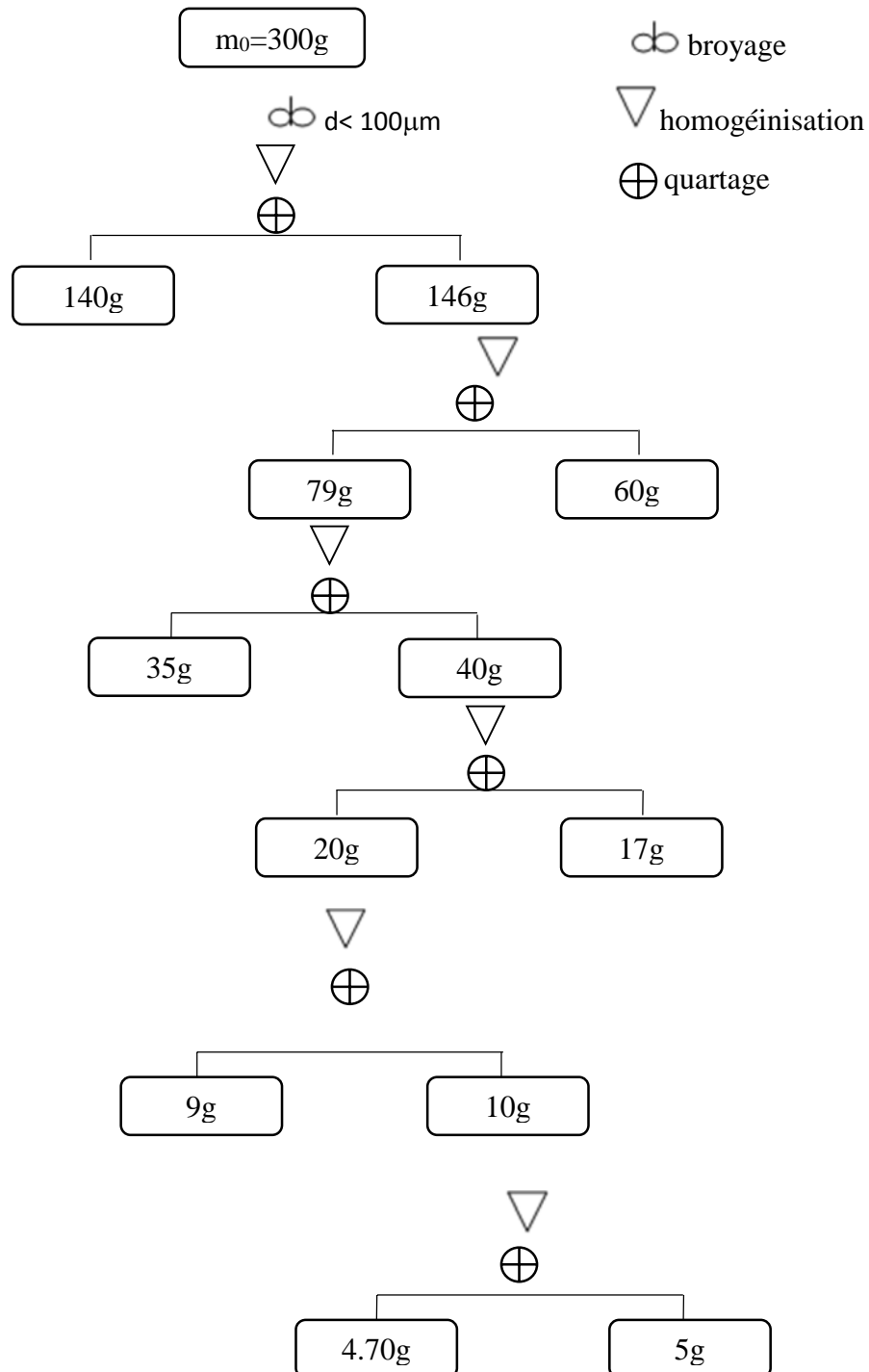


Figure II.26. Schéma représentatif de la méthode de préparation mécanique effectuée pour le déchet stabilisé.

II.5. Conclusion

La base d'une gestion réussie des résidus et des stériles est une caractérisation correcte de ces matériaux, y compris une prévision exacte de leur comportement à long terme. Afin d'atteindre notre objectif on s'est intéressé à :

1. la caractérisation des effluents industriels, qui a été réalisée au sein de l'entreprise en faisant appel à la spectrophotométrie UV-visible ainsi que par des tests rapides.
2. La caractérisation de la boue industrielle issue de la station de neutralisation par attaque acide au niveau de l'ENIEM ainsi que par d'autres méthodes à savoir DRX, IRTF, MEB, et SAA après avoir effectué un test de lixiviation TCLP.

Afin d'évaluer l'efficacité du procédé S/S utilisé on a refait les mêmes analyses qui vont nous permettre d'étudier les phénomènes de fixation des métaux lourds, comme on a déterminé les résistances à la flexion et à la compression.

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats expérimentaux et leurs discussions. Les résultats obtenus permettent de caractériser notre déchet de boues résiduelles de l'ENIEM et de dégager les paramètres d'influence sur le procédé de S/S des déchets dans les matrices cimentaires.

III.2. Caractérisation des effluents liquides

Dans le but de caractériser les effluents générés par les procédés de traitement de surface et de vérifier la fiabilité de la station de neutralisation de l'ENIEM, nous avons analysé certains paramètres au niveau de l'entrée : effluents chromés et l'eau de 2^{ème} stade, ainsi qu'au niveau de la sortie, l'eau de rejet final. Les paramètres concernés sont :

- Le pH et la température ;
- La DCO ;
- Le phosphate total ;
- Le Chrome total et Cr(VI) ;
- Le Nickel, Zinc et le Fer.

La norme utilisée pour l'évaluation de conformité des concentrations de ces paramètres est donnée par l'annexe 2.

III.2.1. Résultats d'analyse des effluents chromés, avant la déchromatation

Les résultats sont donnés dans le tableau III.1 :

Tableau III.1. Résultats d'Analyse des effluents chromés, avant la déchromatation.

Date	paramètre	résultat	Norme	Observation
20/03/2017 à 10h45	pH	6.5	6.5 à 8.5	Conforme
	Cr ⁺⁶	70mg/l	0.01mg/l	Non conforme

La valeur du pH enregistré est de 6.5, ce qui veut dire qu'elle est conforme à la norme de rejet des effluents industriels, elle est due à une auto neutralisation.

La valeur du Cr(VI) enregistrée est très élevée à l'entrée de la station de neutralisation, cela est dû au déversement des bains de chrome, au niveau des ateliers de traitement de surface.

Le chrome exa-valent Cr(VI) est un élément très toxique dont sa teneur ne doit pas dépasser 0.01mg/l dans le rejet, ce qui nécessite son traitement avant de le rejeter dans la nature, la concentration de ce paramètre va être diminué après déchromatation.

III.2.1. Résultats d'analyse de l'eau de deuxième stade de neutralisation

Les résultats d'analyse de l'eau de deuxième stade sont résumés dans le tableau III.2 suivant :

Tableau III.2.Résultats d'analyse de l'eau de deuxième stade de neutralisation.

Date	Paramètre	Résultat	Norme	Observation
20/03/2017 à 10h45	pH	9,00	6,5 à 8,5	Non conforme
	Zn(mg/l)	5,2	3	Non conforme
	P (mg/l)	98	10	Non conforme
	Cr ^t (mg/l)	0,78	0,5	Non conforme
	DCO (mg/l)	254	120	Non conforme
	Ni (mg/l)	0,6	0,5	Non conforme
	Fe (mg/l)	1	5	Conforme

D'après les résultats obtenus les valeurs des paramètres enregistrées ne sont pas conformes aux normes des rejets des effluents industriels, sauf l'élément Fe qui se trouve dans l'eau à une concentration de 1mg/l.

Le pH des eaux de 2^{ème} stade est légèrement élevé avec une valeur de 9, ce paramètre n'est pas encore maîtrisé. On peut lier cette légère augmentation au non contrôle des injections de l'acide sulfurique H₂SO₄ ou de NaOH. Il sera ramené à une valeur qui répond à la norme décrite dans le tableau III.1 avant de rejeter les eaux finales dans l'oued.

L'eau analysée contient du Zn à une valeur non conforme à la norme cette concentration est due au déversement des bains de zinc des ateliers de traitement de surface.

On constate que la concentration du phosphate est très élevée dépassant la norme, cette concentration est due au déversement des bains de phosphatation liés aux ateliers de traitement de surface.

La valeur du Cr enregistrée n'est pas conforme, ce qui indique que le procédé de déchromatation n'est pas encore maîtrisé, cet élément est issu des bains de chromage au

niveau des ateliers de traitement de surface, au niveau de la station l'eau ne sera jetée qu'après traitement final.

La valeur enregistrée du paramètre DCO est très élevée par rapport à la norme, cette valeur est due à la charge importante des bains traités par les huiles et les graisses, ce paramètre n'est pas encore maîtrisé, sa concentration va être diminuée avant le rejet final.

Au deuxième stade de neutralisation, on constate que la concentration du Ni est légèrement élevée en la comparant à la norme, cet élément vient des bains de nickelage au niveau des ateliers de traitement de surface. Sa concentration va être diminuée avant rejet final.

III.2.3. Résultats des analyses des eaux de rejet final de la station de neutralisation

Les résultats des analyses des eaux de rejet final sont présentés dans le tableau III.3 suivant :

Tableau III.3. Les résultats des analyses des eaux de rejet final de la station de neutralisation.

Date	paramètre	Résultats	Norme	Observation
15/03/2017 à 10h00	pH	7,43	6,5 à 8,5	Conforme
	Zn (mg/l)	0,74	3	Conforme
	P (mg/l)	6,3	10	Conforme
	Cr ^t (mg/l)	0,12	0,5	Conforme
	DCO (mg/l)	19	120	Conforme
	Ni (mg/l)	0,5	0,5	Conforme
	Fe (mg/l)	0,22	5	Conforme
	Température °C	23	30	Conforme

En comparant les valeurs des paramètres analysés obtenus aux normes décrites dans le tableau III.3 on constate que les concentrations de ces derniers dans l'eau de rejet final sont conformes aux normes fixées par la réglementation environnementale. On peut dire que les procédés physico-chimiques suivis au niveau de la station de neutralisation sont fiables.

III.3. Caractérisation physico-chimique de la boue résiduaire

III.3.1. Résultats d'attaque acide obtenus à l'ENIEM

Les résultats de cette analyse sont illustrés dans le tableau III.4 suivant :

Tableau III.4. Résultats de l'attaque acide.

Date	Paramètre	C (mg/l)	C (g/kg)	Norme (mg/l)	Observation
26 mars 2017 à 13h00	Zn	1	1	3	Conforme
	Ni	38	38	0.5	Non conforme
	P	250	250	10	Non conforme
	Cr ³⁺	9	9	0.5	Non conforme
	Fe	60	60	5	Non conforme
	Cr ⁺⁶	0,4	0,4	0,01	Non conforme

D'après les résultats obtenus, on constate que la boue résiduaire de l'ENIEM est considérablement concentrée en métaux lourds, dont les concentrations dépassent la norme.

III.3.2. Résultats d'analyse par SAA

Si on remonte au procédé de fabrication des électroménagers au niveau de l'ENIEM, particulièrement au traitement de surface où ils font appel à des métaux lourds à savoir le Nickel, Chrome, Zinc,...etc, l'existence de ces métaux dans le déchet étudiée n'est pas étrange.

Pour le dosage des éléments Pb et Ni, on a fait appel à la SAA qui est une technique élémentaire des solutions aqueuses ou inorganiques. Pour se faire on a utilisé le lixivats obtenus du test TCLP effectué pour les quatre échantillons.

III.3.2.1 Dosage du Plomb

La préparation des solutions étalons du plomb, à partir des solutions mères a servi à l'établissement d'une courbe d'étalonnage (annexe 5) permettant ainsi la lecture des concentrations aux longueurs d'ondes correspondantes. Le tableau III.5 montre les résultats obtenus pour les quatre échantillons.

Tableau III.5. Résultats de dosage de plomb des quatre échantillons.

Boue par année	Abs	C (mg/l)	C (mg/kg)	Norme
2014	0,0018	1,2075	24,5	50 mg/kg
2015	0,0026	1,0705	21,41	
2016	0,0023	1,1136	22,27	
2017	0,0019	1,1960	23,92	

En tenant compte du rapport L/S=20, utilisé lors du test TCLP, les concentrations seront multiplier par 20.

On a marqué l'existence du Plomb dans notre déchet des différentes années, mais à des concentrations conformes à la norme.

III.3.2.2 Dosage du Nickel

La préparation des solutions étalons du Nickel, à partir des solutions mères a servi à l'établissement d'une courbe d'étalonnage (annexe 5) permettant ainsi la lecture des concentrations aux longueurs d'ondes correspondantes. Le tableau III.6 montre les résultats obtenus pour les quatre échantillons.

Tableau III.6. Résultats de dosage du Nickel des quatre échantillons.

Echantillon	Abs	C (mg/l)	C (mg/kg)	Norme
Déchet 2014	0,07	1,63	32,52	50mg/kg 0,5mg/l
Déchet 2015	0,02	0,48	9,566	
Déchet 2016	0,03	0,64	12,848	
Déchet 2017	0,15	2,69	53,8	

En tenant compte du rapport L/S = 20 utilisé lors de la lixiviation par test TCLP, les concentrations obtenues vont être multipliées par ce rapport.

D'après les valeurs de concentration du nickel enregistrées, on constate que le déchet générée en 2017 présente une concentration élevée, en la comparant avec la norme fixée par la réglementation environnementale.

III.3.3. Résultats de l'analyse par Infrarouge (IR)

Les échantillons étudiés (les boues résiduaire de l'ENIEM de différentes années, 2014, 2015, 2016, 2017) sont analysés à l'état solide sous forme des pastilles fines sous pression à vide de 60 MPa, les pastilles sont préparées avec un mélange de 95% de masse de Kbr et 5% de l'échantillon préalablement broyé et séché. Les analyses ont été réalisées sur un spectromètre Infrarouge, les figures (III.1 à II.4) présentent les spectres IR dans un intervalle allant de 4500-500 cm^{-1} .

Les groupements fonctionnels associés à chaque vibration de chaque échantillon sont illustrés sur les tableaux III.7, III.8, III.9, III.10.

Pour l'année 2014 :

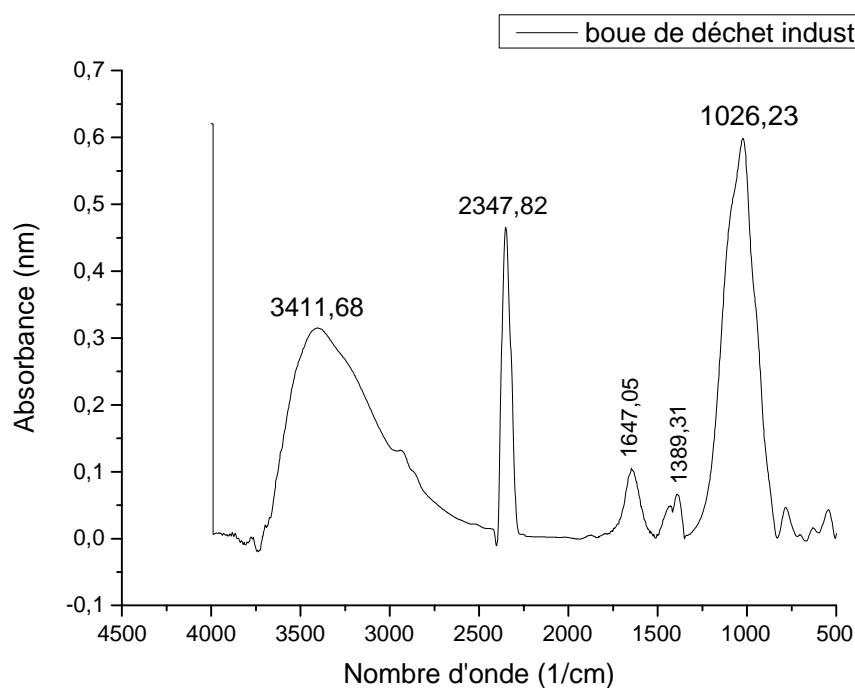


Figure III. 1. Spectre FT-IR de la boue résiduaire 2014.

