

Réf :.....

MEMOIRE DE FIN DE CYCLE

En vue d'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés

Option : Génie des Matériaux

Thème

CARACTERISATION ET DURABILITE DES VERRES RENFERMANT DES DECHETS INDUSTRIELS

Présenté par :

M^{elle} BENMOUHOU B Halima & M^{elle} HAMOUMA Lylia

Soutenue le : 10/09/2020.

Devant le jury composé de :

Mr DJIDJELLI H	Professeur (UAMB)	Président
Mme BELKACEMI H	MCA (UAMB)	Examinatrice
Mme BOUZIDI N	MCA (UAMB)	Encadreur
Mme AISSOU S	Doctorante (UAMB)	Co- Encadreur

Remerciements

*En premier lieu, nous tenons à remercier notre DIEU, notre créateur
Pour nous avoir donné la force, la patience, la volonté et le courage de
le mener à terme.*

*Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements et notre gratitude à
notre encadreur Madame BOUZIDI Nedjima pour sa disponibilité,
son aide précieux, son soutien tout au long de ce travail et ses conseils
qui nous ont été très utiles.*

*On tient à exprimer notre profonde gratitude à Madame AISSOU
Siham qui a conduit l'avancement de ce mémoire avec une haute
compétence et une grande disponibilité. Veuillez accepter l'assurance de
notre profond respect et notre sincère reconnaissance.*

*Nous remercions également le président du jury Mr DJIDJELLI
H ainsi que Mme BELKACEMI H pour nous avoir fait l'honneur
d'examiner et de juger ce modeste travail.*

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

Dédicace

*J'ai toujours pensé faire ou offrir quelque chose
À mes parents*

*En signe de reconnaissance pour tout ce qu'ils ont consenti
comme efforts, rien que pour me voir réussir, et voilà, l'occasion
est venue.*

*A ceux qui m'ont donné la vie, symbole de beauté, de fierté, de
sagesse et de patience à mes chers parents.*

*Je dédie aussi ce travail à mes chers frères et mes sœurs.
A mes chères cousines.
A ma famille.*

Merci pour votre soutien et votre encouragement

*A mes chers copines Rosa et Lina qui ont été toujours à mes
coté dans Les bons et mauvais moment de ma vie.*

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

*À toute personne qui m'aime
À toute personne que j'aime
À tous ceux qui cherchent le savoir*

Salima

Dédicace

Je dédie cet humble travail :

*A mes chers parents qui ont consacré toute leur vie pour me
Garantir une vie paisible,
M'entourer de leur amour, leur disponibilité dans tous les moments et
Leurs précieux conseils qui m'accompagnent là où je vais.
Que **dieu** le tout puissant vous accorde une longue vie.*

A ma grande mère, ma tante et mes petites sœurs qui m'ont toujours soutenue.

*A toute ma famille paternelle, maternelle et mes chers amis surtout
Mes meilleures copines **Nada** et **Nadjet**
Pour leurs aides et leurs soutiens au cours de la réalisation de ce modeste travail.*

*Je témoigne toute ma reconnaissance et mes sincères remerciements
À toute la promotion **GPM 2020**.*

*A ma binôme **Halima** et sa famille avec laquelle
J'ai partagé d'agréables
Moments et je la remercie pour son dévouement et sa volonté.*

*Et pour ceux et celles qui ont passé
Dans ma vie et laissé leurs traces.*

Lylia

Listes des figures

Figure I.1 : Représentations planes d'un réseau ordonné de SiO ₂ (à gauche) et d'un réseau désordonné de SiO ₂ (à droite). En pointillé, l'espace occupé par les oxygènes.....	4
Figure I.2 : Schématisation d'une Analyse Thermique Différentielle d'un échantillon vitreux et cristallin.....	7
Figure I.3: Variation du coefficient de dilatation d'un verre et d'un cristal en fonction de la température lors du refroidissement.	8
Figure I.4 : Variation de la viscosité en fonction de la température.....	9
Figure I.5 : Empreinte produite par l'indenteur Vicker.....	11
Figure I.6 : Schéma généralisé sur la classification des verres.....	12
Figure I.7 : Réfraction et réflexion d'un rayon lumineux à la surface de séparation de deux milieux	14
Figure I.8 : Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde.....	15
Figure I.9 : Plaque de verre mince présentant une fissure et soumise à une traction.....	17
Figure I.10 : Empreinte produite par l'indenteur Vickers.....	19
Figure II. 1: Classification des déchets (Leroy 1997)	25
Figure II. 2: Schéma général de la gestion des déchets	28
Figure III.1 : La poudre minérale, déchet industriel (W).....	35
Figure III.2 : Micro-testeur de dureté Zwick / Roel (ZHV).....	38
Figure III.3 : Les échantillons des verres formés.....	39
Figure III.4: Les différentes étapes de l'élaboration des verres comportant le déchet.....	39
Figure IV.1: Spectres de Diffraction des rayons X (DRX) du déchet industriel	40
Figure IV.2: Spectres infrarouge à transformée de Fourier du déchet industriel.....	41
Figure IV.3: Spectre de DRX de verre formé.....	42
Figure IV.4 : Spectres infrarouge à transformée de Fourier des verres formée.....	43
Figure IV.5 : Spectre UV- Visible des verres formés.....	44
Figure IV.6 : Histogramme de micro dureté Knoop des verres formés.....	45
Figure IV.7 : Pertes de masse (%) dans HCl.....	46
Figure IV.8 : Pertes de masse (%) dans l'attaque NaOH	47
Figure IV.9 : Pertes de masse(%) dans l'acide HF.....	48

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Valeur du rapport Rg et vitesse critique de trempe Vc (+ vitesse élevée, - vitesse Modérée) pour quelques oxydes.....	8
Tableau I.2 : Classification des oxydes selon Zachariasen.....	10
Tableau III.1: Composition chimique du sable de Tébessa	35
Tableau III.2 : Composition chimique de la dolomie.....	36
Tableau III.3 : Composition chimique du déchet W.....	36
Tableau IV.1 : Les phases minéralogiques identifiées pour le déchet industriel W.....	41
Tableau IV.2 : Les bandes IRTF de déchet industriel et leurs attributions vibrationnelles correspondantes	42
Tableau IV.3 : Les bandes IRTF des verres et leurs attributions vibrationnelles correspondantes.....	44
Tableau IV.4: Valeurs de micro dureté Knoop des verres formés	45
Tableau IV.5: Pertes de masse dans l'acide HCl.....	46
Tableau IV.6 : Pertes de masse dans NaOH	47
Tableau IV.7 : Pertes de masse dans l'acide HF.....	48