Tableau III.7. Les groupements fonctionnels associés à chaque vibration de la FT-IR de la boue résiduaire 2014.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attributions		
	Groupement	Vibration	Intensité
1026,23	Ether cyclique	Elongation C-O	Forte
1389,31	CH ₃ (amines)	Elongation de C-N	Forte
1647,05	Amide primaire	Elongation de C=O	Basse
2347,82	Nitriles C≡N	Elongation	Moyenne à forte
3411,68	O-H Intermoléculaire des amines	Elongation de N-H	Forte et large

Pour l'année 2015 :

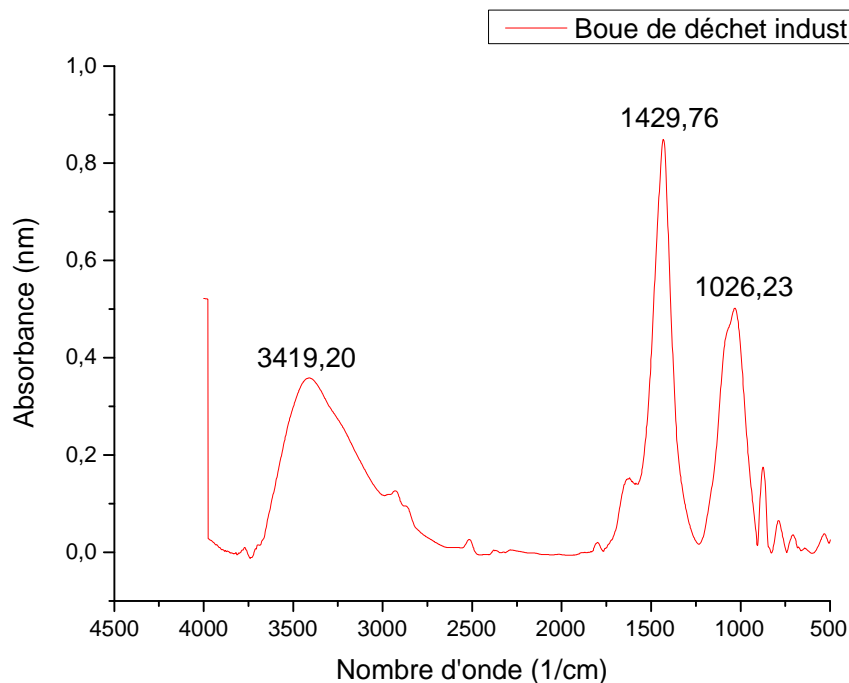


Figure III.2. Spectre FT-IR de la boue résiduaire 2015.

Tableau III.8. Les groupements fonctionnels associés à chaque vibration de la FT-IR de la boue résiduaire 2015.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attributions		
	Groupement	Vibrations	intensité
1026,23	Ether cyclique	Elongation C-O	Forte
1429,76	CH ₃ (amines)	Elongation de C-N	Forte
3419,20	O-H Intermoléculaire des amines	Elongation de N-H	Forte et large

Pour l'année 2016 :

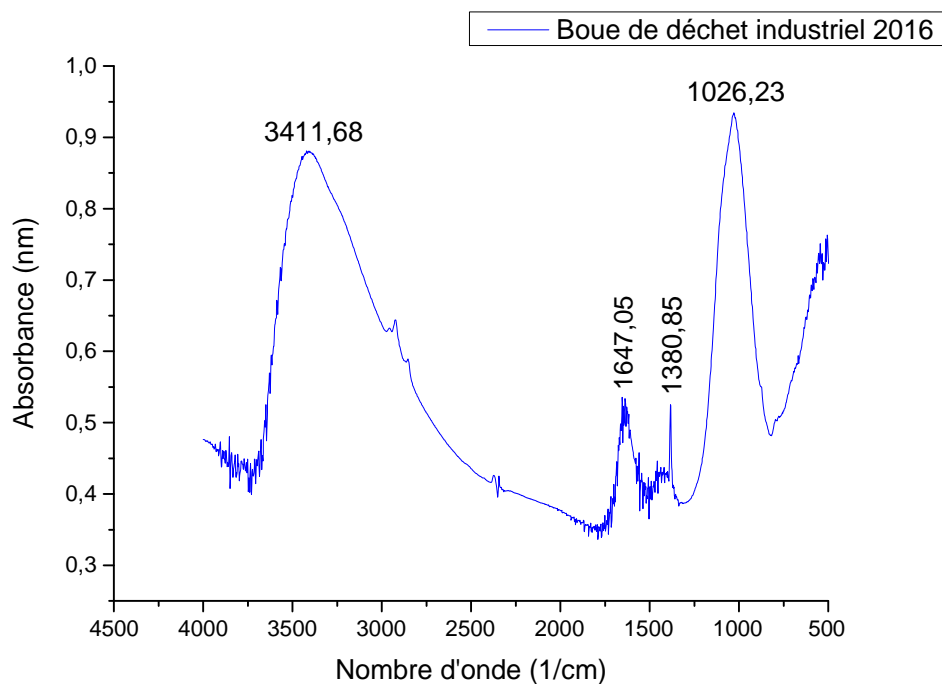


Figure III.3. Spectre FT-IR de la boue résiduaire 2016.

Tableau III.9. Les groupements fonctionnels associés à chaque vibration de la FT-IR de la boue résiduaire 2015.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attributions		
	Groupement	Vibration	Intensité
1026,23	Ether cyclique	Elongation C-O	Forte
1380,85	CH ₃ (amines)	Elongation de C-N	Forte
1647,05	Amide primaire	Elongation de C=O	Basse
3411,68	O-H Intermoléculaire des amines	Elongation de N-H	Forte et large

Pour l'année 2017 :

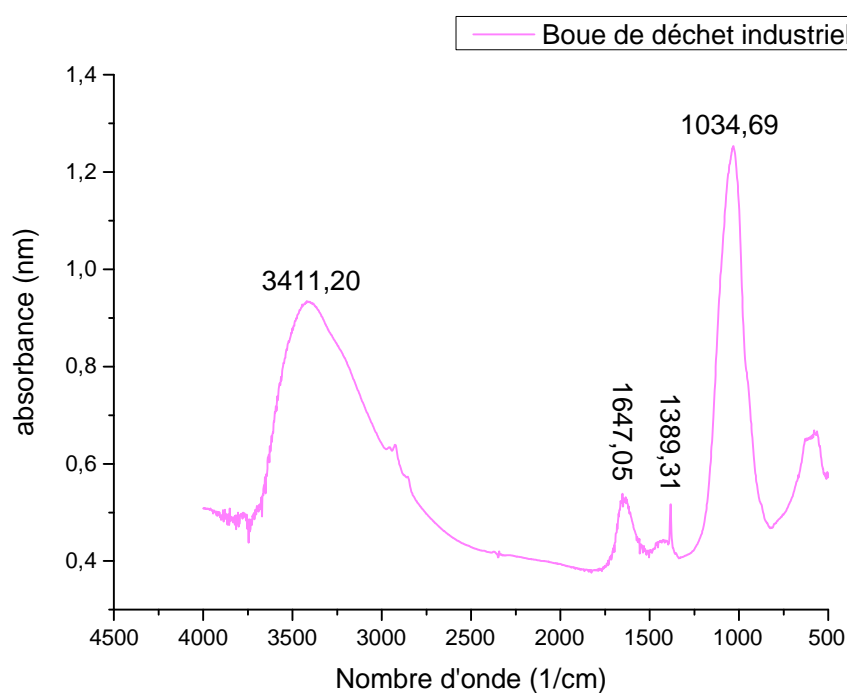


Figure III.4. Spectre FT-IR de la boue résiduaire 2017.

Tableau III.10. Les groupements fonctionnels associés à chaque vibration de la FT-IR de la boue résiduaire 2017.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attributions		
	Groupement	Vibration	Intensité
1034,69	Ether cyclique	Elongation C-O	Forte
1389,31	CH ₃ (amines)	Elongation de C-N	Forte
1647,05	Amide primaire	Elongation de C=O	Basse
3419,20	O-H Intermoléculaire des amines	Elongation de N-H	Forte et large

D'après les spectres présentés dans les figures III.1 à III.4, on remarque que la boue résiduaire de l'ENIEM des différentes années présentes relativement les mêmes groupes fonctionnels, où la bande la plus large est celle de O-H intermoléculaire, observée sur 3410 à 3430 cm⁻¹.

L'échantillon de l'année 2014, présente l'élément C≡N du groupe de cyanure (dérivé des cyanures d'hydrocarbures).

III.3.4. Résultats de l'analyse par la DRX

La minéralogie est le principal moyen de comprendre l'état de coalescence des métaux lourds dans la boue, les figures III.5 à III.8 illustrent les spectres DRX de la boue résiduaire de l'ENIEM des différentes années 2014, 2015, 2016 et 2017.

Les spectrogrammes obtenus lors de cette caractérisation minéralogique montrent la présence des phases cristallines complexes, contenant les éléments chimiques tels que, le nickel, le fer, le plomb, le zinc et le chrome.

Les phases minéralogiques cristallisées recherchées à des valeurs d'angle de diffraction différentes sont illustrées dans les tableaux III.11 à III.14.

Pour l'année 2014 :

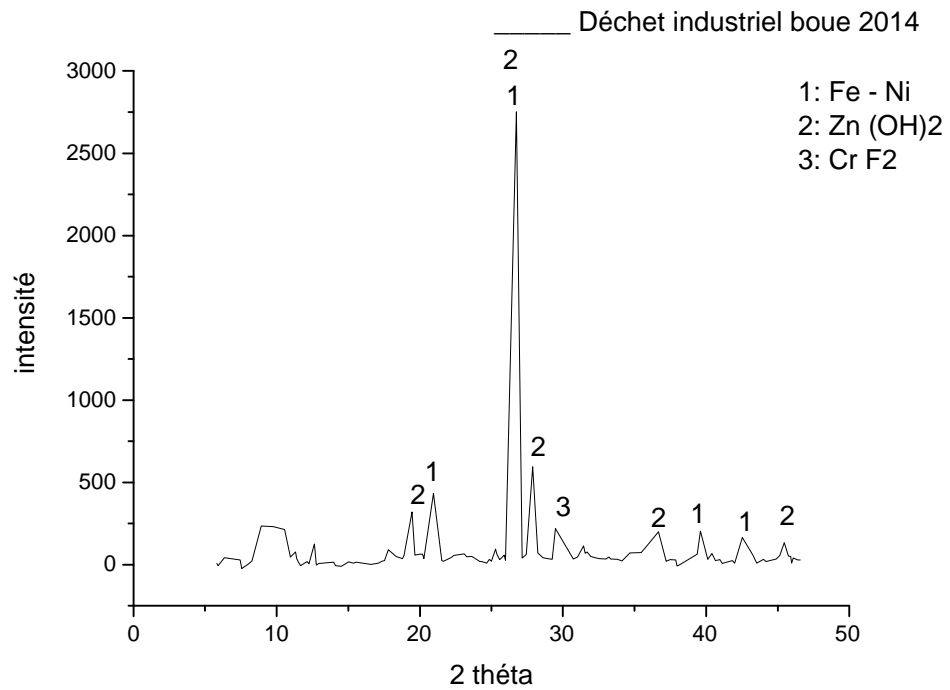


Figure III.5. Spectre DRX de la boue déchet 2014.

Tableau III.11. Valeurs d'angles de diffraction des phases identifiées lors de la DRX pour la boue 2014.

Elément	Formule chimique	2 thêtas
1	Fe-Ni	21,01_ 26,77_ 39,51_ 42,60
2	Zn (OH) ₂	19,45_ 26,54_ 27,78_ 36,73_ 45,38
3	Cr-F ₂	29,48

Pour l'année 2015 :

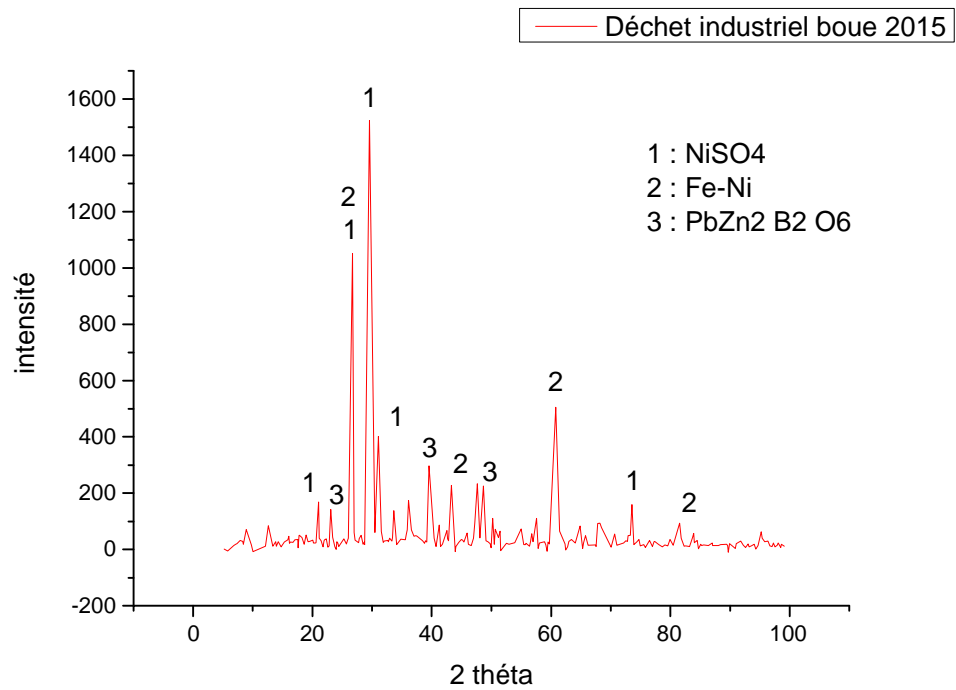


Figure III.6. Spectre DRX de la boue déchet 2015.

Tableau III.12. Valeurs d'angles de diffraction des phases identifiées lors de la DRX pour la boue 2015.

Elément	Formule chimique	2 thêtas
1	NiSO ₄	20,82- 26,67- 29,60- 30,91- 73,42
2	Fe-Ni	26,67- 43,25- 60,78- 81,55
3	PbZn ₂ B ₂ O ₆	23,11- 39,66- 48,77

Pour l'année 2016 :

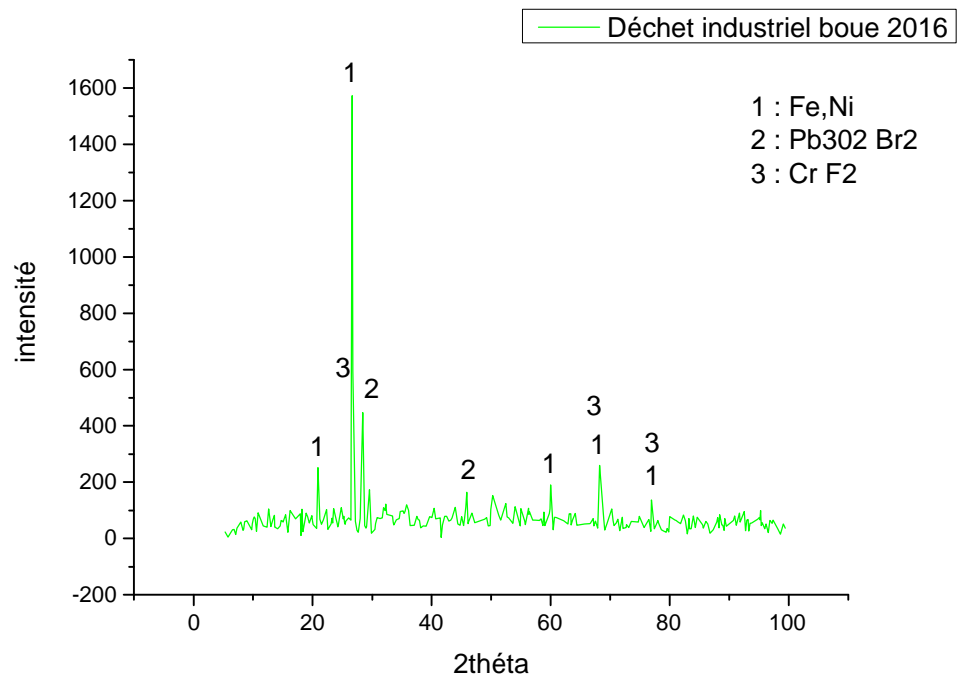


Figure III.7 : Spectre DRX de la boue déchet 2016.

Tableau III.13 : Valeurs d'angles de diffraction des phases identifiées lors de la DRX pour la boue 2016.

élément	Formule chimique	2 thêtas
1	Fe, Ni	20,72- 26,95- 59,80- 68,08- 77,09
2	Pb ₃ O ₂ Br ₂	28,32- 46,31
3	Cr, F ₂	26,95- 68,08- 77,09

Pour l'année 2017 :

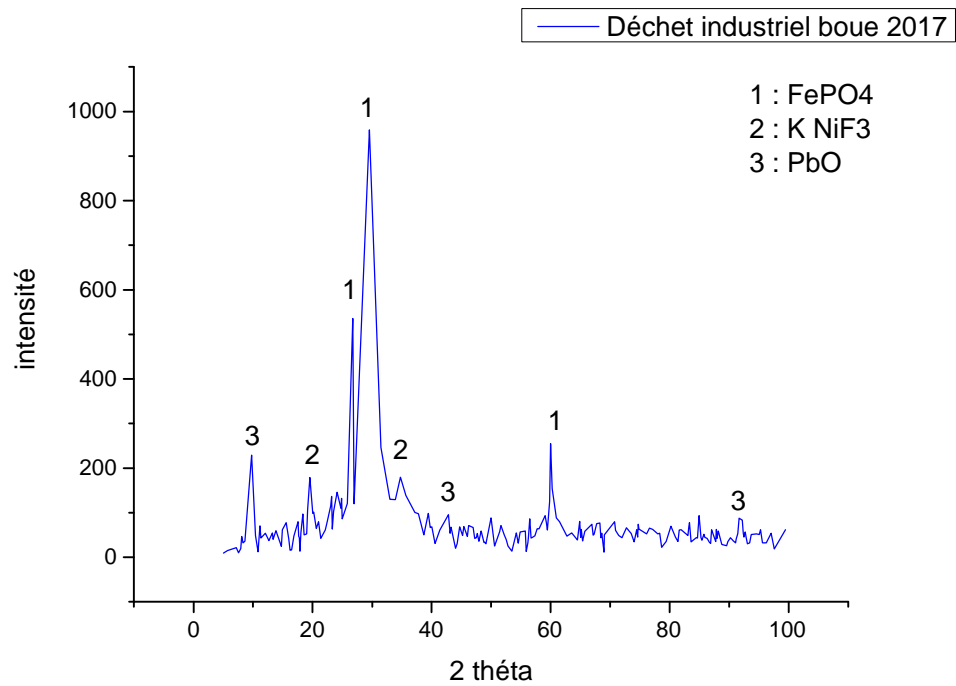


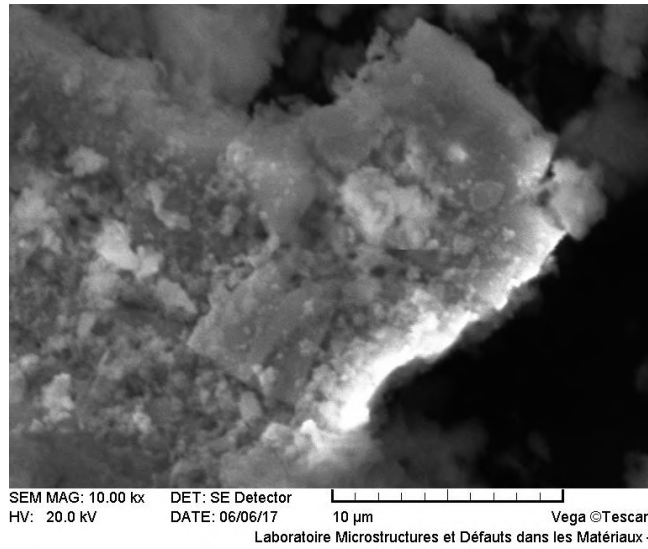
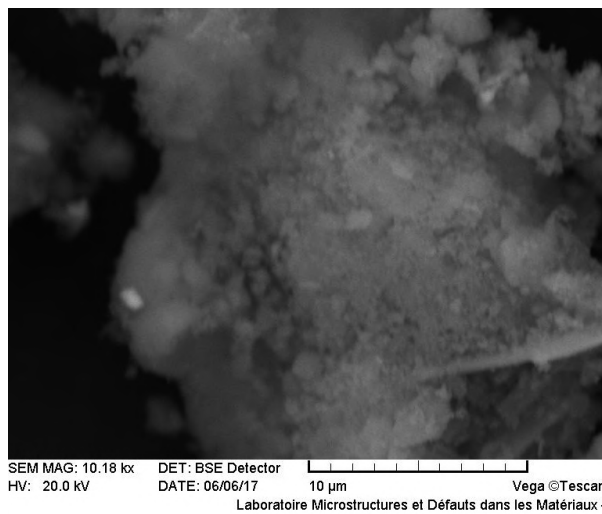
Figure III.8 : Spectre DRX de la boue déchet 2017.

Tableau III.14 : Valeurs d'angles de diffraction des phases identifiées lors de la DRX pour la boue 2017.

élément	Formule chimique	2 thêtas
1	Fe PO ₄	26,59- 29,38- 60,13
2	K NiF ₃	19,34- 34,54
3	PbO	9,66- 42,5- 91,96

III.3.5. Résultats des analyses par le MEB

La micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage pour les quatre échantillons est illustrée dans les figures III.9 à III.13.

Pour l'échantillon 2014**Figure III.9.** Micrographie par MEB de l'échantillon 2014.**Pour l'échantillon 2015****Figure III.10.** Micrographie par MEB de l'échantillon 2015

Pour l'échantillon 2016 :

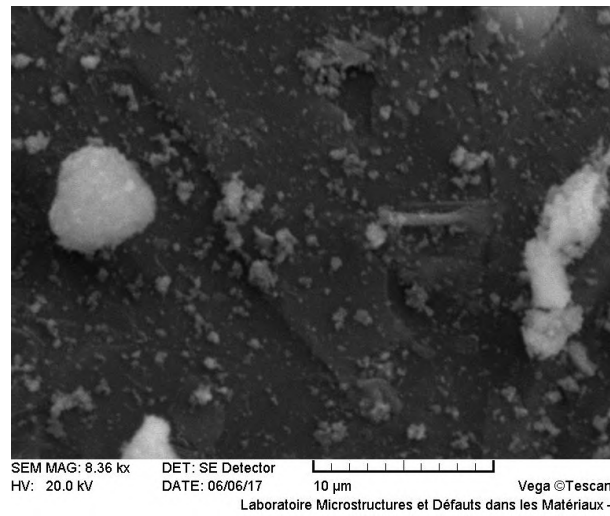


Figure III.11. Micrographie par MEB de l'échantillon 2016

Pour l'échantillon 2017

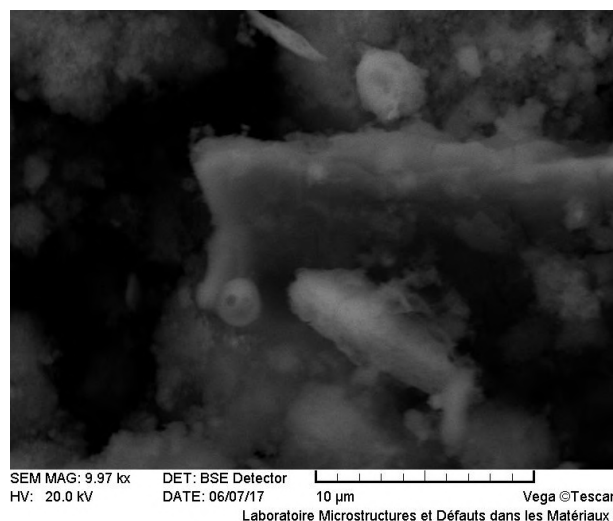


Figure III.12. Micrographies par MEB de l'échantillon 2017.

III.4. Application du procédé de stabilisation/solidification

Afin de suivre l'évolution du caractère polluant de notre échantillon de boue de l'année 2017, plusieurs formulations pâtes ont été conçues à cet effet, selon le protocole expérimental présenté dans le chapitre II. Les matériaux obtenus après une période de cure de 7 jours, ont subi un tat de tests, et les résultats obtenus sont illustrés dans ce qui suit.

III.4.1. Détermination des résistances mécaniques

L'essai de résistance mécanique a été réalisé afin d'étudier l'effet du déchet (la boue résiduaire) et les liants utilisés sur les paramètres de résistance mécanique des formulations. Les propriétés mécaniques du matériau sont acquises par les réactions d'hydratations du ciment et du déchet au cours de la prise, qui correspond à la cristallisation et à l'organisation des hydrates formées en une structure mécaniquement résistante.

La résistance à la flexion et à la compression, des formulations confectionnées à été suivie à 7 jours de cure, et les résultats de l'évolution des résistances mécaniques obtenus sur les formulations confectionnées sont montrés dans le tableau III.15.

Tableau III.15. Représentation des résistances des formulations ayant un âge de 7 jours

Echantillon	Résistance à la flexion (MPa)	Résistance à la compression (MPa)
0%	3,4	46,66
10%	2,76	36
20%	1,00	6,66
30%	0,43	0,83
40%	0,35	0,61

D'après les résultats illustrés en tableau III.15 et figure III.9, on constate que les résistances mécaniques à la flexion et à la compression des échantillons 10%, 20%, 30% et 40% sont inférieures à celle de l'échantillon témoin (0%).

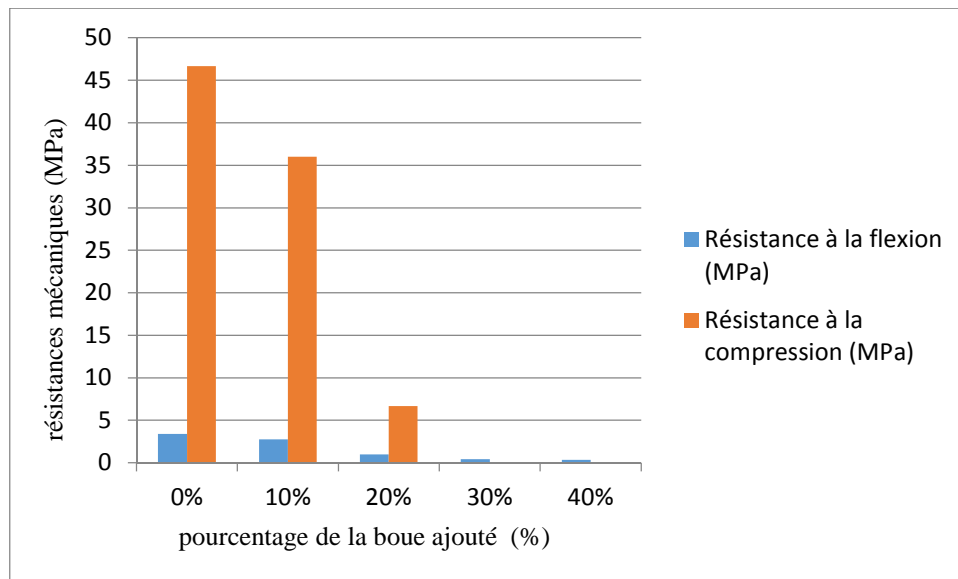


Figure III.13. Représentation de l'évolution de la résistance à la flexion et à la compression en fonction du pourcentage de la boue rajoutée aux formulations.

D'après l'évolution des résistances des formulations, il a été constaté que la résistance mécanique diminue avec l'augmentation de la quantité de la boue rajouté dans les formulations.

L'affaiblissement des résistances mécanique des formulations est engendrés par la diminution des phases minéralogique du ciment (pâtes) dans le mélange aussi la substitution du ciment.

On conclue que les résistances présentées par les formulations (10% et 20%) malgré l'incorporation de la boue résiduaire dans la matrice cimentaire restent importantes et dépassent la norme qui est de l'ordre de 1 MPa.

III.4.2. Résultats d'analyse par SAA

L'efficacité du procédé S/S est définie par deux paramètres :

- La formulation de monolithes et de leur tenue mécaniques ;
- Et par la diminution du caractère polluant des contaminants.

Afin de vérifier l'efficacité de procédé S/S on a refait le test TCLP sur les matériaux S/S, et cela par la comparaison des teneurs en métaux relargués avant et après S/S.

Les résultats obtenus après dosage des deux éléments Pb et Ni sont présentés dans le tableau III.16 :

Tableau III.16. Résultats de dosage du Nickel et du plomb de l'échantillon 2017 stabilisé.

Elément dosé	Abs	C (mg/l)	C (mg/l)	Norme (mg/l)
Pb	0,00316	0,2748	2,748	50mg/l
Ni	0,01838	0,5671	5,671	50mg/l

En tenant compte du rapport L/S=10, utilisé lors du test TCLP, les concentrations seront multiplier par 10.

En comparant les concentrations du chacun de éléments métalliques étudiés Pb et Ni avant application de procédé S/S et après, on constate que les concentrations sont diminuées après S/S, et répondent aux normes. On peut dire que le déchet est stabilisé, grâce à l'efficacité du procédé S/S.

III.4.3. Résultats de l'analyse par FT-IR

La technique IRTF nous apporte des réponses complémentaires intéressantes suite à l'analyse par DRX. L'identification des différentes bandes d'absorption a été réalisée à l'aide des tables de vibration (annexe 7). La figure III.10 et le tableau III.16 illustre les résultats d'identification des résultats des spectres IR obtenus pour l'échantillon 10% de l'année 2017.

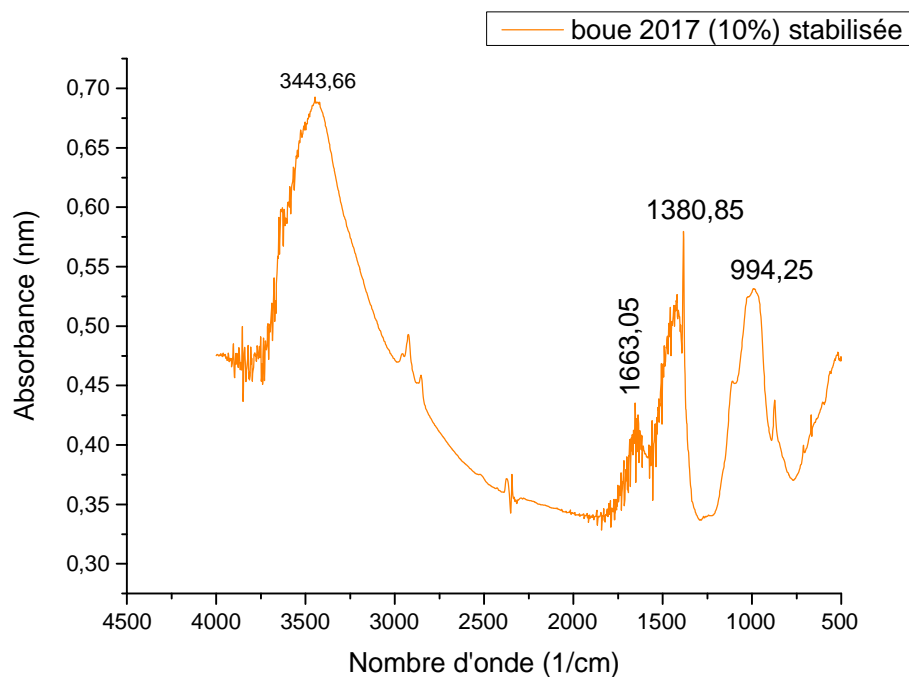
**Figure III.14.** Spectre FT-IR de la boue résiduaire 2017 (10%) stabilisée.