Table de matière

Remerciement

Dédicace

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERAL.....1

CHAPITRE I : VERRES ET APPLICATIONS

Introduction.....3

I.1. Généralité sur les verres..... 3

I.1.1. Définition.....3

I.1.2. Transition vitreuse.....3

I.1.3. Composition du verre.....5

I.1.4. Structure du verre.....6

I.1.4.1. Généralité..... 6

I.1.4.2. Théorie structurale.....7

I.1.5. Classification des verres..... 11

I.2. Quelques propriétés des verres.....12

I.2.1. Propriétés optiques.....12

I.2.1.1. Transparence..... 13

I.2.1.2. Absorption.....13

I.2.1.3. Réfraction.....13

I.2.1.3. Couleur.....16

I.2.2. Propriétés mécaniques..... 16

I.2.2.1. Résistance mécanique..... 16

I.2.2.2. Dureté.....18

I.2.2.3. Elasticité.....	19
I.2.2.4. Ténacité.....	19
I.2.3. Propriétés chimiques.....	20
I.2.3.1. Action de l'eau.....	20
I.2.3.2. Action des acides.....	21
I.2.3.3. Action des bases.....	21
I.2.3.4. Action des gaz techniques.....	21
I.3. Domaines d'utilisation des verres.....	21
 CHAPITRE II : DECHETS INDUSTRIELS	
Introduction	24
II.1. Généralité sur les déchets industriels.....	24
II.1.1. Définition.....	24
II.1.2. Classification des déchets	24
II.1.3. Les déchets industriel.....	25
II.2. Gestion des déchets industriels	26
II.2.1. Les étapes de la gestion des déchets.....	26
II.2.2. Les déchets en Algérie	29
II.2.3. Aspect juridique	29
II.2.3.1. Réglementations applicables aux déchets industriels dangereux.....	30
II.2.3.2. Réglementation applicables aux déchets en Algérie	30
II.3. Impact environnemental des déchets.....	31
II.3.1. L'impact sur la pollution de l'air (Pollution atmosphérique)	31
II.3.2. L'impact sur la pollution de l'eau.....	31
II.3.3. L'impact sur la pollution du sol.....	31
II.4. Confinement des déchets industriels dans des matrices vitreuses.....	32
II.4.1. Définition du confinement.....	32

II.4.2. Définition d'un déchet confiné	32
II.4.3. Pourquoi confiné les déchets ?.....	32
II.4.4. Matériaux verres de confinement	32
II.4.4.1. Les caractéristiques de la matrice solide.....	33
II.4.4.2. Le matériau verre comme matrice de confinement.....	33

CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET PROCEDES

D'ELABORATION

Introduction	35
III.1. Présentation des matériaux	35
III.2. Techniques expérimentales	36
III.2.1. Analyses minéralogique par diffraction des rayons X (DRX).....	36
III.2.2. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF).....	37
III.2.3. Spectroscopie UV-Visible – IR.....	37
III.2.4. Propriétés mécaniques des verres : Micro dureté Knoop	37
III.2.5. Durabilité chimiques des verres	38
III.3. Procédé d'élaboration	38

CHAPITRE IV : CARACTERISATION DES MATERIAUX ET PROPRIETES DES VERRES ELABORES

Introduction	41
IV.1. Caractérisation du déchet industriel	41
IV.1.1. Analyse Minéralogique par Diffraction des Rayons X (DRX).....	41
IV.1.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	42
IV.2. Caractérisation des verres formés.....	43
IV.2.1. Analyse Minéralogique par Diffraction des Rayons X (DRX).....	43
IV.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	44
IV.2.3. Spectroscopie UV-Visible – IR.....	45

IV.2.4. Propriétés mécanique des verres : Micro dureté Knoop.....	46
IV.2.5. Durabilité chimique des verres.....	47
IV.2.5.1. Durabilité chimique par rapport à l'acide HCl	47
IV.2.5.2. Durabilité chimique par rapport à NaOH.....	48
IV.2.5.3. Durabilité chimique par rapport à l'acide HF.....	49
CONCLUSION GENERALE.....	50

Références bibliographiques

Résumé

INTRODUCTION GENERALE

Le développement socio-économique et l'accroissement démographique a conduit à l'augmentation de la quantité des déchets industriels produits [1]. Depuis le début des années 1990, la protection de l'environnement est devenue une préoccupation collective. La question des déchets est quotidienne et touche chaque individu tant sur le plan professionnel que familial.

La gestion des déchets apparaît d'abord comme une question d'organisation et d'optimisation des techniques déjà connues, dont les effets sur l'environnement sont apparemment maîtrisés. Elle se présente ainsi moins comme un enjeu environnemental majeur que comme une question économique et de gestion [2]. Les grandes modalités de traitement sont identifiées (recyclage, enfouissement, incinération, compostage, conditionnement...) avec différentes solutions et techniques pour chacune d'entre elles.

La difficulté de la gestion des déchets tient pour partie à la conjugaison d'un ensemble de critères économiques, techniques, sociaux ou environnementaux, dont la plupart sont sensibles aux contextes politique et culturel du lieu et du moment. Ceci explique en partie la diversité des solutions retenues dans différents pays [2].

Dans le cadre de notre projet de fin d'étude nous avons choisi le verre qui a été retenu par la France, au cours des années 60, et par la communauté internationale comme matériaux de confinement de ces déchets industriels en raison de la souplesse de sa structure désordonnée qui lui permet de confiner de nombreux éléments chimiques [3].

Le verre est apprécié pour ses propriétés de durabilité et on le considère souvent comme inaltérable. Cependant, les aléas du temps ont montré qu'il pouvait subir des altérations allant de la perte de transparence à la désagrégation complète du matériau. Les interactions entre le verre et son milieu et leurs rôles respectifs sur les processus d'altération ont fait l'objet de nombreuses recherches [4].

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de l'incorporation de différentes quantités de résidu (boues d'hydroxyde calcinées) dans une matrice vitreuse. On s'est intéressé à l'étude de quatre verres emprisonnant des différents taux de déchet. La transmission de la lumière des verres élaborés, leurs propriétés chimiques et mécaniques sont aussi déterminées.

Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres. Dans le premier, une synthèse bibliographique sur les verres et ses applications. Le deuxième chapitre est consacré aux déchets industriels, leur gestion dans le monde et en Algérie, leur impact environnemental et leur confinement dans des matrices vitreuses. Le troisième chapitre concerne les techniques d'analyse et de caractérisation (DRX, IRTF, UV- Visible- IR, Micro dureté Knoop et la durabilité chimique) et le procédé d'élaboration des matériaux verre. Dans le quatrième chapitre, nous présentons les résultats de la caractérisation des verres élaborés emprisonnant le déchet, nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

CHAPITRE I : VERRES ET APPLICATIONS

Ce chapitre a pour objectif de rappeler quelques notions de base concernant la structure, la composition chimique, la classification et les diverses propriétés du verre ainsi qu'une description détaillée de l'état vitreux. Les différents domaines d'usage de ce matériau, verre sont aussi présentés.

I.1. Généralité sur les verres

I.1.1. Définition

Le mot verre a été emprunté au latin où il signifie « vitrum » qui correspond à une substance minérale transparente et isotrope [1]. En effet selon Zariski [5], le verre est un matériau amorphe, non cristallin, présentant le phénomène de transition vitreuse. Ce matériau fragile est utilisé dans différentes domaines d'applications [6].

La communauté scientifique a développée de nombreuses définitions différentes au verre. Au sens thermodynamique, le verre est obtenu à partir d'une phase liquide surfondue solidifiée au point de transition vitreuse T_g , au sens minéralogique ce matériau minéral est obtenu par un refroidissement rapide appelé « trempe » afin d'éviter la cristallisation [7]. En outre, au sens physicochimique le verre est un liquide solidifié dont le quel les molécules sont totalement désordonnées qui ne forment pas un réseau cristallin [1].

I.1.2. Transition vitreuse

La plupart des liquides cristallisent rapidement au refroidissement au passage par le point de solidification. Il existe des substances dont la viscosité augmente progressivement, en abaissant la température, et qui finissent par se figer sans cristalliser. Dans ce cas que le liquide forme un verre, il a vitrifié [8], Au cours de ce passage, les propriétés sont modifiées, ce qui traduit le phénomène de la transition vitreuse [6].

Au refroidissement un liquide peut se trouver à une température inférieure à la température de fusion (T_f) dans un état métastable de liquide surfondu. Cet état de surfusion peut s'établir sur un grand intervalle de température. (La figure I.1 (a, b)) explique la formation d'un verre [9].