Tableau III.16: Les groupements fonctionnels associés à chaque vibration de la FT-IR de la boue résiduaire 2017 (10%) stabilisée.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attributions		
	Groupement	Vibration	Intensité
994,25	Ether cyclique	Elongation C-O	Forte
1380,85	CH ₃ (alcanes)	Déformation symétrique	Moyenne
1663,05	Amide primaire	N-H déformation dans le plan	Forte
3443,66	O-H LH intermoléculaire	O-H associé dimère (simple pont), élongation	Variable et large

On conclue que le spectre de l'échantillon stabilisé de l'année 2017 (10%), présente les même groupes fonctionnels avec l'échantillon 2017 non stabilisé, dont la bande la plus large est celle d'OH intermoléculaire, observée sur 3420 à 3445 cm⁻¹, mais de vibration et d'intensité un petit peu différente.

III.5. Conclusion

L'étude expérimentale de la boue résiduaire de l'entreprise nationale de l'industrie électroménagère (ENIEM) a été faite sur quatre échantillons des différentes années ; 2014, 2015, 2016 et 2017, ainsi que, pour l'échantillon 2017 stabilisé (10%), aussi sur les effluents de la station de neutralisation, avant et après le traitement.

Les résultats des analyses effectués sur les effluent de la station de neutralisation montrent que les concentrations en métaux lourds dans les effluents à l'entrée de la station sont élevées, mais à la sortie de la station vers l'Oued, les concentrations diminuent, et respectent la norme.

La caractérisation de la boue résiduaire par les différentes techniques d'analyse nous montre que notre déchet, contient des métaux lourds (le fer, le nickel, le chrome, le plomb... etc),et présentes relativement les mêmes groupes fonctionnels, tel que les éthers cycliques,

CH₃ (amines), amide primaire, nitrile C≡N et la bande la plus large est celle d'OH intermoléculaire, observée sur 3410 à 3430 cm⁻¹.

Le procédé de stabilisation/solidification a été effectué sur l'échantillon 2017, avec des différentes proportions (10%, 20%, 30% et 40%), où on conclue que les résistances présentées par les formulations (10% et 20%) malgré l'incorporation de la boue résiduaire dans la matrice cimentaire restent importantes et dépassent la norme qui est de l'ordre de 1 MPa. En comparant les concentrations de chacun des éléments métalliques étudiés Pb et Ni avant application de procédé S/S et après, on constate que les concentrations sont diminuées après S/S, et répondent aux normes. On peut dire que le déchet est stabilisé, grâce à l'efficacité du procédé S/S.

CONCLUSION GENERALE

Les objectifs fixés dans cette étude, à savoir une caractérisation des boues résiduaire de l'entreprise nationale d'industrie électroménagère (ENIEM) de la wilaya de Tizi-Ouzou Algérie, la stabilisation/solidification de ces boues par un ciment CPJ, ont été atteints. Ces objectifs sont programmés afin d'améliorer nos connaissances sur la faisabilité de S/S, par les liants hydrauliques, les boues riches en métaux lourds pour qu'elles soient acceptables dans les centres d'enfouissement technique.

L'étude bibliographique réalisée a permis de rassembler le maximum d'informations sur : le procédé de stabilisation/solidification par les liants hydrauliques, l'étude des interactions entre phases hydratées du ciment et les métaux lourds, les mécanismes d'immobilisation des métaux lourds et les facteurs qui contrôlent l'efficacité de la stabilisation/solidification à base des liants hydrauliques. L'ensemble de ces connaissances ont conduit à mettre en place une campagne expérimentale (un tas de tests) adaptée aux exigences de notre étude.

Plusieurs tests et techniques d'analyse (TCLP, SAA, DRX, IR, MEB, UV) ont été réalisés sur nos boues résiduaire et éprouvettes afin de rendre les résultats comparables et cela pour évaluer l'efficacité de la technique de traitement employée.

Au cours de cette étude plusieurs conclusions ont été tirées, on cite essentiellement :

- ✓ les résultats de la caractérisation des boues résiduaire de l'ENIEM montrent que ces derniers ont un caractère polluant (riche en métaux lourds en particulier le nickel, le plomb, le zinc, le chrome et le fer). La concentration de l'élément Ni dépasse de très loin la norme exigée, d'où la nécessité d'utilisation d'une méthode de traitement à savoir le procédé de stabilisation/solidification par liants hydrauliques;
- ✓ les résultats de résistance mécanique (à la compression et à la flexion) s'avèrent très intéressants car ils répondent à la norme en vigueur ;
- ✓ le procédé de traitement par stabilisation/solidification a montré ces capacités, dans la rétention des métaux lourds. Une rétention de métaux lourds, à l'intérieure de la matrice cimentaire, d'ordre de 90% a été enregistrée. Cela permet de se prononcer en faveur du procédé utilisé en l'occurrence la S/S par liants hydrauliques.

En guise de perspective, nous estimons améliorer le système de traitement par ajout de différents adjuvants qui vont augmenter l'efficacité du procédé afin d'améliorer le critère de rétention de métaux lourds pour une longue durée, d'élargir cette technique à la stabilisation des déchets organiques et enfin d'utiliser la base données établie dans la conception de modèles mathématiques pour prédire le relargage de métaux lourds à long terme.

Références bibliographiques

- [1] Entreprise Nationale Des Industries De L'électroménagers « ENIEM », document, <http://www.eniem.dz>, Algérie, 2014.
- [2] DIB DJ et BELAID GH, étude de la génération et du traitement des effluents industriels et des eaux de chaudières à l'entreprise nationale des industries de l'électroménager (ENIEM) mémoire de fin d'études (MASTER II), UMMTO, Algérie, Juin 2014.
- [3] AZZEGAGH A : étude de l'efficacité de solidification/stabilisation du déchet brut de l'unité de BCR par un liant hydraulique (ciment), université de Bejaïa, mémoire de fin d'études (MASTER II), Algérie, 2010.
- [4] SPERANDIO K : Identification des facteurs mobilisateurs des stratégies de gestion des déchets ménagers mises en œuvre par les collectivités locales, thèse de doctorat, l'institut national des sciences appliquées de Lyon, France, 2001.
- [5] ACKER P : Techniques de l'ingénieur, traité construction, 1980.
- [6] MEZOUARI SANDJAKDINE F : conception et exploitation des centres de stockage des déchets en Algérie et limitation des impacts environnementaux, thèse, université de limoges, Mars 2011.
- [7] les types de déchets et leur stockage, juin 2004, <http://ddaf.oise.agriculture.gouv.fr>
- [8] SAADANI S : comportement des bétons à base de granulats recyclés, mémoire de magister, université des frères MENTOURI Constantine, Algérie, 2009.
- [9] BARNAT S : les boues d'épuration document de synthèse, article, juin 2001.
- [10] AMIR S : contribution à la valorisation de boues de stations d'épuration par compostage : devenir des micropolluants métalliques et organiques et bilan humique du compost, thèse doctorat, 'institut national polytechnique de Toulouse, France, mars 2005.
- [11] KAHIL L et TAAZIBT Z : contribution à l'analyse de la gestion des déchets électroniques par des entreprises étatiques (cas de l'ENIEM) et les réparateurs privés à Tizi-Ouzou, Mémoire de fin d'études (MASTER II), UMMTO, Algérie, Octobre 2016.
- [12] THOMAS D, BENZAZOUA M, BRUNO B, TIKOU B et MAMERT M : mécanisme de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels, revue LA-VERTIGO, Septembre 2006.
- [13] BENGUEDDE-RAHAL W, contribution à l'étude de la bioaccumulation métallique dans les sédiments et différents maillon de la chaine trophique du littoral extrême ouest algérien, thèse, 2010.

- [15] JARDE E, composition organique des boues résiduaire de la station d'épuration lorraine caractérisation moléculaire et de la biodégradation, thèse, université Henri Poincaré-Nancy I, 2002.
- [16] CALAMARI D. food and agriculture organization of the united nations, comité des pêches continentales pour l'Afrique, revue de la pollution dans l'environnement aquatique africain, volume 25 de document technique du CPCA, 1994.
- [17] RAIFFAUD C, produit bio : de quelle qualité parle-t-on, Références (Dijon), Educagri Edition, 2001.
- [18] GOUDET et KOWALSKI, Physique et chimie : 1^{er} et terminale bac pro, Educagri Edition, 2011.
- [19] MATIAS M, Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers, thèse, université de Lyon, Avril 2008.
- [20] KADEM D, Evaluation et comportement des métaux lourds (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn et Mn) dans les sols à vocation agricole à végétation naturelle soumis à une pollution atmosphérique. (El-Hadjar Annaba, est algérien). Influence de la végétation sur la dynamique de ces métaux, thèse, université Mentouri de Constantine, juillet 2005.
- [21] U.S. National Committee for Geochemistry. Panel on the Geochemistry of Water in Relation to Cardiovascular Disease Volume 2884 de Publication, National Research Council, éditeur: National Academie, 1979.
- [22] PHILIPPE THONART et SORY IBRAHIM DIABATE, code de pratique écologiques pour les mines de métaux, 1/MM/17 Section des mines, Division mines et traitement, Direction secteurs publics et des ressources, direction générale de l'intendance environnementale, environnement canada, 2009.
- [23] STELLMAN J. M., Encyclopédie de sécurité et de la santé au travail, Volume 2, International Labour Organisation, 2000.
- [24] BICOCCHI, les polluants et les techniques d'épuration des fumées, Lavoisier, 2009.
- [25] DAVID J, Nickel, Cobalt, and their Alloys, ASM specialy handbook, editor : ASM International, 2000.
- [26] DJEBBAR M, Argiles de maghnia : purification et adsorption de pollution, thèse, université Mentouri de Constantine, 2011.
- [27] GODBEE. H.W et JOY D.S, Assessment of the loss of radioactive isotopes from waste solids to the environment, Part 1: Background and theory, ORNI-4962 (1975).

- [28] BOUCHELAGHEM A, stabilisation et solidification des déchets industriels spéciaux techniques, science et méthode, n°4, 1994.
- [29] OCTEL France, société anonyme, édition 1977.
- [30] APICHAT I, évaluation environnementale des déchets stabilisé/solidifié par liant hydraulique, thèse, institut national des sciences appliquées de Lyon, Décembre 2000.
- [31] PLANEL D, les effets couples, de la précipitation d'espèce secondaire sur le comportement mécanique et la dégradation chimique des bétons, thèse doctorat, université Marne la vallée UFR de sciences et technologie, , juin 2002.
- [32] Agence française de normalisation, liants hydraulique, définition, classification et spécification des ciments, normalisation française, AFNOR, Paris, 1994.
- [33] GLASSER. F.P. Chemistry of cement solidified waste forms. In Chemistry and microstructure of solidified waste forms. Edited by R. D. spence. Boca Raton : Lewis publishers, 1993.
- [34] BEN MEHREZ Ahsen et LOUELH Djamel, "Contribution à l'évolution de la qualité des effluents industriels au niveau de l'entreprise nationale des industries de l'électroménager « ENIEM »", mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme en 2^{ème} année Master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou- Algérie, 2015/2016.
- [35] HOCINE Leila et AMEUR Lyes, "audit environnemental au sein de l'entreprise nationale de l'industrie d'électroménager ENIEM", mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme en 2^{ème} année Master, Université Mouloud Mammeri de TiziOuzou- Algérie, 2015/2016.
- [36] DANGLETERRELaëtitia, "Apport des spectroscopies moléculaires à l'étude des mécanismes de fixation des ions métalliques polluants par les substances humiques. Complexation de Al (III), Pb (II) et Zn (II) par des systèmes modèles". Thèse de Doctorat, Université des sciences et technologies de Lille, 2007.
- [37] CHOUMANEFatima Zohra "Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses", Thèse.université de Tlemcen. Algérie.
- [38] KOLLEREmillian, "Traitement des pollutions industrielles : Eau. Air. Déchets. Sols. Boues". Livre,2^{ème}édition, Technique et Ingénierie, série Environnement et sécurité, juin 2009.
- [39] SERNAFrédéric, LAGNEAU Jeanet CARPENTIERJean-Marc, "diffraction des rayons X et catalyse", Centre de Recherches de l'Industrie Belge de la Céramique Chimie nouvelle N° 116 - octobre 2014.

- [40] MENGUY Nicolas, "microscopies électroniques Polycopié B, Le microscope électronique à balayage (MEB)", université de Paris
- [41] APICHA T imyim, "méthodologie d'évaluation environnementale des déchets stabilisés/solidifiés par liants hydrauliques", thèse, école doctorale de chimie de Lyon- France, 2000.
- [42] PINTA maurice, Spectroscopie d'absorption atomique, Technique de l'ingénieur, 1985.
- [43] PEYRONNARD Olivier, "apports méthodologiques pour la modélisation du comportement à la lixiviation de résidus minéraux, application aux solidifiats de boues d'hydroxydes métalliques", Thèse, l'institut national des sciences appliquées de Lyon-France, 2008.

Annexe 1

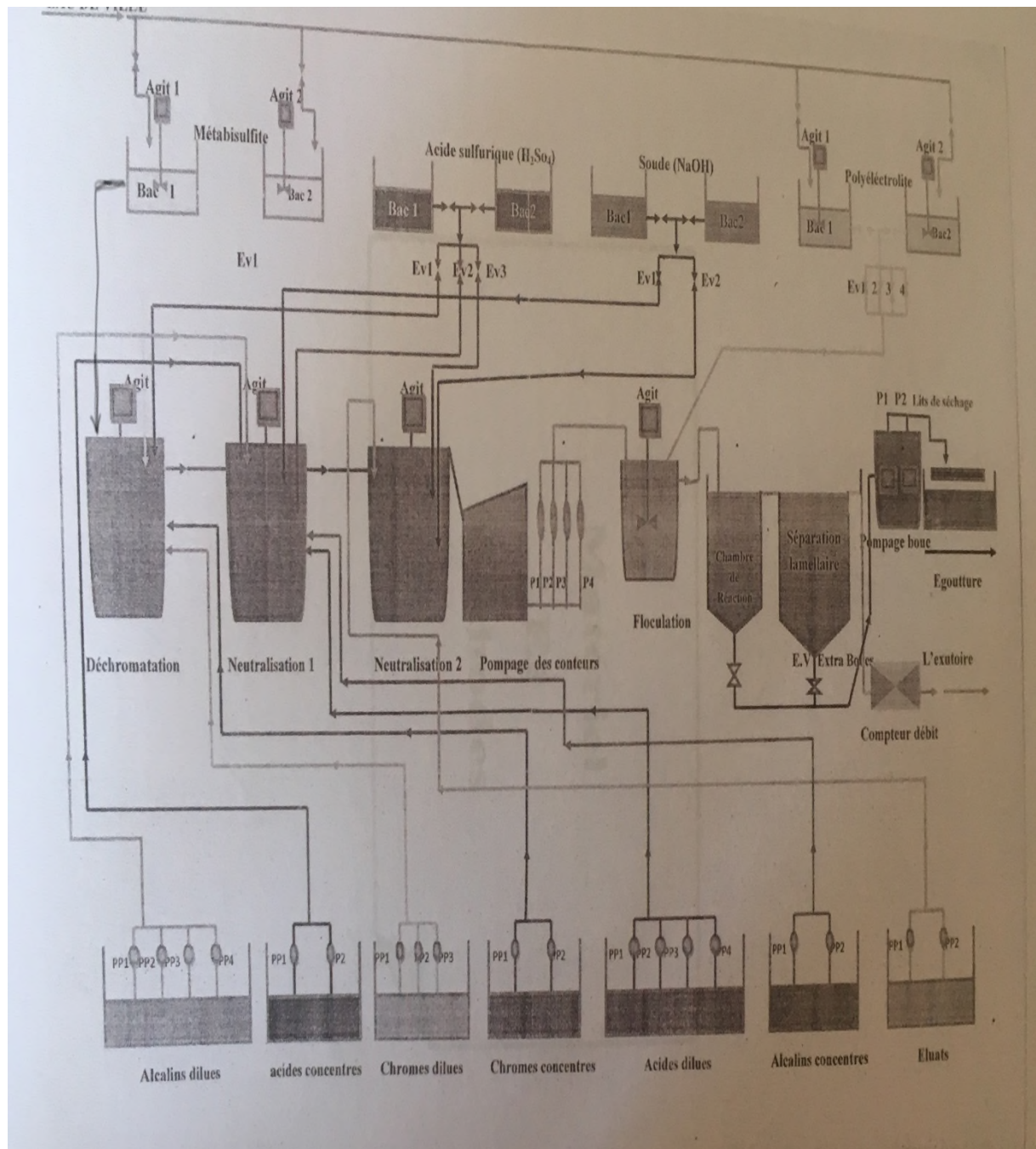


Figure 1. Schéma de la station de neutralisation.