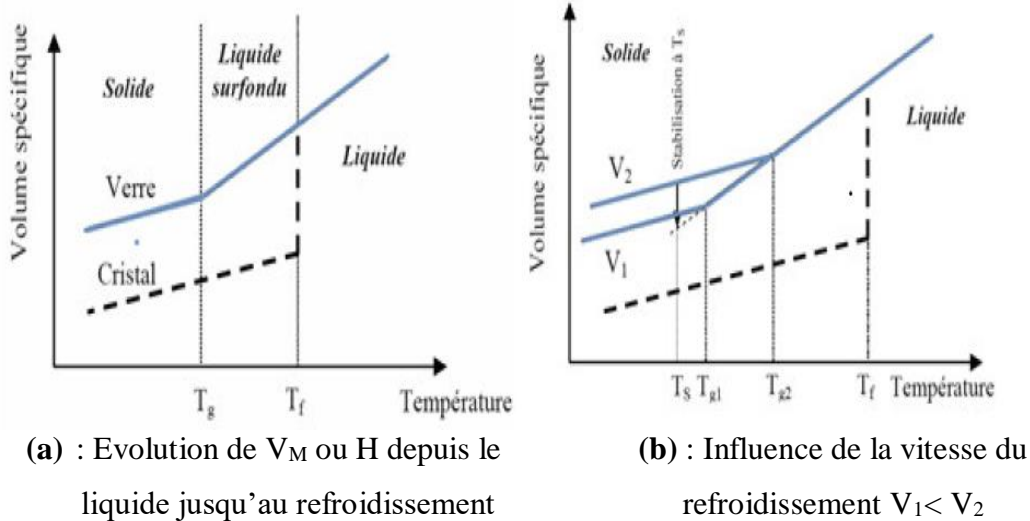


Figure I.1 (a.b) : Phénomène de transition vitreuse [9].

Si on mesure une propriété physique comme le volume molaire V_M (ou l'enthalpie H) en fonction de la température T , on constate que le V_M décroît à une température inférieure à la température de fusion, le liquide sera transformé en un cristal dont le V_M est bien plus faible que celui du liquide surfondu [1]. Cependant, si le refroidissement est continu et rapide depuis l'état liquide stable jusqu'à très basse température, le liquide passe dans un domaine de température où il se trouve dans un état de surfondu. C'est cet état méta stable qui va progressivement se figer pour donner naissance au verre à température ambiante c'est ce qu'on appelle le passage de la transition vitreuse [9].

▪ La température de transition vitreuse

La température T_G étant appelée température de transition ou de transformation vitreuse. La viscosité du liquide décroît continuellement lorsque la température s'abaisse et le passage par T_G correspond à une viscosité de 10^{13} poise [6]. Elle est définie comme l'intersection des courbes extrapolées à partir du liquide et du verre. Ce domaine s'étend sur un intervalle de température dépendant de la nature du verre et de la vitesse de refroidissement. Plus la vitesse de refroidissement est élevée et plus la transformation s'effectue à haute température ce qui est bien démontré en (figure I.1.b).

La variation du V_M du verre en fonction de la température est continue et pratiquement linéaire. Ainsi, le coefficient de dilatation thermique linéique est quasiment constant. C'est là une des propriétés du verre. A température ambiante (figure I.1.a), le verre présente un V_M supérieur à celui du cristal correspondant. Sa structure ouverte facilite la diffusion des espèces chimiques de faible taille [9].

I.1.3. Composition du verre

Le verre est un matériau de type naturel ou synthétique. En effet certains éléments comme le silicium, contenu dans le sable et le bore peuvent former un verre. Cette formation se fait grâce à leur combinaison avec de l'oxygène et par l'élévation de la température à une très haute valeur. Ces oxydes sont appelés oxydes formateurs car ils forment le réseau du verre [4].

Pour rendre le verre plus polyvalent, les oxydes formateurs sont combinés avec d'autres éléments dits modificateurs. Ces fondants et stabilisants font varier les propriétés du verre en fonction du domaine auquel il est destiné [4].

Les oxydes formateurs varient en fonction du verre que l'on désire obtenir. Parmi ces oxydes il ya :

- La silice (dioxyde de silicium SiO_2), c'est le composant principal du verre qui représente environ 70% de sa masse. Son point de fusion est à 1730°C . Elle se trouve sous forme de sable. Les plus purs contiennent 99.5% de silice. les sables contenant un pourcentage de la silice élevé forment des verres possédant de faibles coefficients de dilatation. Ces verres sont plus résistants [4].
- L'oxyde de bore (B_2O_3) est un formateur de réseau qui apporte une plus grande stabilité thermique [4].

La silice permet d'obtenir du verre, mais son point de fusion est très élevé. L'ajout des fondants abaisse cette température à 1400°C et facilite les procédés de travail [4].

Parmi les oxydes modificateurs de réseau, les oxydes énumérés en dessous :

- L'oxyde de sodium (la soude Na_2O) provient de la décomposition de carbonates synthétiques. Il transforme la silice en silicate par attaque chimique, donc il abaisse le point de fusion. Il augmente l'éclat du verre et sa résistance aux agents atmosphériques ainsi que le coefficient de dilatation [4].

En réalité l'oxyde de sodium est souvent accompagné d'oxyde de potassium (K_2O). Cela augmente l'éclat du verre et le rend doux à la taille mais il diminue sa résistance chimique. L'oxyde de magnésium (MgO) est aussi présent. Il augmente la résistance aux agents chimique [4].

- L'introduction d'un oxyde alcalin, fondant, provoque la rupture d'une liaison silicium-oxygène « non pontant ». Ceci a pour effet de fragiliser le réseau et augmenter la solubilité à l'eau [4].

- L'oxyde de silicium (CaO) appelé stabilisant, est le plus employé. Il se trouve sous forme de chaux. Il est issu de la décomposition de CaCO_3 . Il augmente la résistance chimique des verres, leur éclat et diminue leur solubilité [4].

D'autres éléments, appelés additifs, sont ajoutés au verre pour apporter des propriétés bien spécifiques en fonction des applications envisagées, parmi ces derniers :

- L'oxyde de zinc (ZnO) qui est un stabilisant et un colorant [4].
- L'oxyde de plomb (PbO) qui abaisse le point de fusion en stabilisant la composition. Il améliore l'éclat du verre, et il accroît la densité, l'indice de réfraction et la brillance du verre [4].
- L'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) est ajouté pour accroître la résistance hydrolytique du verre [4].
- l'oxyde de soufre (SO_3) est un additif d'oxydoréduction. Il est rajouté pour ajuster le pouvoir redox du bain de fusion. Ce paramètre joue un rôle important sur la transmission du verre dans l'infrarouge et sur sa teinte finale [4].

Il existe une troisième catégorie c'est les colorants. Certains composants du verre peuvent absorber sélectivement une ou plusieurs longueurs d'onde de la lumière blanche. La conséquence en est la couleur des verres. La couleur dépendra des interactions entre ces éléments. Parmi les colorants, l'oxyde de cobalt (CoO). Il confère au verre une couleur bleue intense. L'oxyde de fer (Fe_2O_3) donne la couleur jaune-verte. L'oxyde de cadmium (CdO) et certains lanthanides (CeO_2 , Nd_2O_3 ...etc.) [10].

Ces ingrédients sont mélangés avec l'eau et le calcin, des débris de verre à recyclé, selon des proportions très précises pour qu'il durcisse. Le tout est placé dans un four chauffé à 1550°C , une des températures les plus élevées de l'industrie [4].

I.1.4. Structure du verre

I.1.4.1. Généralités

La structure des verres peut être étudiée à différents niveaux. Les méthodes de diffraction et de spectroscopie ont permis de mettre en évidence un ordre à courte distance au niveau de la première sphère de coordination qui est similaire à celui des phases cristallisées correspondantes [9].

Dans les cristaux les groupes coordonnés forment un réseau régulier remplissant le volume. Dans les verres, cet ordre plus général n'existe pas (figure I.2) [11] car ils sont dépourvus d'ordre à longue distance. Ils ne possèdent pas l'arrangement périodique des atomes

caractéristiques du cristal. Entre ces deux limites, se situe la zone communément appelée « ordre à moyenne distance ». Cette échelle de distance est déterminante dans la compréhension des mécanismes de diffusion ionique car c'est dans ce domaine que les ions peuvent interagir et qui va voir intervenir les mécanismes réagissant les propriétés physiques du verre [9].

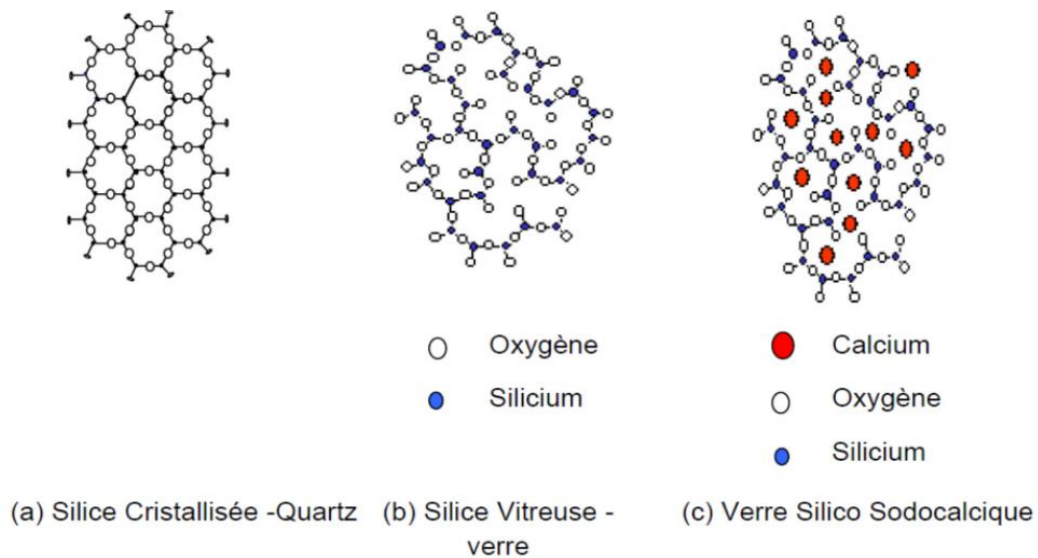


Figure I.2 : Représentation schématisques plane d'un réseau ordonné (a : quartz), d'un réseau désordonné (b : silice vitreuse), et d'un verre sodocalciques (c) [11].

I.1.4.2. Théorie structurales

Il est difficile de trouver des critères généraux qui sont applicables pour tous les cas des verres suite à la grande diversité des substances formant ce dernier. Pour cela quelques règles sont distinguées et chacune a ses propres limites [7].

A. Critère de Goldschmidt (1926)

En se basant sur les conditions de vitrification des oxydes simples, Goldschmidt fut le premier à émettre un modèle de la structure atomique du verre en 1926. Selon lui un verre d'oxyde ne pouvait se former que si le rapport r/r_a des rayons ioniques du cation et de l'oxygène ; pour les oxydes formant des verres, est compris entre 0,2 et 0,4. Cet intervalle implique une coordination tétraédrique de la structure, c'est à dire un cation central entouré de 4 oxygènes (Figure I.3). Le rapport r/r_a est en relation avec le nombre de coordination du cation central [7.9.11].

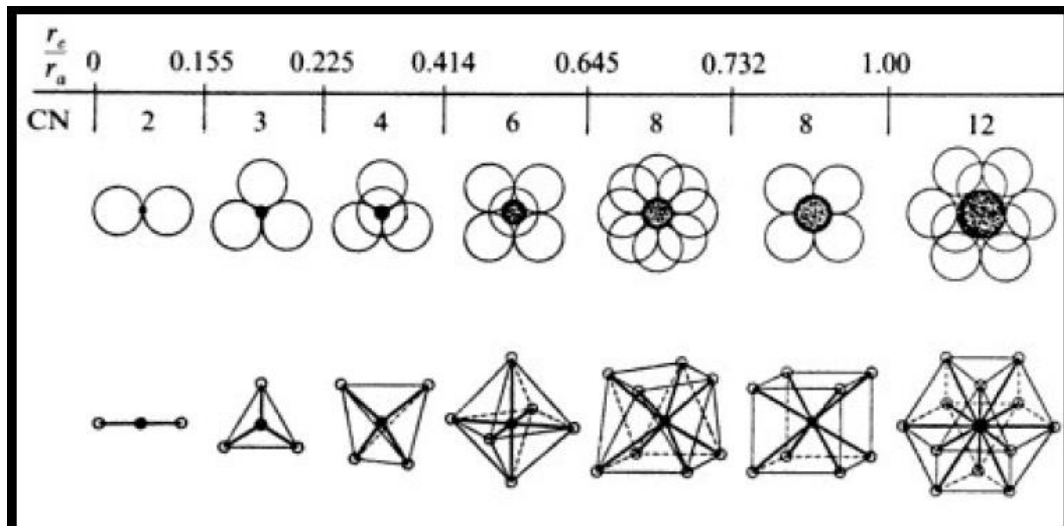


Figure I.3: Domaine de stabilité des polyèdres de nombre de coordinence CN en fonction du rapport r_c/r_a des rayons du cation et de l’anion [9].

Le tableau I.1 englobe certaines valeurs du rapport R_g et vitesse critique de trempe V_c (+ vitesse élevée, - vitesse Modérée) pour quelques oxydes.

Tableau I.1 : Valeur du rapport R_g et vitesse critique de trempe V_c (+ vitesse élevée, - vitesse Modérée) pour quelques oxydes [7].

Oxyde	R_g	V_c	Oxyde	R_g	V_c
BeO	0.12	+	B ₂ O ₃	0.09	-
MgO	0.53	+	SiO ₂	0.19	-
TiO ₂	0.45	+	GeO ₂	0.30	-
Al ₂ O ₃	0.39	+	P ₂ O ₅	0.13	-

Ce modèle restait cependant insuffisant. En effet, certains matériaux tels que le BeO respectaient bien le critère de Goldschmidt mais restaient toutefois impossible à vitrifier.

B. Critère de Zachariasen (1932)

En développant les travaux de Goldschmidt, Zachariasen proposa en 1932 un premier modèle tridimensionnel du réseau vitreux appelé théorie du réseau aléatoire. En constatant des similitudes entre les propriétés mécaniques du cristal et du verre, il chercha la manière dont

devaient être joints les polyèdres pour bâtir un réseau désordonné apparenté à celui du cristal. La structure est constituée d'un réseau de triangles SiO_3 liés entre eux par leurs sommets dans la forme cristalline ou vitreuse mais la seule différence est que l'angle Si-O-Si n'est pas constant dans le cas de la structure vitreuse (figure I.4) [7.9].

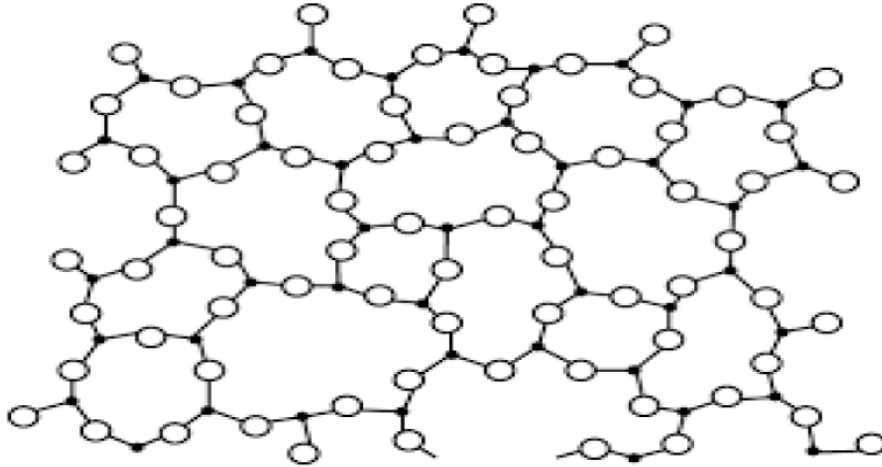


Figure I.4: Représentation de la structure vitreuse [9].