Annexe 2**Tableaux 1.** Valeurs limites des eaux de rejet suivant le décret N° 06-141 du 19 avril 2006

paramètre	Unités	Valeurs limites
pH	/	6.5 à 8.5
Température	°C	30
DCO	Mg/l	120
Phosphate total	Mg/l	10
Chrome total	Mg/l	0.5
Nickel	Mg/l	0.5
Zinc	Mg/l	3
Fer	Mg/l	3

Annexe 3



Figure 2. Réactifs utilisés pour la détermination du phosphate



Figure 3. Réactifs utilisés pour le dosage du Zinc

Annexe 4

REF 918 62
Test 1-62 07.14
NANOCOLOR® Nickel

fr

Méthode :
Détermination photométrique à l'aide de la diméthylglyoxime

Cuve rectangulaire :	50 mm	20 mm	10 mm
Domaine de mesure (mg/L Ni ²⁺) :	0,01–2,00	0,05–5,00	0,1–10,0
Facteur :	01,08	02,65	005,3

Longueur d'onde de mesure (LMH = 5–12 nm) : 436 nm
Temps de réaction : 5 min (300 s)
Température de réaction : 20–25 °C

Contenu du jeu de réactifs :
100 mL Nickel R1
100 mL Nickel R2
100 mL Nickel R3
100 mL Nickel R4

Indications de danger :
Le réactif R1 contient de bromate de potassium 0,1–0,3 %, le réactif R2 contient de l'acide nitrique 5–20 %, le réactif R3 contient de l'acétate 10–25 %, le réactif R4 contient de l'acétate 90–98 %, H314, H350 Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves. Peut provoquer le cancer.
P201, P202, P260, P280, P301+330+331, P303+361+353, P304+340, P305+351+338, P308+313, P405, P501 Se procurer les instructions avant utilisation. Ne pas manipuler avant d'avoir lu et compris toutes les dispositions de sécurité. Ne pas respirer les vapeurs. Porter des gants de protection/un équipement de protection des yeux. EN CAS D'INGESTION : rincer la bouche. NE PAS faire vomir. EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU (ou les cheveux) : Enlever immédiatement tous les vêtements contaminés. Rincer la peau à l'eau/Se doucher. EN CAS D'INHALATION : transporter la personne à l'extérieur et la maintenir dans une position où elle peut confortablement respirer. EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer. EN CAS D'exposition prouvée ou suspectée : consulter un médecin. Garder sous clef. Eliminer le contenu récipient conformément à la réglementation en vigueur. Pour avoir des informations supplémentaires, contactez s.v.p. une fiche de données de sécurité.

Examens préliminaires :
En cas d'incertitude quant à l'ordre de grandeur de la concentration dans l'échantillon à analyser, un test rapide avec une languette QUANTOFIX® Nickel (10–1000 mg/L Ni²⁺, REF 913 05) donne une information rapide. On peut en tirer la dilution nécessaire pour la détermination et l'analyse peut être préparé directement.

Interférences :
Pour vérifier l'absence de complexants interférents, nous conseillons comme test préliminaire le test NANOCOLOR® Complexants organiques 10 (REF 985 052).

Le cyanure de nickel et les complexes cyanés de nickel ne sont pas dosés.
La détermination du nickel total se fait après une minéralisation avec NANOCOLOR® NanOx Métal (REF 918 978) ou avec le sel de minéralisation (REF 918 06).
La cuve intérieure : 1 mg/L Cu ; ≤ 0,05 mg/L Ni.
N'influent pas : ≤ 1 mg/L Co, Mn ; ≤ 5 mg/L Cr ; ≤ 20 mg/L Fe ; ≤ 100 mg/L Ca, Zn.
Cette méthode convient aussi pour l'analyse de l'eau de mer.

Indication :
Veuillez contacter MACHERY-NAGEL afin d'obtenir un mode opératoire spécial pour l'exécution simplifiée dans un bécher (sans ajuster le volume) et exploitation avec une cuve de 50 mm.

Accessoires nécessaires : fioles jaugées 25 mL, pipette à piston avec embouts
Introduire respectivement dans une fiole jaugée de 25 mL.

Echantillon	Blanc
20 mL de l'échantillon à analyser (la valeur du pH de l'échantillon doit être comprise entre pH 1 et 13)	20 mL de l'échantillon à analyser (la valeur du pH de l'échantillon doit être comprise entre pH 1 et 13)
1 mL R1	—
1 mL R2, mélanger	—
1 mL R3, mélanger	—
1 mL R4, mélanger	—

Indication : La couleur jaune formée après addition de R2 doit à nouveau disparaître après addition de R3.
Ajuster le volume dans les deux fioles à 25 mL avec de l'eau distillée et mélanger. Après 5 min transvaser dans les cuves rectangulaires et mesurer.

Mesure :
Pour les photomètres NANOCOLOR® voir manuel, test 1-62.

Mesure avec des eaux troubles ou colorées :
Pour tous les photomètres NANOCOLOR®, se reporter au mode d'emploi, utiliser la touche pour la valeur de correction.

Photomètres étrangers :
Contrôler le facteur pour chaque type d'appareil au moyen de la mesure des standards.

Assurance qualité :
NANOCONTROL Multistandard Métaux 2 (REF 925 016)

Réduction du volume de l'analyse :
Afin d'augmenter le nombre de déterminations, préparer dans une fiole jaugée de 10 mL : 8 mL de l'échantillon + 0,4 mL de R1 + 0,4 mL de R2 + 0,4 mL de R3 + 0,4 mL de R4, utiliser des semi-microcuves (REF 919 50).

Elimination des déchets :
Le contenu des cuves et des fioles peut être jeté à l'évier après l'avoir dilué avec de l'eau.

MACHERY-NAGEL GmbH & Co. KG Neumann-Neander-Str. 6-8 · 52355 Düren · Allemagne
Tél. : +49 24 21 969-0 · Fax : +49 24 21 969-199 · info@mn-net.com · www.mn-net.com
En France : MACHERY-NAGEL EURL · 1, rue Gutenberg · 67722 Hœrdt · France
Tél. : 03 88 68 22 68 · Fax : 03 88 51 76 88 · sales-fr@mn-net.com

Figure 4. Fiche technique utilisée pour la détermination du Nickel

REF 985 024
Test 0-24 10.13
NANOCOLOR® Chromate 5

fr

Méthode :
Détermination photométrique à l'aide de la diphénylcarbazide

cuve ronde	semi-microcuve 50 mm
Domaine de mesure :	0,1–4,0 mg/L CrO ₄ ²⁻
Facteur :	0,021
Domaine de mesure :	0,05–2,00 mg/L Cr(VI)
Facteur :	00,94
Longueur d'onde de mesure (LMH = 5–12 nm) :	540 nm
Temps de réaction :	5 min (300 s)
Température de réaction :	20–25 °C

Contenu du jeu de réactifs :
20 cuves rondes Chromate 5
1 cuve ronde avec 5 mL de Chromate 5 R2
Le contenu des 20 cuves rondes Chromate 5 peut être coloré en rose, mais n'a pas d'influence pour la détermination.

Indication de danger :
Ce test ne comprend pas de produits dangereux devant être signalés selon les directives de la CE.

Interférences :
Les ions chrome(III) ne sont pas dosés par cette méthode. La détermination du chrome total se fait après une minéralisation avec NANOCOLOR® NanOx Métal (REF 918 978) ou à l'aide de NANOCOLOR® Chrome total (REF 918 253).
Ne gênent pas : Al, Ba, Bi, Ca, Mn(II), Ni, Pb, Sn, Zn.
Le cuivre > 0,2 mg/L et le fer > 5 mg/L perturbent la mesure par sous-estimation. Les colorations, les turbidités et de plus grandes quantités de substances organiques, ainsi que des matières oxydantes et réductrices gênent.
Cette méthode convient aussi pour l'analyse de l'eau de mer.

Exécution :
Accessoires nécessaires : pipette à piston avec embouts
Ouvrir une cuve ronde, ajouter
4,0 mL de l'échantillon à analyser (la valeur du pH de l'échantillon doit être comprise entre pH 1 et 7) et
200 µL (= 0,2 mL) de R2, fermer et mélanger.
Nettoyer la cuve à l'extérieur et mesurer après 5 min.

Des concentrations plus faibles en chromate (0,005–0,500 mg/L Cr(VI)) peuvent être déterminées avec des semi-microcuves 50 mm (REF 919 50) :

Echantillon	Blanc
Ouvrir une cuve ronde, ajouter 4,0 mL de l'échantillon à analyser (la valeur du pH de l'échantillon doit être comprise entre pH 1 et 7) et 200 µL (= 0,2 mL) de R2, fermer et mélanger.	Ouvrir une cuve ronde, ajouter 4,0 mL d'eau distillée et

Transvaser le contenu des cuves rondes dans des semi-microcuves 50 mm et mesurer après 5 min (méthode 1241/2).

Mesure :
Pour les photomètres NANOCOLOR® et PF-12 voir manuel, test 0-24.

Mesure avec des eaux troubles ou colorées :
Pour tous les photomètres NANOCOLOR®, se reporter au mode d'emploi, utiliser la touche pour la valeur de correction.

Photomètres étrangers d'autres fabricants :
Pour d'autres photomètres, vérifier si l'utilisation de cuves rondes est possible. Contrôler le facteur pour chaque type d'appareil au moyen de la mesure des standards.

Assurance qualité :
NANOCONTROL Chromate (REF 925 24) ou NANOCONTROL Multistandard Métaux 1 (REF 925 015) pour chrome total

Indication :
Pour déterminer la concentration en chromate de bain galvaniques ou en chrome(VI) soluble cimentaire, veuillez contacter MACHERY-NAGEL afin d'obtenir un mode opératoire spécial.

MACHERY-NAGEL GmbH & Co. KG Neumann-Neander-Str. 6-8 · 52355 Düren · Allemagne
Tél. : +49 24 21 969-0 · Fax : +49 24 21 969-199 · info@mn-net.com · www.mn-net.com
En France : MACHERY-NAGEL EURL · 1, rue Gutenberg · 67722 Hœrdt · France
Tél. : 03 88 68 22 68 · Fax : 03 88 51 76 88 · sales-fr@mn-net.com

Figure 5. Fiche technique utilisée pour la détermination des chromates

REF 985 096 fr

Test 0-96 08.14

NANOCOLOR® Zinc 4

Méthode :
Détermination photométrique à l'aide du zincion

Domaine de mesure :	0,10-4,00 mg/L Zn ²⁺
Facteur :	02,08
Longueur d'onde de mesure (LMH = 5-12 nm) :	620 nm
Temps de réaction :	1 min (60 s)
Température de réaction :	20-25 °C

Contenu du jeu de réactifs :
20 cuves rondes Zinc 4
1 cuve ronde avec 5 mL de Zinc 4 R2
1 flacon avec 3 g de Zinc 4 R3
1 cuillère de mesure 85 mm

Indications de danger :
Les cuves rondes contiennent 20 x 40 mg de sodium tétraborate 30-60% et de cyanure de potassium 7-15%, le réactif R2 contient d'hydrate de chloral 20-100%, le réactif R3 contient d'eau oxygénée 20-80%.

H300, H310, H316, H330, H360 Mortel en cas d'ingestion. Mortel par contact cutané. Provoque des lésions oculaires graves. Mortel par inhalation. Peut nuire à la fertilité. Peut nuire au fœtus.

P201, P202, P260, P273, P284, P286, P301+310, P302+352, P304+340, P305+351+338, P308+313, P330, P361+353, P403+233, P405, P501

Interférences :
Mesurer le pH des échantillons acides, alcalins et tamponnés après addition de l'échantillon (pH visé : 6,5-9,5) et, le cas échéant, porter à pH 9. Si une turbidité apparaît après addition de l'échantillon, utiliser cette solution pour ajuster le zéro de l'appareil (avant addition du réactif R2). Puis ajouter le réactif R2 et procéder à la détermination du zinc. Si la turbidité est très forte, le précipité doit être éliminé par filtration sur une membrane (REF 918 50).
Ne gêner pas : < 5000 mg/L Ca²⁺; < 1000 mg/L SO₄²⁻; < 500 mg/L Cr(VI); < 250 mg/L Mg²⁺; < 50 mg/L PO₄³⁻; < 10 mg/L Al³⁺; Ni²⁺; < 5 mg/L Cr(III); Cu²⁺; Fe²⁺; < 0,5 mg/L Cd²⁺; < 0,1 mg/L Mn

Pour déterminer une concentration en zinc en présence de fortes teneurs en manganèse, veuillez contacter MACHÉREY-NAGEL afin d'obtenir un mode opératoire spécial.
Pour la détermination du zinc total, exécuter préalablement une minéralisation à l'aide de NANOCOLOR® NanoOx Métal (REF 918 978) ou à l'aide du set de minéralisation (REF 915 08). En général, la détermination doit être effectuée contre un blanc manuel (eau distillée minéralisée avec NANOCOLOR® NanoOx Métal).

Après dilution (1+1), cette méthode convient aussi pour l'analyse de l'eau de mer.

Exécution :
Accessoires nécessaires : pipette à piston avec embouts

Ouvrir une cuve ronde, ajouter 4,0 mL de l'échantillon à analyser (la valeur du pH de l'échantillon doit être comprise entre pH 3 et 7) et dissoudre complètement les résidus. Ajouter 200 µL (= 0,2 mL) de R2, fermer et mélanger. Nettoyer la cuve à l'extérieur et mesurer après 1 min.

Mesure :
Pour les photomètres NANOCOLOR® et PF-12 se reporter au mode d'emploi, test 0-96.

Mesure avec des eaux troubles ou colorées :
Pour tous les photomètres NANOCOLOR®, se reporter au mode d'emploi, utiliser la touche pour la valeur de correction.

Photomètres étrangers :
Pour d'autres photomètres, vérifier si l'utilisation de cuves rondes est possible. Contrôler le facteur pour chaque type d'appareil au moyen de la mesure des standards.

Assurance qualité :
NANOCOLOR® Multistandard pour les métaux 2 (REF 925 015)

Élimination des déchets :
Après la mesure, ajouter 1 cuillère de mesure de Zinc 4 R3 pour détoxifier le contenu de la cuve.