Pour respecter une configuration désordonnée, le réseau du verre doit satisfaire à certaines règles qu'il établit [7.9] :

- Un oxyde ou un composé a tendance à former un verre quand son architecture à l'échelle microscopique est basée sur des polyèdres.
- Deux de ces polyèdres n'ont qu'un seul sommet en commun.
- Aucun anion ne doit être lié à plus de deux atomes placés au centre du polyèdre. En conséquence, les anions forment des ponts entre deux polyèdres.
- Le nombre de sommets du polyèdre doit être inférieur à 6.
- Au moins 3 sommets d'un polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres.

D'après les travaux faits par Zachariasen sur les verres d'oxydes simples, il conclut qu'à eux seuls, les oxydes B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 , SbO_3 , V_2O_5 , Sb_2O_5 , Nb_2O_5 et Ta_2O_5 pouvaient vitrifier [9].

Il a constaté que les verres d'oxydes doivent contenir une proportion suffisante de cations susceptibles de former des oxydes vitrifiant à eux tous seuls. Ce constat l'a amené à distinguer les différents cations selon leurs rôles dans la structure du verre et à définir les « oxydes formateurs de réseau », les « oxydes modificateurs de réseau » et les « oxydes intermédiaires ». Le tableau I.2 récapitule certains de ces oxydes [9].

Tableau I.2: Classification des oxydes selon Zachariasen.

Oxyde Formateur	Oxyde modificateur	Oxyde intermédiaire
SiO ₂	Li ₂ O	Al ₂ O ₃
B ₂ O ₃	Na ₂ O	PbO
P ₂ O ₅	K ₂ O	ZnO
GeO ₂	CaO	CdO
As ₂ O ₅	BaO	TiO ₂
As ₂ O ₃	-	-
V ₂ O ₅	-	-

B.1. Les oxydes formateurs de réseau

Les oxydes formateurs de réseau regroupent les cations qui, associés à l'oxygène, peuvent à eux seuls former un verre. Ils sont caractérisés par des polyèdres de formes triangulaires ou tétraédriques reliés entre eux par leurs sommets [9].

SiO₂ est l'oxyde formateur de réseau des verres silico-sodo-calsique, sa phase minéralogique porteuse est le quartz [1].

B.2. Les oxydes modificateurs de réseau

Les oxydes modificateurs de réseau ont pour effet de changer le réseau structural du verre constitué initialement par les formateurs de réseau [1]. Il s'agit principalement des alcalins, des alcalino-terreux et des terres rares qui sont souvent ajoutés pour modifier les propriétés chimiques ou macroscopiques du verre [9].

Dans le réseau vitreux, la liaison des cations modificateurs avec l'oxygène est de nature ionique et sa coordinence est élevée [9]. Ils peuvent jouer le rôle de compensateurs de charges autour de polyèdres présentant un excès de charge négative, mais aussi provoquer des ruptures de liaisons entre les polyèdres formateurs de réseau ; processus dans lequel il y a transformation des oxygènes pontant liés à deux cations formateurs en oxygène non pontant (figure I.4) [10].

L'ajout de modificateurs tels que Na₂O et CaO permet de réduire la viscosité du verre et donc de faciliter son élaboration. Le calcium permet en plus d'augmenter la durabilité chimique du verre [9].

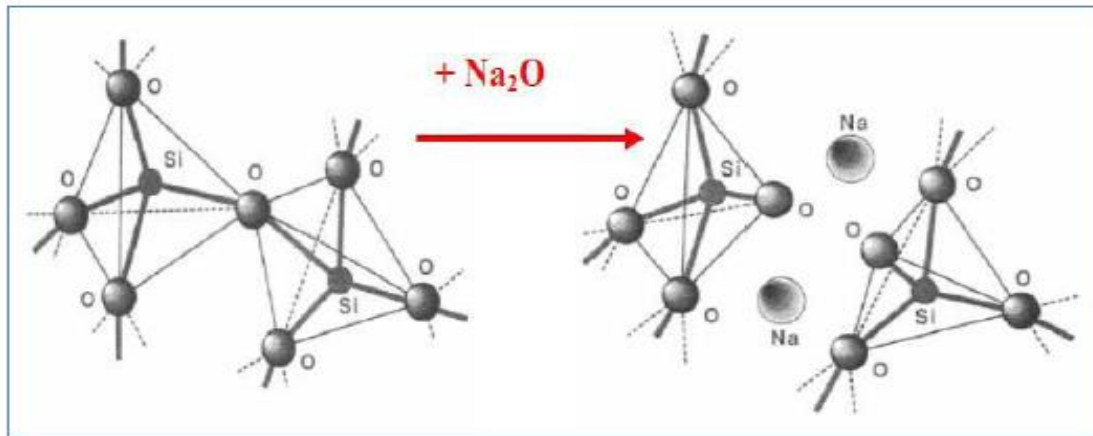


Figure I.5: Rupture d'une liaison Si-O-Si reliant deux tétraèdres SiO_2 avec l'ajout d'un cation modificateur Na_2O . L'ajout de sodium entraîne une dépolymérisation du réseau silicaté avec la formation de deux oxygènes non pontants [9].

B.3. Les oxydes intermédiaires

Les oxydes intermédiaires peuvent jouer le rôle de formateur ou de modificateur de réseau. S'il y a peu d'ions alcalins dans le verre, ils peuvent jouer le rôle de modificateur et créer des oxygènes non pontant. D'autre part, s'il y a suffisamment d'ions alcalins pour compenser la charge négative excédentaire, ils peuvent partiellement se substituer aux formateurs de réseau et faire disparaître des oxygènes non pontant [9.10].

I.1.5. Classification des verres

Il existe un nombre important de types de verres, qui diffèrent suivant leurs compositions, suivant les caractères chimiques de leur composants principaux. Selon le domaine d'application plusieurs grandes familles sont distinguées. Le schéma suivant (figure I.6) regroupe ces différentes classes.