MACHÉREY-NAGEL GmbH & Co. KG · Neumann-Neander-Str. 6-8 · 52355 Düren · Allemagne
Tél. : +49 24 21 969-0 · Fax : +49 24 21 969-199 · info@mn-net.com · www.mn-net.com
En France : MACHÉREY-NAGEL EURL · 1, rue Gutenberg · 67222 Hoerdt · France
Tél. : 03 88 68 22 68 · Fax : 03 88 51 78 98 · sales-fr@mn-net.com
FD 14122 / 4311707 / 985 096 / 1 1053

Figure 6. Fiche technique utilisée pour la détermination du Zinc.

Art. n° 918 36 fr

Test 1-36 06.08

NANOCOLOR® Fer

Méthode :
Détermination photométrique à l'aide de la 1,10-phénanthroline

Cuve rectangulaire :	50 mm	20 mm	10 mm
Domaine de mesure (mg/l Fe) :	0,01-2,00	0,05-7,00	0,1-15,0
Facteur :	01,29	03,23	006,5
Longueur d'onde de mesure (LMH = 5-12 nm) :	492 nm		
Facteur :	01,41	03,53	007,1
Longueur d'onde de mesure (LMH = 5-12 nm) :	470 nm		
Temps de réaction :	5 min (300 s)		
Température de réaction :	20-25 °C		

Contenu du jeu de réactifs :
100 ml Fer R1
20 g Fer R2
1 cuillère de mesure 85 mm
100 ml Fer R3
100 ml Fer R4

Indication de danger :
Le réactif R2 contient de chlorure d'hydroxylamine > 80%.
R22 Nocif en cas d'ingestion. R36/38 Irritant pour les yeux et la peau. R43 Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau. R48/22 Nocif: risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par ingestion. R50 Très toxique pour les organismes aquatiques. S22 Ne pas respirer les poussières. S24 Éviter le contact avec la peau. S37 Porter des gants appropriés. S51 Éviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de données de sécurité.

Examen préliminaire :
En cas d'incertitude quant à l'ordre de grandeur de la concentration dans l'échantillon à analyser, un test rapide avec une languette QUANTOFIX® Fer 2-100 mg/l Fe²⁺ (Art. n° 913 08) donne une information rapide. On peut en tirer la dilution nécessaire pour la détermination et l'analyse peut être préparée directement.

Interférences :
Pour vérifier l'absence de complexants interférents, nous conseillons comme test préliminaire le test NANOCOLOR® Complexants organiques 10 (Art. n° 985 052).
N'interfère pas : ≤ 5 mg/l Co; ≤ 25 mg/l Cu, Ni, Zn; ≤ 100 mg/l PO₄³⁻.
Cette méthode convient aussi pour l'analyse de l'eau de mer.

Indications :
Si selon la méthode décrite, on ne détermine que le fer dissous et les composés du fer soluble. Pour la distinction du fer total et du fer dissous, nous recommandons les méthodes suivantes.

A) Détermination du fer dissous après filtration avec l'assortiment de 60 filtres membrane 0,45 µm (Art. n° 916 50)
B) Détermination du fer total après minéralisation avec NANOCOLOR® NanoOx Métal (Art. n° 918 978) ou avec le set de minéralisation (Art. n° 915 08). Veuillez contacter MACHÉREY-NAGEL afin d'obtenir un mode opératoire spécial pour l'exécution simplifiée dans un bécher (sans ajuster le volume) et l'exécution avec une cuve de 50 mm.

Exécution :
Accessoires nécessaires : fioles jaugées 25 mL, pipette à piston avec embouts
Introduire respectivement dans une fiole jaugée de 25 mL :

Echantillon	Blanc ⁽¹⁾
20 ml de l'échantillon à analyser (la valeur du pH de l'échantillon doit être comprise entre pH 1 et 7)	20 ml de l'échantillon à analyser (la valeur du pH de l'échantillon doit être comprise entre pH 1 et 7)
1 ml de R1, mélanger	
1 cuillère de mesure de R2, mélanger	
1 ml de R3, mélanger	
1 ml de R4, mélanger	

⁽¹⁾ Pour la détermination en domaine de mesure basse avec les cuves de 50 mm un blanc manuel (de l'eau distillée plus les réactifs) est nécessaire. Ajuster le volume dans les deux fioles à 25 mL avec de l'eau distillée et mélanger. Après 5 min transvaser dans les cuves rectangulaires et mesurer.

Détermination des ions fer(II) :
Exécution comme décrit ci-dessus, mais sans addition du réactif Fer R2.

Mesure :
Pour les photomètres NANOCOLOR® voir manuel, test 1-36.

Mesure avec des eaux troubles ou colorées :
Pour tous les photomètres NANOCOLOR®, se reporter au mode d'emploi, chapitre 5.11, utiliser la touche pour la valeur de correction.

Photomètres étrangers :
Contrôler le facteur pour chaque type d'appareil au moyen de la mesure des standards.

Assurance qualité :
NANOCOLOR® Multistandard Métaux 1 (Art. n° 925 015) ou Multistandard pour les eaux potables (Art. n° 925 018)

Réduction du volume de l'analyte :
Afin d'augmenter le nombre de déterminations, préparer dans une fiole jaugée de 10 mL 8 mL de l'échantillon + 0,4 mL R1 + 1/2 petite cuillère de mesure R2 + 0,4 mL R3 + 0,4 mL R4, utiliser des semi-microcuves (Art. n° 919 50).

Élimination des déchets :
Le contenu des cuves et des fioles peut être jeté à l'évier après l'ajout d'eau de l'eau.

MACHÉREY-NAGEL GmbH & Co. KG · Neumann-Neander-Str. 6-8 · D-52355 Düren (Allemagne)
Tél. : +49 24 21 969-0 · Fax : +49 24 21 969-199 · e-mail: sales-de@mn-net.com
En France : MACHÉREY-NAGEL EURL · 1, rue Gutenberg · 67222 Hoerdt · France
Tél. : 03 88 68 22 68 · Fax : 03 88 51 78 98 · e-mail: sales-fr@mn-net.com
FD 14122 / 4311707 / 985 096 / 1 1053

Figure 7. Fiche technique utilisée pour la détermination du Fer.

REF 985 055
Test 0-55 05.15
NANOCOLOR® ortho Phosphates et Phosphate total 45

fr

Méthode :
Détermination photométrique en tant que bleu de molybdène après hydrolyse acide et oxydation à 100-120 °C

Domaine de mesure :	5,0-50,0 mg/L P (PO ₄ -P)	15-150 mg/L PO ₄ ³⁻
Facteur :	047,8	0146.

Longueur d'onde de mesure (LMH = 5-12 nm) : 690 nm
Minéralisation : 30 min à 120 °C / 60 min à 100 °C
Temps de réaction : 10 min (600 s) à 20-25 °C

Contenu du jeu de réactifs :
20 cuves rondes Phosphate total 45
1 tube avec NANOCOLOR Phosphate total 45 R2
1 tube avec NANOCOLOR Phosphate total 45 R3
1 cuve ronde avec 5 mL de Phosphate total 45 R4

Indications de danger :
Le réactif R2 contient du peroxydisulfate de sodium 20-100 %, le réactif R4 contient de l'acide sulfurique 5-15 %.
H317, H334 Peut provoquer une allergie cutanée. Peut provoquer des symptômes allergiques ou d'asthme ou des difficultés respiratoires par inhalation.
P261, P272, P280, P302+352, P304+340, P333+313, P342+311, P363 Éviter de respirer les poussières. Les vêtements de travail contaminés ne doivent pas sortir du lieu de travail. Porter des gants de protection / un équipement de protection des yeux. EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU : Laver abondamment à l'eau /... EN CAS D'INHALATION : transporter la personne à l'extérieur et la maintenir dans une position où elle peut confortablement respirer. En cas d'inhalation ou d'irritation cutanée : consulter un médecin. En cas de symptômes respiratoires : Appeler un CENTRE ANTIPOISON / un médecin /... Laver les vêtements contaminés avant réutilisation. Pour avoir des informations supplémentaires, commandez s.v.p. une fiche de données de sécurité.

Examens préliminaires :
En cas d'incertitude quant à l'ordre de grandeur de la concentration dans l'échantillon à analyser, un test rapide avec une languette QUANTOFIX® Phosphate (3-100 mg/L PO₄³⁻, REF 913 20) donne une information rapide. Il en résulte la dilution nécessaire pour la détermination et l'analyse peut être préparée directement.

Interférences :
Des précipités obtenus après minéralisation peuvent être retenus par des filtres membrane. Pour des teneurs plus élevées en substances organiques et / ou phosphore organique, voir minéralisation à l'aide de NANOCOLOR® NanoX Métal (REF 919 876).
Ne gêner pas : ≤ 1000 mg/L S²⁻ ; ≤ 500 mg/L NO₂⁻ ; ≤ 0,1 mg/L As (seulement pour les ortho phosphates) ; ≤ 1000 mg/L Cu, Fe, Si ; ≤ 100 mg/L Cr(III).
La méthode ortho P convient aussi pour l'analyse de l'eau de mer.

Exécution :
Accessoires nécessaires : pipette à piston avec embouts

Phosphate total :
Ouvrir une cuve ronde, ajouter
200 µL (= 0,2 mL) de l'échantillon à analyser (la valeur du pH de l'échantillon doit être comprise entre pH 9 et 10) et :
1 NANOCOLOR R2
Fermer à fond, mélanger, placer dans le bloc chauffant et enclencher le chauffage.
Après 30/60 min, sortir la cuve du bloc chauffant et laisser refroidir à température ambiante.
Ajouter
1 NANOCOLOR R3 et
200 µL (= 0,2 mL) R4, mélanger.
Nettoyer la cuve à l'extérieur et mesurer après 10 min.

Ortho Phosphates :
Filtrer l'échantillon.
Ouvrir une cuve ronde, ajouter
200 µL (= 0,2 mL) de l'échantillon à analyser (la valeur du pH de l'échantillon doit être comprise entre pH 9 et 10),
1 NANOCOLOR R3 et
200 µL (= 0,2 mL) R4, fermer à fond et mélanger.
Nettoyer la cuve à l'extérieur et mesurer après 10 min.

Indication :
La différence entre la phosphate total sans addition de Phosphate total R2 et les ortho phosphates donne la teneur en phosphates condensés.

Mesure :
Pour les photomètres NANOCOLOR® et PF-12 voir manuel, test 0-55.

Mesure avec des eaux troubles ou colorées :
Pour tous les photomètres NANOCOLOR®, se reporter au mode d'emploi, utiliser la touche pour la valeur de correction.

Photomètres étrangers :
Pour d'autres photomètres, vérifier si l'utilisation de cuves rondes est possible. Contrôler le facteur pour chaque type d'appareil au moyen de la mesure des standards.

Assurance qualité :
NANOCONTROL Multistandard pour les eaux d'infiltration (REF 925 013)

MACHERY-NAGEL GmbH & Co. KG · Neumann-Neander-Str. 6-8 · 52355 Düren · Allemagne
Tél. : +49 24 21 969-0 · Fax : +49 24 21 969-199 · info@mn-net.com · www.mn-net.com
En France : MACHERY-NAGEL EUROL, 1, rue Gutenberg · 61722 Hœrdt · France
Tél. : 03 88 68 22 68 · Fax : 03 88 21 76 68 · sales-fr@mn-net.com
PD 14122 / A031018 / 985 055 / 0504

Figure 8. Fiche technique utilisée pour la détermination du phosphate.

REF 985 033
Test 0-33 10.09
NANOCOLOR® DCO 300
Demande chimique en oxygène

fr

Méthode :
Détermination photométrique de la diminution de concentration en chromates après une oxydation de 2 heures à l'aide du dichromate de potassium, de l'acide sulfurique et du sulfate d'argent à 148 °C

Domaine de mesure :	50 - 300 mg/l DCO	50 - 300 mg/l DCO
Facteur :	0296.	0284.

Longueur d'onde de mesure (LMH = 5-12 nm) : 436 nm / 445 nm
Temps de réaction : 2 h
Température de réaction : 148 °C

Contenu du jeu de réactifs :
20 cuves rondes DCO 300
1 cuve ronde avec le blanc "NULL"

Indications de danger :
Les cuves rondes contiennent de l'acide sulfurique 80% et du sulfate de mercure(II) < 0,5% Hg.
R20/21/22 Nocif par inhalation, contact avec la peau et par ingestion. R33 Danger d'effets cumulatifs. R35 Provoque de graves brûlures. R52/53 Nocif pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique. S13 Conserver à l'écart des aliments et boissons, y compris ceux pour animaux. S26/28 En cas de contact avec les yeux ou la peau, se laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste. S60 Eliminer les cuves rondes comme un déchet dangereux. S61 Eviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de données de sécurité. Utiliser le récipient de sécurité (REF 916 37) pour secouer les cuves DCO.

Interférences :
Pour des teneurs en chlorures supérieures à 1500 mg/l, l'échantillon doit être dilué ou il faut utiliser un Agent masquant les chlorures (REF 918 911). Pour la détermination de la concentration de chlorure nous conseillons comme test préliminaire les languettes QUANTOFIX® Chlorure (REF 913 21).
Après la réaction dans le bloc chauffant, la solution ne peut présenter la moindre turbidité, sinon la valeur DCO mesurée sera trop faible. Laisser la turbidité se déposer à l'aide de sulfate de mercure.
Cette méthode ne convient pas pour l'analyse de l'eau de mer.

Exécution :
Accessoires nécessaires : bloc chauffant NANOCOLOR®, pipette à piston avec embouts

Indication :
Pour les échantillons à teneur élevée en chlorures, il est important de suspendre le précipité dans la cuve (en secouant) avant d'ajouter l'échantillon.

Ouvrir une cuve ronde, la tenir inclinée et ajouter lentement, sans mélanger, 2,0 ml de l'échantillon à analyser.
Fermer la cuve à fond, l'insérer dans le récipient de sécurité et secouer en la tenant au bouchon (Attention) la cuve s'échauffe / la solution reste trouble jusqu'à ce qu'elle soit chauffée. La placer ensuite dans le bloc chauffant.
Enclencher le chauffage.
Après 2 h, sortir la cuve du bloc chauffant, 10 min plus tard (la cuve est encore chaude), la secouer et laisser refroidir à température ambiante.
Nettoyer la cuve à l'extérieur et mesurer.

Mesure :
Pour les photomètres NANOCOLOR® et PF-10/PP-11 voir manuel, test 0-33.

Photomètres étrangers :
Pour d'autres photomètres, vérifier si l'utilisation de cuves rondes est possible. Contrôler le facteur pour chaque type d'appareil au moyen de la mesure des standards.

Assurance qualité :
NANOCONTROL DCO 160 (REF 925 26) ou Multistandard pour les eaux de rejet 1 (REF 925 011)

Conservation :
Conserver le kit dans un endroit frais, sec et à l'abri de la lumière solaire.

Référence :
Procédé Normalisé Allemand pour l'examen des eaux, des eaux usées et des boues (DIN 38 409 - H41-1)

MACHERY-NAGEL GmbH & Co. KG · Neumann-Neander-Str. 6-8 · D-52355 Düren (Allemagne)
Tél. : +49 24 21 969-0 · Fax : +49 24 21 969-199 · e-mail : sales-de@mn-net.com
En France : MACHERY-NAGEL EUROL, 1, rue Gutenberg · B.P. 135 · F-61722 Hœrdt
Tél. : 03 88 68 22 68 · Fax : 03 88 21 76 68 · sales-fr@mn-net.com
PD 14122 / M117M / 985 033 / 0506

Figure 9. Fiche technique utilisée pour la détermination de la DCO.