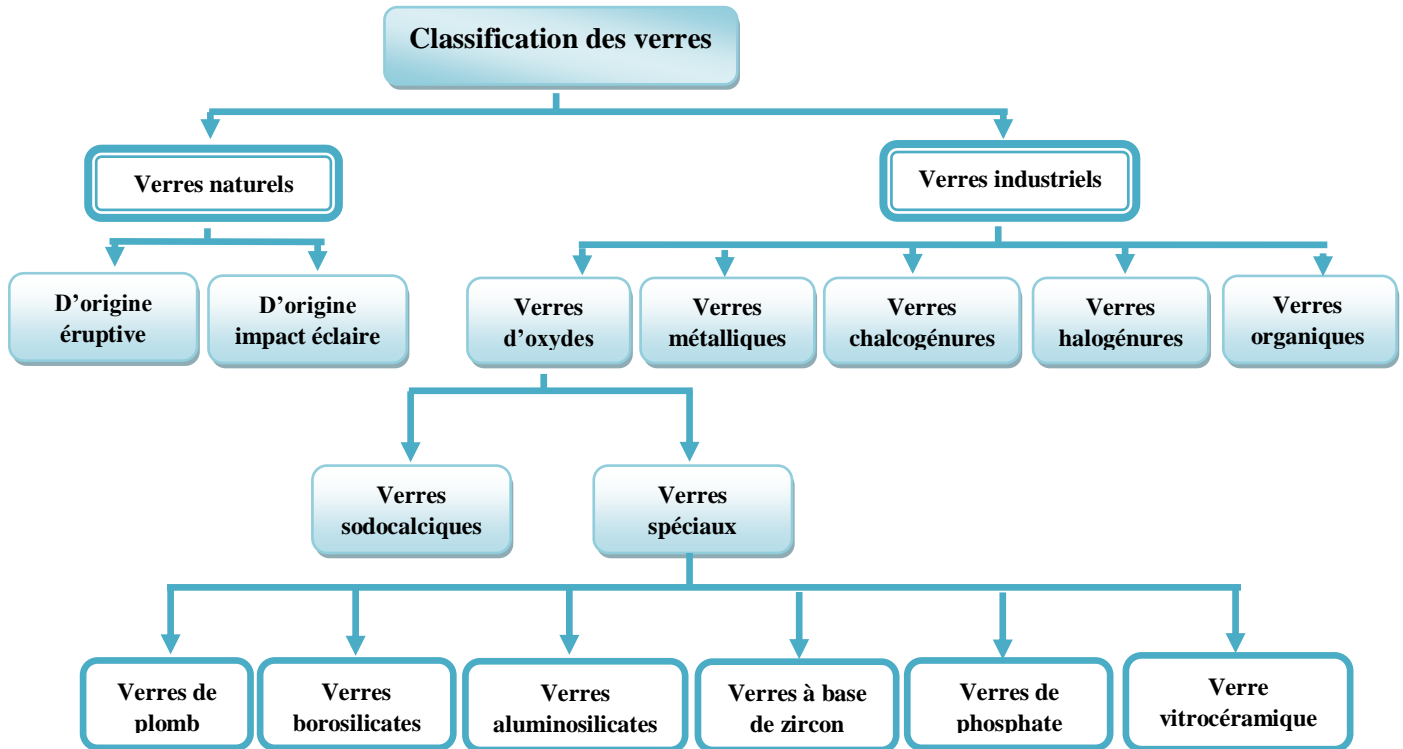


Figure I.6 : Schéma généralisé sur la classification des verres.

I.2. Quelques propriétés des verres

Le verre est un matériau que l'on rencontre de plus en plus dans la vie courante, il possède des propriétés à la fois physiques, thermiques et chimiques qui lui confèrent toutes ses caractéristiques, que cela soit sa transparence, sa résistance, sa dureté, entre autre. L'origine de toutes ces qualités, est certainement liée à ces composants tels que la silice, les colorants ou les autres oxydes. Il convient donc de connaître ces propriétés afin de pouvoir l'utiliser de manière ingénieuse [10].

I.2.1. Propriétés optiques

Les verres présentent des propriétés intrinsèques uniques dans le domaine de l'optique. Elles leur permettent d'être retenus pour la plupart des applications optiques dans le domaine du visible, Leur meilleur atout est la transparence [9].

I.2.1.1. Transparence

La transparence est probablement la propriété du verre la plus perceptible. L'absorption des rayonnements est un phénomène de résonance : selon la théorie électromagnétique, les particules chargées électriquement qui sont présentes dans la matière peuvent être considérées comme des oscillateurs auxquels l'onde lumineuse cède de l'énergie lorsque la fréquence de l'onde est voisine de leur fréquence propre. Cette énergie se transforme progressivement en chaleur au fur et à mesure de l'amortissement des oscillations [3]. Les métaux sont opaques, car ils contiennent des électrons libres qui ont la faculté de pouvoir osciller à n'importe quelle fréquence et qui par conséquent absorbent tous les rayonnements. Les verres d'oxydes qui ne contiennent pas d'électrons libres laissent passer largement les rayonnements. On y rencontre toutefois deux mécanismes d'absorption : les transitions électroniques et les vibrations moléculaires. Les premières limitent la transparence du côté de l'ultra-violet et les secondes du côté de l'infrarouge [6].

I.2.1.2. Absorption

Lorsqu'un verre est excité par une onde électromagnétique, deux mécanismes d'absorption sont rencontrés: les transitions électroniques et les vibrations moléculaires [6]. Les électrons, liés à leurs atomes, vibrent à une période propre qui correspond à des vibrations véhiculées dans un domaine correspondant au domaine ultraviolet des ondes électromagnétique, ce qui limite la transparence dans l'ultraviolet. Tandis que les atomes eux-mêmes, liés dans le réseau vitreux, vibrent beaucoup plus lentement à des fréquences correspondant à celles de l'infrarouge, d'où la transparence limitée dans l'infrarouge. Pour élargir ce domaine de transparence du côté infrarouge comme le montre (la figure I.7), il faut réduire la fréquence de vibration des groupes moléculaires. On peut y parvenir soit en remplaçant l'oxygène par des éléments plus lourds : S, Se ou Te, soit en diminuant la force de liaison anion cation [9].

I.2.1.3. Réfraction

Dans le verre la lumière se propage moins vite que dans le vide suite aux interactions qui s'effectuent entre les rayonnements lumineux et les ions qui composent le verre. Cette différence de célérité s'explique par la théorie électromagnétique où l'on admet que la transmission de l'onde lumineuse dans un corps peu conducteur est comme dans le vide, déterminée par la propagation des oscillations du champ électrique [9]. La vitesse de cette

propagation dans le verre, conditionnée par la présence de couples ion/électron et cation/anion formant des dipôles qui se comportent comme des oscillateurs et créent un champ électrique de sens opposé à celui de l'onde lumineuse [9].

L'indice de réfraction n d'un milieu est le rapport des vitesses de propagation de la lumière dans le vide et dans ce milieu.

$$n = \frac{c_0}{c} = \frac{\sin \alpha}{\cos \beta} \quad (1)$$

La réfraction obéit à la loi de Descartes $n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2$ où n_1 et n_2 sont les deux indices de réfraction. Les angles i_1 et i_2 que fait, dans les deux milieux, avec la normale à la surface de séparation, le rayon lumineux, sont appelés angles d'incidence et de réfraction [3].

Le milieu 2 est dit plus ou moins réfringent que le milieu 1 selon que le rayon se rapproche ou s'éloigne de la normale.

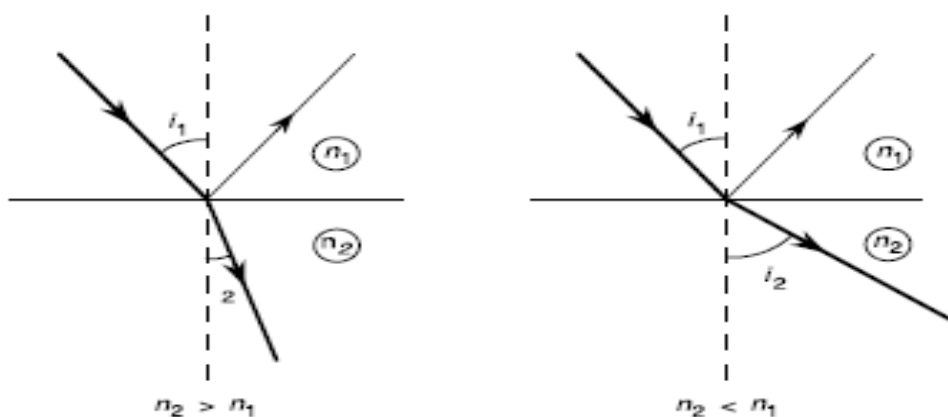


Figure I.7 : Réfraction et réflexion d'un rayon lumineux à la surface de séparation de deux milieux transparents [6].

Puisque, selon la théorie électromagnétique, l'indice augmente avec le nombre de dipôles et leur polarisabilité, on doit s'attendre à ce que les verres riches en oxydes formateurs, dont les oxygènes sont peu polarisables, aient un indice faible [10].

L'indice de réfraction dépend de la longueur d'onde λ (Figure I.8). Cette dépendance est appelée dispersion.

$$D = \frac{dn}{d\lambda} \quad (2)$$

D : la dispersion.

Dn / dλ : l'influence de la longueur d'onde sur l'indice de réfraction.

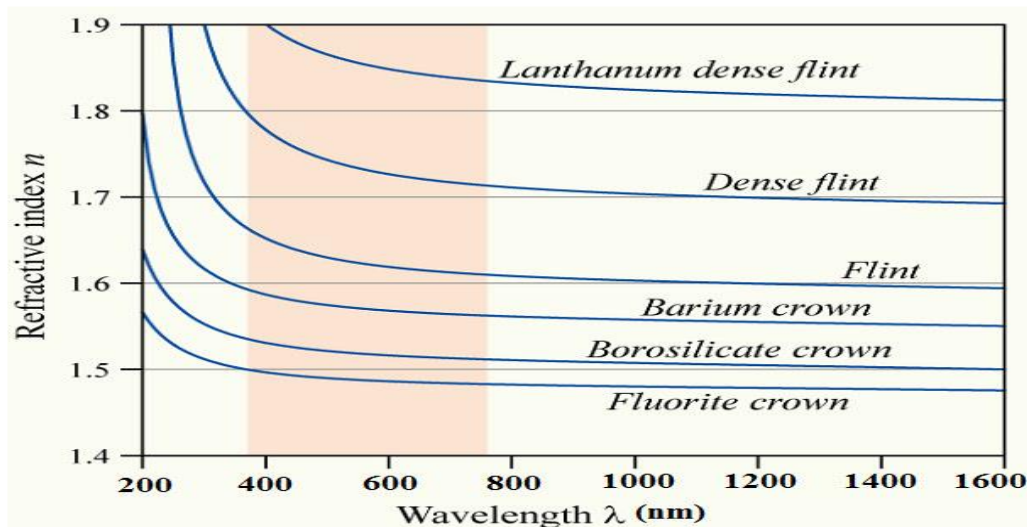


Figure I.8 : Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde [9].

a. Influence de la composition sur l'indice de réfraction

Dans le verre de silice il n'y a que des oxygènes pontant, lesquels possèdent une polarisabilité faible, de ce fait le verre de silice a un indice de réfraction relativement faible [9].

L'introduction d'oxyde modificateur fait augmenter l'indice car la polarisation des oxygènes non-pontant est plus grande que celle des oxygènes pontant. Plus le cation modificateur est petit, moins l'oxygène voisin est polarisé [10].

b. L'influence de la température sur l'indice de réfraction

L'indice de réfraction se modifie avec la température, on constate une forte diminution dans le domaine de transformation, la cause de cette diminution est le changement de la structure du verre [10]

D'après l'équation ci-après, l'indice de réfraction dépend aussi de la masse volumique :

$$\frac{dn}{dT} = \frac{\delta n}{\delta T} + \frac{\delta n}{\delta \rho} \frac{d\rho}{dT} = \frac{\partial n}{\partial T} - \beta \rho \frac{\delta y}{\delta x} \quad (3)$$

Où β est le coefficient de dilatation cubique qui présente l'influence de la température sur l'indice de réfraction à une masse volumique constante, ce facteur dépend de la polarisabilité. Si la température croît, l'influence des cations sur les ions O²⁻ devient plus faible, la polarisabilité augmente faiblement, et le coefficient est également positif [9].

I.2.1.3. Couleur

A l'état naturel, le verre est coloré. La teinte naturelle du verre, Blue verdâtre, est due à la présence d'oxydes métalliques contenus dans le sable qui sert à sa fabrication. Le verre incolore est apparu dès l'antiquité et s'est répandu à partir du III^e siècle [12].

Il est obtenu par adjonction de manganèse en faible quantité, qui joue le rôle du purificateur sa propriété lui a valu le nom de « savon du verrier » [12].

Il existe néanmoins une distinction entre les verres colorés naturellement du fait de leurs composants de base et les verres volontairement colorés à l'aide de composants chimiques. Ils peuvent être translucides ou opaques [12].

Les verres naturellement colorés sont souvent des productions régionales réalisées à partir de matériaux locaux : la matière siliceuse donne une légère coloration au verre, les sols ferrugineux donnent des verres verts [12].

Pour colorer volontairement le verre, il faut ajouter des colorants chimiques, souvent des oxydes ou sels métalliques ajoutés pendant la fusion. La tonalité et l'intensité d'une coloration dépendent de la nature et de la quantité des colorants ainsi que de la composition du verre lui-même (sodique ou potassique). Ainsi, le bleu est obtenu par l'adjonction d'oxyde de cobalt, le violet par l'adjonction d'oxyde de manganèse, le rouge par le protoxyde de cuivre, le jaune par l'oxyde d'argent, le pourpre ou « rubis d'or » par l'oxyde d'or, le vert par l'oxyde de cuivre, de fer et de manganèse.... [12].

I.2.2. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques peuvent être définies comme étant, l'ensemble des caractéristiques qui déterminent le comportement d'un matériau sous l'effet d'efforts mécaniques extérieurs [10]. Les verres sont caractérisés par une grande fragilité qui constitue leurs points faibles en flexion, une ténacité très faible et une dureté relativement grande [10].

I.2.2.1. Résistance mécanique

La résistance mécanique d'un matériau, est son aptitude à résister aux forces destructives [9]. Il existe plusieurs types de résistance mécanique selon la nature des forces destructives appliquées, on cite :

b. La résistance à la flexion

Le test de flexion est la méthode la plus apte à la mesure de la résistance du verre, en comparaison avec la traction qui provoque des tensions pendant le démarrage des machines de traction. Par contre pour la flexion l'échantillon ne subit aucune tension causée par serrage [10].

Pour le verre ordinaire, elle a une valeur faible allant de 0,03 à 0,12 GPa. La constante de proportionnalité E qui apparaît dans cette équation est appelée module de YOUNG ou module d'élasticité [10].

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (4)$$

E : module d'élasticité.

ε : l'allongement relatif.

σ : la contrainte normale.

I.2.2.2. Dureté

Elle est définie comme étant la résistance à la déformation permanente par un chargement concentré d'un autre matériau plus dur [9].

Dans l'industrie verrière, la dureté est une des propriétés les plus importantes, c'est une grandeur qui détermine les verres durs et les verres tendres. Pour différencier entre les verres à faible coefficient de dilatation qui se ramollissent à température élevée (verres durs), des verres à coefficient de dilatation élevée (supérieur à $50 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) qui se ramollissent à température relativement basse (verres tendres) [9].

La dureté d'un matériau, dépend non seulement des caractéristiques du matériau testé, mais aussi de sa nature et de sa forme [4].

Plusieurs tests d'indentations normalisés sont employés pour la détermination de la dureté comme la dureté Vickers, Knoop. Ces tests diffèrent les uns des autres principalement par la forme de l'indenteur employé. (La figure I.10) schématise une empreinte produite par l'indenteur Vickers [4].