Annexe 5

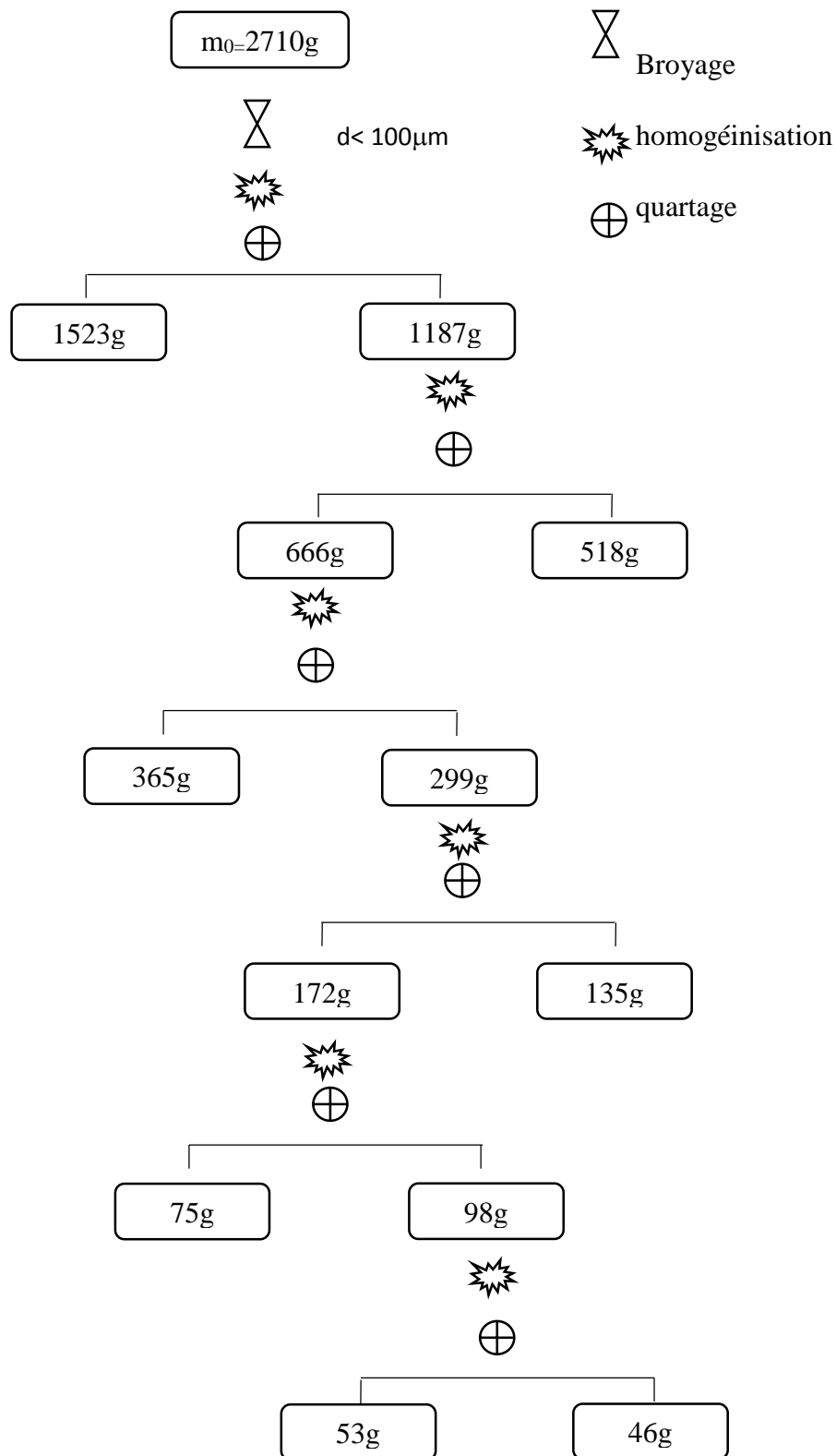


Figure 10. Schéma représentatif de la méthode de préparation mécanique effectuée pour l'échantillon.

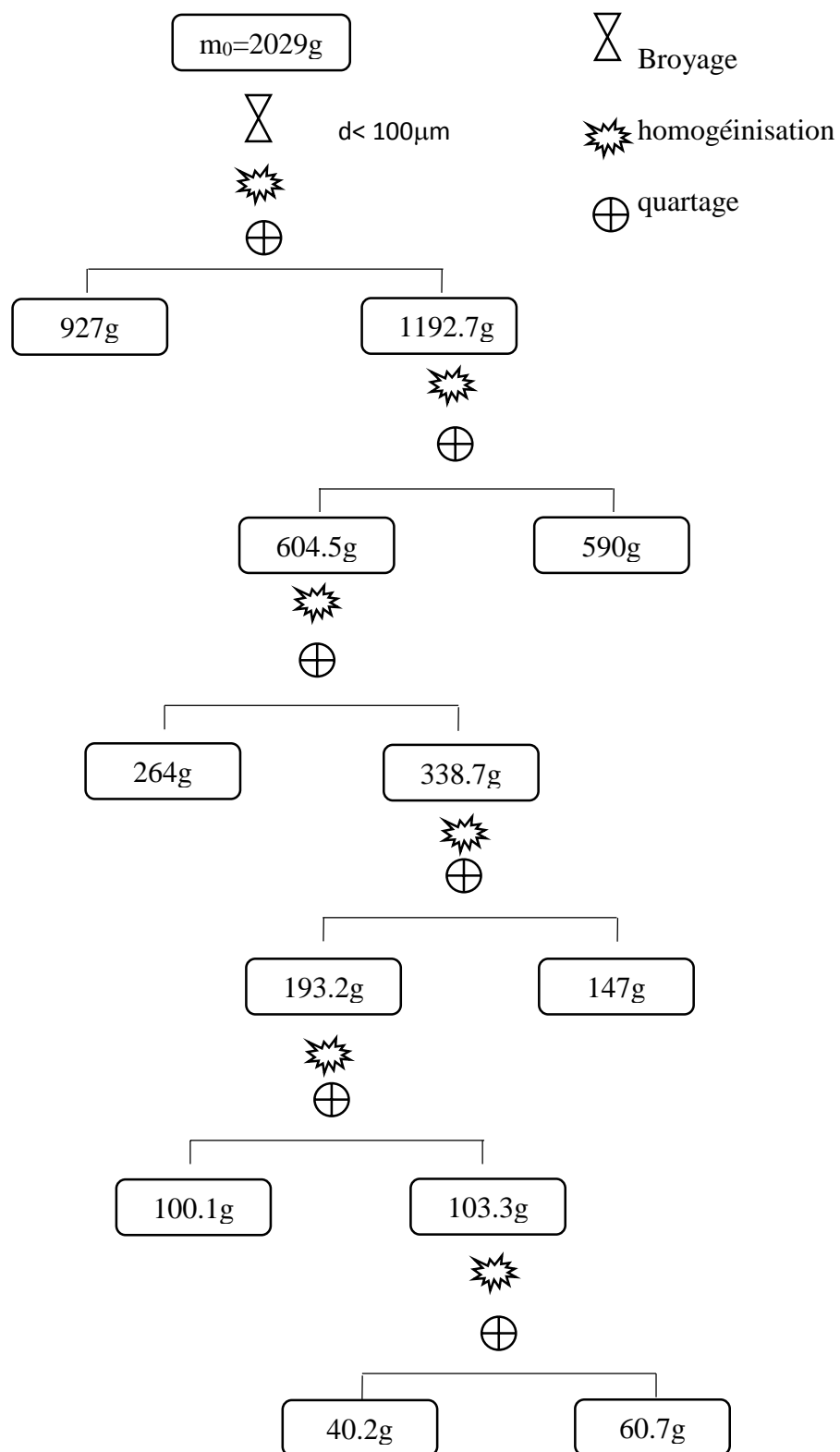


Figure 11. Schéma représentatif de la méthode du quartage effectuée pour l'échantillon 2016.

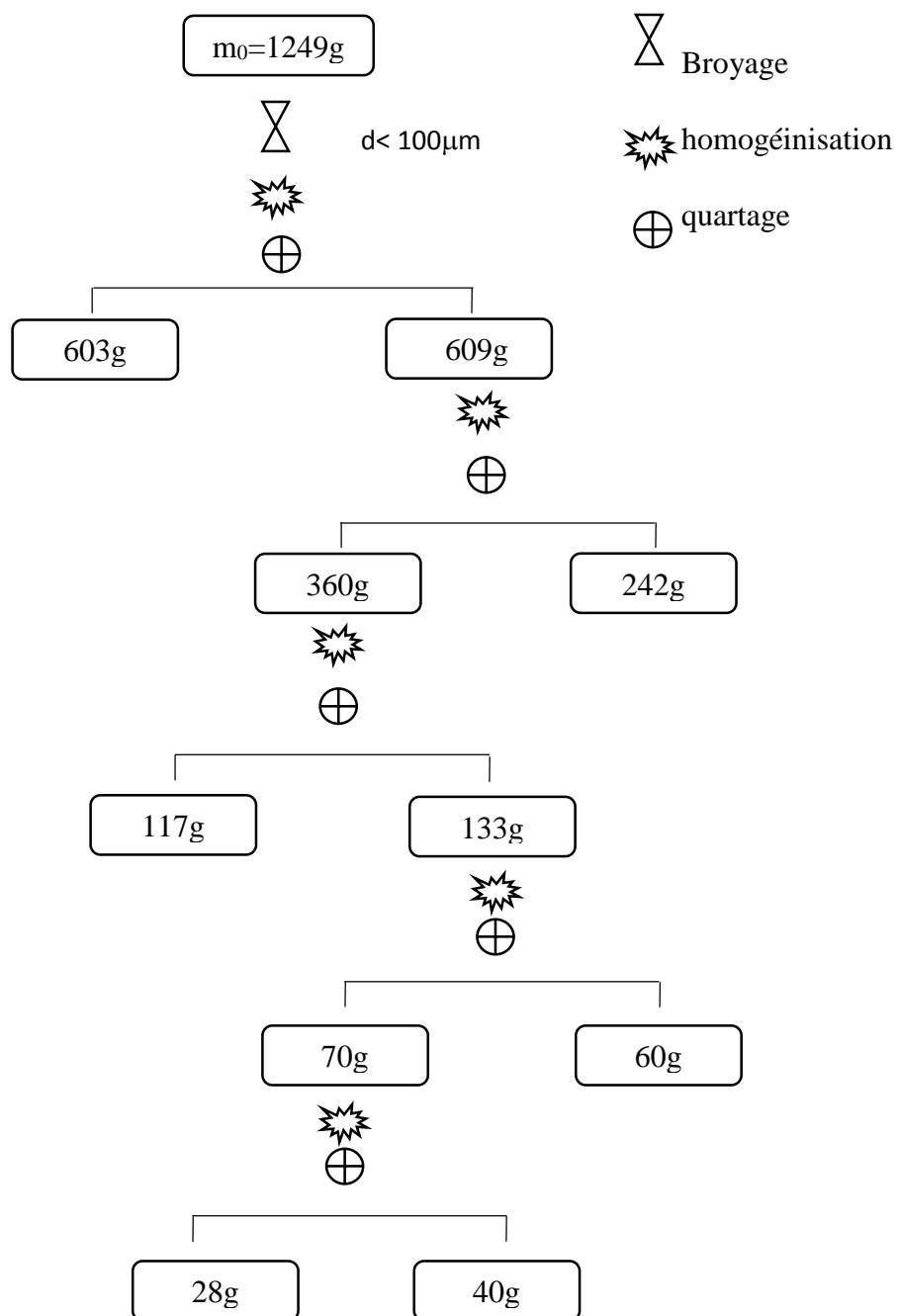


Figure II.12. Schéma représentatif de la méthode quartage effectuée pour l'échantillon 2017.

Annexe 6

Tableau 2. Les valeurs d'étalonnage du Pb

C(mg/l)	2	4	6	8	10	12	14	18
Abs	0.003	0.008	0.012	0.018	0.023	0.029	0.035	0.047

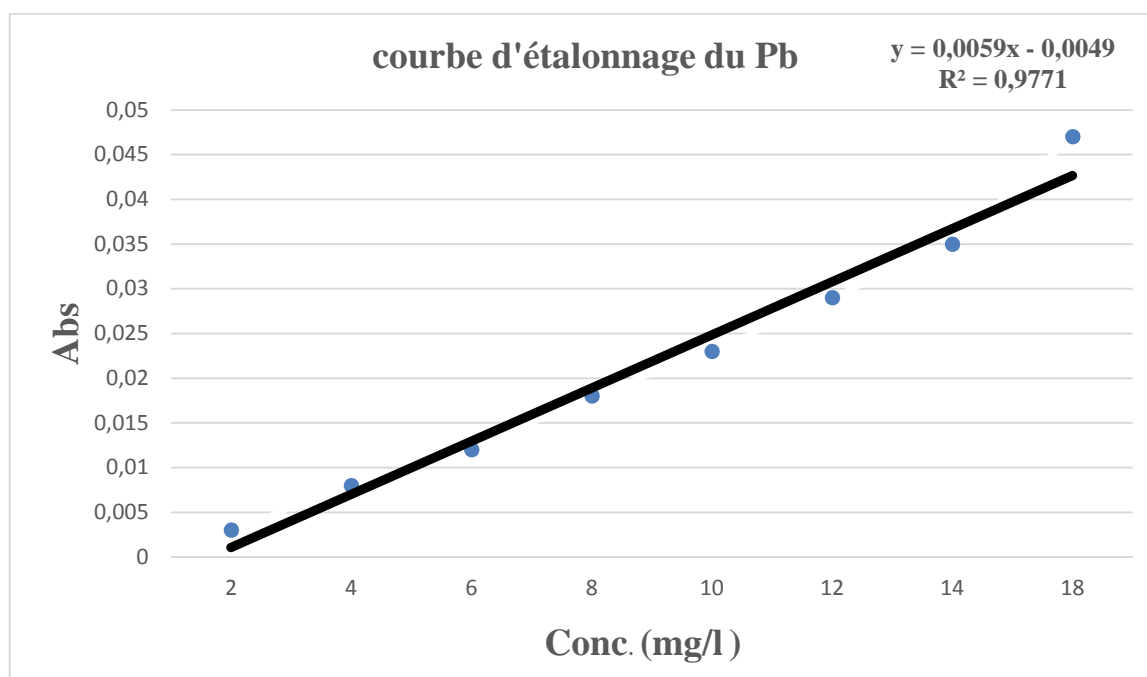


Figure 13. Courbe d'étalonnage du Plomb.

Tableau 3. Les valeurs d'étalonnage du Nickel

C (mg/l)	0	2	4	6	8
Abs	-0.014	0.117	0.239	0.348	0.448

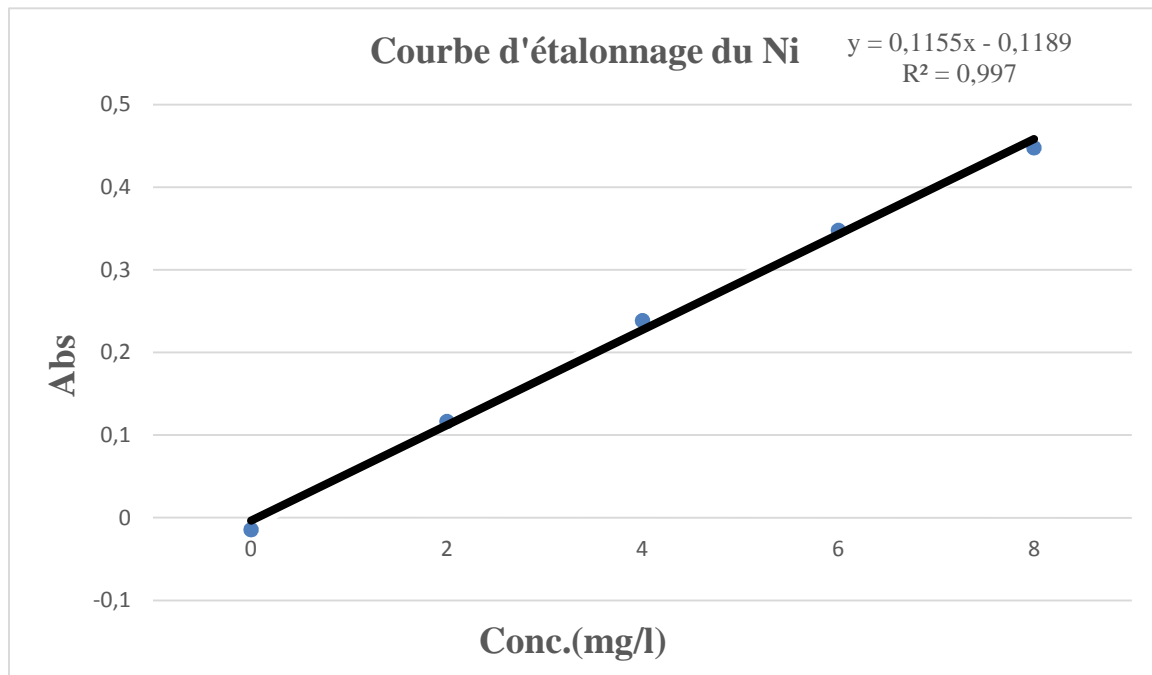


Figure 14. Courbe d'étalonnage du Nickel.

Annexe 7

Tableau 4. Tables des fréquences des vibrations caractéristiques en IR.

ALCANES			
Classe	cm⁻¹	Intensité	Attribution
CH ₃	≈ 2960 ≈ 2870 1470-1430 1380-1370 {1385-1380 1370-1365 {1395-1380 ≈ 1365	Forte Forte Moyenne Forte Forte Forte Moyenne Forte	CH ₃ élongation asymétrique CH ₃ élongation symétrique CH ₃ déformation dans le plan asymétrique CH ₃ déformation dans le plan symétrique CH ₃ (diméthyle géminé) déf dans le plan symétrique CH ₃ (tertiobutyle) déformation dans plan symétrique
CH ₂ (CH ₂) _n ; n ≥ 4	≈ 2925 ≈ 2850 1485-1445 725-720	Forte Moyenne Moyenne Moyenne	CH ₂ élongation asymétrique CH ₂ élongation symétrique CH ₂ déformation dans le plan (cisaillement) CH ₂ déformation dans le plan (balancement ou rocking)
CH	2880 - 2890 ≈ 1340	Faible Faible	C-H élongation C-H déformation dans le plan
Squelette carboné, chaîne linéaire	1500-800	Moyenne à faible	C-C élongation
Squelette carboné, isopropyle	1180-1080	Moyenne à faible	C-C élongation
Squelette carboné, tertiobutyle	1280-1180	Moyenne à faible	C-C élongation
ALCENES			
Classe	cm⁻¹	Intensité	Attribution
RCH=CH ₂ (vinyle)	{3095-3075 3040-3010 1860-1800 ≈ 1645 1420-1410 {995-985 915-905	Moyenne Moyenne Moyenne Moyenne Forte Forte Forte	=C-H élongation Harmoniques des déformations C-H C=C élongation =C-H déformation dans le plan =C-H déformation hors du plan
RR'C=CH ₂ (disubstitué géminé)	3095-3075 1800-1750 ≈ 1650 1420-1410 895-885	Moyenne Moyenne Moyenne Forte Forte	=C-H élongation Harmoniques des déformations CH C=C élongation =C-H déformation dans le plan =C-H déformation hors du plan
cis-RCH=CHR'	3040-3010 ≈ 1660 730-675	Moyenne Faible Moyenne	=C-H élongation C=C élongation =C-H déformation hors du plan
trans-RCH=CHR'	3040-3010 ≈ 1675 1310-1295 970-960	Moyenne Moyenne Moyenne Forte	=C-H élongation C=C élongation =C-H déformation dans le plan =C-H déformation hors du plan
RR'C=CHR''	3040-3010 ≈ 1670 840-790	Moyenne Moyenne Forte	=C-H élongation C=C élongation déformation hors du plan
RR'C=CR''R'''	≈ 1670	Faible	C=C élongation

C=C-C=C	$\left\{ \begin{array}{l} 1650 \\ 1600 \end{array} \right.$	Faible Faible	C=C élongation
---------	---	------------------	----------------

ALCYNES

Classe	cm ⁻¹	Intensité	Attribution
RC≡CH	≈ 3300 2140-2100 700-600	Forte Moyenne Forte	≡C-H élongation C≡C élongation ≡C-H déformation hors du plan
RC≡CR'	2260-2190	Faible	C≡C élongation

ALLENES

Classe	cm ⁻¹	Intensité	Attribution
-C=C=CH ₂	3050-2990 2000-1900 850	Moyenne Forte Forte	C-H élongation C=C=C élongation symétrique C-H déformation hors du plan

AROMATIQUES

Classe	cm ⁻¹	Intensité	Attribution
=C-H et C=C Type benzénique	3080-3030 $\left\{ \begin{array}{l} 1600 \\ 1580 \\ 1500 \\ 1450 \end{array} \right.$ 2000-1660	Variable Variable Variable Moyenne Moyenne Faible	=C-H élongation C=C élongation harmoniques des déformations C-H
Déformations =C-H selon substitution :	$\left\{ \begin{array}{l} 770-730 \\ 730-690 \end{array} \right.$ 770-740 800-765 860-800 910-835	Forte Forte Forte Moyenne à forte Moyenne à forte Moyenne à faible	=C-H déformation hors du plan =C-H déformation hors du plan =C-H déformation hors du plan =C-H déformation hors du plan =C-H déformation hors du plan

ALDEHYDES

Classe	cm ⁻¹	Intensité	Attribution
Aliphatique	1740-1720 $\left\{ \begin{array}{l} 2900-2800 \\ 2775-2700 \end{array} \right.$	Forte Faible Moyenne	C=O élongation C-H élongation
α,β -insaturé	1705-1680 $\left\{ \begin{array}{l} 2900-2800 \\ 2775-2700 \end{array} \right.$	Forte Faible Moyenne	C=O élongation C-H élongation
Arylique	1715-1690 $\left\{ \begin{array}{l} 2900-2800 \\ 2775-2700 \end{array} \right.$	Forte Faible Moyenne	C=O élongation C-H élongation

CETONES

Classe	cm ⁻¹	Intensité	Attribution
Saturée, acyclique	1725-1705	Forte	C=O élongation
Saturée, cyclique, 6 chaînons et plus	1725-1705	Forte	C=O élongation
Saturée, cyclique, 5 chaînons	1750-1740	Forte	C=O élongation
Saturée, cyclique, 4 chaînons	1780	Forte	C=O élongation
Saturée, cyclique, 3 chaînons	1850	Forte	C=O élongation
Acyclique α,β -insaturée	1685-1665	Forte	C=O élongation
Cyclique 6 chaînons et plus, α,β -insaturée	1685-1665	Forte	C=O élongation

Cyclique 5 chaînons, α,β -insaturée	1725-1710	Forte	C=O élongation
Arylique	1700-1670	Forte	C=O élongation
Diarylique	1670-1660	Forte	C=O élongation
α -dicétone	1730-1710	Forte	C=O élongation
β -dicétone (énolique)	1640-1540	Forte	C=O élongation
ACIDES CARBOXYLIQUES RCOOH			
Classe	cm⁻¹	Intensité	Attribution
Aliphatique	1800-1740 1725 -1700 3300-2500 1300-1200 1430	Forte Forte Forte, très large Forte Moyenne	C=O élongation, monomère C=O élongation, dimère O-H associé élongation C-O élongation O-H déformation dans le plan
α,β -insaturé	1740-1715 1715-1690 3300-2500 1300-1200	Forte Forte Forte, très large Forte	C=O élongation, monomère C=O élongation, dimère O-H associé élongation C-O élongation
Arylique	1700-1680 3300-2500 1380-1280 1300-1200	Forte Forte, très large Moyenne Forte	C=O élongation O-H associé élongation O-H déformation dans le plan C-O élongation
ESTERS RCOOR'			
Classe	cm⁻¹	Intensité	Attribution
Saturé, acyclique	1750-1730 1300-1050	Forte Forte	C=O élongation C-O élongation, 2 bandes
Saturé cyclique δ -lactones et cycles plus grands	1750-1735 1300-1050	Forte Forte	C=O élongation C-O élongation, 2 bandes
γ -lactones	1780-1760 1300-1050	Forte Forte	C=O élongation C-O élongation, 2 bandes
β -lactones	1820 1300-1050	Forte Forte	C=O élongation C-O élongation, 2 bandes
Ester type vinylique	1800-1770 1300-1050	Forte Forte	C=O élongation C-O élongation, 2 bandes
α,β -insaturé et arylique	1730-1715 1300-1050	Forte Forte	C=O élongation C-O élongation, 2 bandes
α -céto-ester	1755-1740	Forte	C=O élongation
β -céto-ester (énolique)	1650	Forte	C=O élongation
Carbamate	1780-1740	Forte	C=O élongation
ANHYDRIDES RCO-O-COR'			
Classe	cm⁻¹	Intensité	Attribution
Saturé, acyclique	{ 1850 – 1800 1790 – 1740 1300-900	Forte Forte Forte	C=O élongation C-O élongation
α,β -insaturé et arylique	{ 1830–1780 1770–1720 1300-900	Forte Forte Forte	C=O élongation C-O élongation
HALOGENURES D'ACYLE RCOX			
Classe	cm⁻¹	Intensité	Attribution
Fluorure d'acyle	1850	Forte	C=O élongation
Chlorure d'acyle	1795	Forte	C=O élongation

Bromure d'acyle	1810	Forte	C=O élongation
α,β -insaturé et arylique	$\begin{cases} 1780-1750 \\ 1750-1720 \end{cases}$	Forte Forte	C=O élongation
AMIDES RCONR'2			
Classe	cm⁻¹	Intensité	Attribution
Amide primaire	$\begin{cases} 3500 - 3100 \\ 3400 - 3100 \\ \approx 3350 \\ \approx 3180 \\ 1690-1640 \\ 1620-1590 \end{cases}$	Moyenne à forte Moyenne à forte Moyenne à forte Moyenne à forte Forte Forte	N-H libre, élongation N-H associé, élongation, 2 bandes C=O élongation N-H déformation dans le plan
Amide secondaire	$\begin{cases} 3500 - 3100 \\ 3400 - 3100 \\ 1700-1630 \\ 1570-1510 \end{cases}$	Moyenne Moyenne Forte Forte	N-H libre, élongation N-H associé, élongation C=O élongation N-H déformation dans le plan
Amide tertiaire	1670-1630	Forte	C=O élongation
ETHERS ROR'			
Classe	cm⁻¹	Intensité	Attribution
-CH ₂ -O-C	1050-1000	Forte	Elongation C-O
CH-O-C	1080-1020	Forte	Elongation C-O
C-O-C	1150-1110	Forte	Elongation C-O
=C-O-C et Φ -O-C	1350-1150	Forte	Elongation C-O
=C-O-C=	1250-1000	Forte	Elongation C-O
Ether cyclique	1250-910	Forte	Elongation C-O
ALCOOLS ET PHENOLS ROH			
Classe	cm⁻¹	Intensité	Attribution
O-H LH intermoléculaire	$\begin{cases} 3650-3590 \\ 3550-3450 \\ 3400-3200 \end{cases}$	Variable, étroite Variable, large Forte, large	O-H libre, élongation O-H associé dimère (simple pont), élongation O-H associé polymère, élongation
O-H LH intramoléculaire	$\begin{cases} 3570-3450 \\ 3200-2500 \end{cases}$	Variable Faible	O-H simple pont, élongation O-H chélaté, élongation
Alcool primaire	$\begin{cases} 1085 -1050 \\ 1350-1260 \end{cases}$	Forte Forte	C-O élongation O-H déformation dans le plan
Alcool secondaire	$\begin{cases} 1125-1085 \\ 1350-1260 \end{cases}$	Forte Forte	C-O élongation O-H déformation dans le plan
Alcool tertiaire	$\begin{cases} 1200-1125 \\ 1410-1310 \end{cases}$	Forte Forte	valence C-O élongation O-H déformation dans le plan
Phénol	$\begin{cases} 1200 \\ 1410-1310 \end{cases}$	Forte Forte	C-O élongation O-H déformation dans le plan
AMINES			
Classe	cm⁻¹	Intensité	Attribution
Amine primaire	$\begin{cases} 3500 \\ 3400 \\ 1640-1560 \\ 1220-1020 \\ 1340-1250 \end{cases}$	Moyenne Moyenne Moyenne à forte Faible Forte	N-H libre, élongation N-H déformation dans le plan C-N, élongation, amine aliphatique C-N, élongation, amine aromatique
Amine secondaire	$\begin{cases} 3500-3310 \\ 1580-1490 \\ 1220-1020 \\ 1350-1280 \end{cases}$	Moyenne Faible Faible Forte	N-H, élongation N-H, déformation dans le plan C-N, élongation, amine aliphatique C-N, élongation, amine aromatique
Amine tertiaire	$\begin{cases} 1220-1020 \\ 1360-1310 \end{cases}$	Faible Forte	C-N, élongation, amine aliphatique C-N, élongation, amine aromatique

Sel d'amine	3130-3030 1600-1575 ≈1500	Moyenne Forte Forte	N-H élongation N-H, déformation dans le plan
COMPOSES INSATURES DE L'AZOTE			
Classe	cm⁻¹	Intensité	Attribution
Alkyl nitrile	2260-2240	Moyenne	C≡N élongation
Alkyl nitrile, α,β-insaturé	2235-2215	Moyenne	C≡N élongation
Aryl nitrile	2240-2220	Moyenne	C≡N élongation
Imine	3400-3300 1690-1640	Moyenne Variable	=N-H élongation C=N élongation
Composé nitro aliphatique	1570-1550 1380-1370	Forte Forte	C-NO ₂ élongation
Composé nitro aromatique	1570-1500 1370-1300	Forte Forte	C-NO ₂ élongation
Nitrate	1650-1600 1300-1250	Forte Forte	O-NO ₂ élongation
Composé nitroso	1600-1500	Forte	C-NO élongation
Nitrite	1680-1650 1625-1610	Forte Forte	O-NO élongation
COMPOSES HALOGENES			
Classe	cm⁻¹	Intensité	Attribution
Fluoré	1400-1000	Forte	C-F élongation
Chloré	800-600	Forte	C-Cl élongation
Bromé	600-500	Forte	C-Br élongation
Iodé	500	Forte	C-I élongation
COMPOSES SOUFRES			
Classe	cm⁻¹	Intensité	Attribution
RS-H	2600-2550	Faible	S-H élongation
RR'C=S	1200-1050	Forte	C=S élongation
Sulfoxyde	1070-1030	Forte	S=O élongation
Sulfoné	1350-1300 1160-1140	Forte Forte	S=O élongation
Sulfite	1430-1350 1230-1150	Forte Forte	S=O élongation

Résumé

L'objectif de ce travail est l'évaluation de la performance du procédé de stabilisation/solidification pour le traitement de la boue industrielle générée essentiellement par les ateliers de traitement de surface de l'ENIEM.

La boue industrielle étudiée est issue des procédés physico-chimiques utilisés dans la station de neutralisation à l'ENIEM.

Pour se faire on a fait une caractérisation des effluents industriels à la sortie et à l'entrée suivi d'une caractérisation de la boue industrielle et cela pour quatre échantillons des différentes années 2014, 2015, 2016 et 2017 avant application du procédé S/S. Pour vérifier l'efficacité de procédé S/S on a fait une caractérisation du déchet stabilisé de l'année 2017 en préparant des formulations à différents pourcentage de ce déchet.

Les résultats de la caractérisation de la boue industrielle montre la concentration élevée en métaux lourds.

L'étude réalisé sur la possibilité d'utilisé le procédé S/S pour le traitement de la boue résiduaire de l'ENIEM a révélé que ce procédé est applicable à des pourcentages déterminés à 10 à 20 % de déchet.