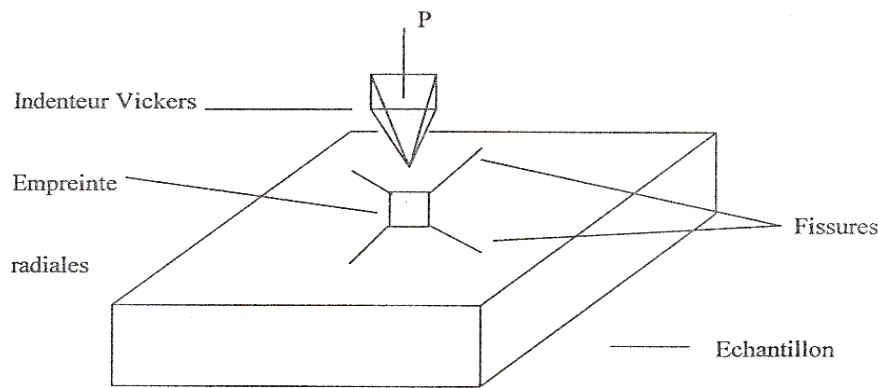


Figure I.10 : Empreinte produite par l'indenteur Vickers [4].

I.2.2.3. Élasticité

Un corps est dit élastique si sous l'action, d'une force de sollicitation, il engendre une déformation réversible dite élastique [6].

Le verre, au-dessous de sa température de transition vitreuse, a un comportement de solide élastique et fragile. Lorsqu'une éprouvette de verre est soumise à un test de traction ou de flexion, sa déformation est parfaitement réversible jusqu'à la fracture, laquelle se produit tout à fait inopinément. Le point de départ est le plus souvent sur la surface de l'éprouvette et le plan de fracture est toujours perpendiculaire à la contrainte de tension maximale en ce point. Après fracture, on peut, en rassemblant les fragments de l'éprouvette, retrouver exactement sa forme et ses dimensions initiales. Aucune manifestation de fluage plastique n'est détectable par les moyens d'observation courants [6].

I.2.2.4. Ténacité

La ténacité est définie comme étant la capacité d'un matériau à résister à l'initiation et à la propagation des fissures préexistantes [9]. La ténacité peut être considérée comme l'une des plus importantes propriétés des matériaux fragiles.

Le comportement fragile à la température ambiante des verres est attribué à une faible ténacité. Elle dépend de la géométrie de la pièce, de la taille des fissures existantes et du mode de chargement [9].

La ténacité est quantifiée par le facteur d'intensité de contrainte critique K_{Ic} . Plusieurs techniques ont été utilisées pour évaluer la ténacité des matériaux, chacune d'elles s'articule sur un pré fissuration de l'échantillon en appliquant l'effort par chargement [9].

Nous donnons à titre d'exemple la formule de Laugier proposée pour le système de fissuration Palmqvist.

$$K_{Ic} = 0,015 (E / H_v)^{2/3} \cdot (l/a)^{-1/2} \cdot (F/C)^{3/2} \quad (5)$$

Et la formule de Anstis et al qui est proposée pour le système de fissuration médian/radial.

$$K_{Ic} = 0,016 (E / H_v)^{1/2} (F / c)^{3/2} \quad (6)$$

Où :

F : Charge d'indentation.

K_{Ic} : Facteur d'intensité de contrainte critique.

$2c$: Longueur de deux fissures radiales adjacentes plus la diagonale de l'empreinte.

$2a$: Diagonale de l'empreinte Vickers.

H_v : Dureté Vickers.

I.2.3. Propriétés chimiques

Le verre se distingue par sa grande inertie réactionnelle vis-à-vis de la plupart des corps, seul l'acide fluorhydrique HF et des fusions alcalines peuvent le dissoudre. C'est sur l'inertie chimique que repose l'emploi du verre comme matériau de construction. On distingue les attaques par l'eau, par les acides et par les alcalins sur le verre [9].

I.2.3.1 Action de l'eau

L'eau attaque le verre après un temps très long de contact. Il y a dévitrification et extraction [9].

L'extraction et la conséquence du contact de l'eau avec des surfaces de verre, l'alcalin mis en liberté est en générale rapidement élevé. L'attaque par l'eau est beaucoup plus forte aux températures élevées qu'à basse température. La teneur en CaO en SiO_2 joue également un rôle [9].

I.2.3.2 Action des acides

L'attaque du verre par les acides ne diffère guère de l'attaque par l'eau aux basses températures. La concentration des ions est, avec la température la grandeur importante. Il y a parfois formation de couches de protection à la surface du verre, d'où une diminution de l'attaque. C'est ainsi que l'acide sulfurique forme des couches de protection de BaSO_4 sur les verres contenant du baryum ou du plomb. L'acide fluorhydrique dissout SiO_2 en dérivé du silicium et de fluor ce qui est appliqué à la gravure de verre. L'acide phosphorique détruit le verre au-dessus de 100 C° [9].

I.2.3.3 Action des bases

L'eau et les acides extraient les substances à la surface du verre, tandis que les alcalins dissolvent la substance du verre. Il ne se forme pas de couche de protection toute la substance du verre et peu à peu désagrégée. L'action des alcalins caustiques, des carbonates et les solutions d'ammoniaque sont les plus fortes [9]. La dissolution de la surface du verre est 100 à 1000 fois plus forte que par l'action de l'eau.

Les verres les plus sensibles aux alcalins sont ceux qui contiennent beaucoup de BaO_3 et de P_2O_3 ou Zn et Pb, mais peu de SiO_2 et de CaO tandis que l' Al_2O_3 augmente en générale la résistance du verre. Un alcalin très faible agit comme l'eau [10].

I.2.3.4 Action des gaz techniques

L'attaque par les gaz techniques présente un intérêt particulier. Ces gaz n'agissent qu'en présence de vapeur d'eau car il se forme des combinaisons acides ou alcalines [9].

En atmosphère de SiO_2 il se forme des sulfates alcalins, qui deviennent visibles au refroidissement comme un voile sur le verre. La surface s'appauvrit ainsi en alcalin, mais devient plus résistante. Le CO_2 et la vapeur d'eau agissent dans le même sens. Les gaz SO_2 , CO_2 et H_2O ont une action favorable sur la résistance chimique du verre [9].

I.3. Domaines d'utilisation des verres

Utilisé depuis des millénaires, maîtrisés depuis des siècles, le verre est un matériau riche en potentiel. La meilleure connaissance de ses propriétés et la maîtrise des moyens de fabrication permettent les usages les plus divers. Des conditions particulières de préparation permettent d'obtenir des verres sécurit, blindés, anti-rayure, anti-feu, colorés, anti-réflexion, photochromes, isolants phoniques ou thermiques...etc. [8.11].

Les utilisations du verre sont aussi multiples que ses propriétés le permettent dont on cite quelques-uns :

- Les bouteilles pour l'emballage des boissons alimentaires, les flacons pour la parfumerie et les pots pour les produits alimentaires. Les articles de table, verres, gobelets, assiettes, saladiers...etc.
- Les verres optiques sont principalement utilisés dans de nombreux instruments d'optique, en tant que lentilles ou comme miroir. Ces instruments, sont le plus souvent des télescopes, des microscopes ou des objectifs photographiques ou de viseur et les collimateurs et les oculaires. Les verres ophtalmiques, sont utilisés pour des lunettes de vue, dont la teinte se modifie selon les rayonnements. Les verres optiques sont utilisés pour d'autres applications bien plus diverses et spécialisées, par exemple pour les détecteurs de particules de hautes énergies (verres détectant les radiations, les effets de scintillation, etc.) et les applications nucléaires, comme les optiques embarquées dans des systèmes soumis aux radiations. Le verre optique peut être filé pour constituer une fibre optique ou constituer des lentilles à gradient d'indice pour l'injection dans ces mêmes fibres. Des verres optiques sous une forme ou une autre, dopés ou non peuvent être utilisés comme milieu amplificateur à destination de lasers [8.11].
- Réalisation des filtres à base de verre phosphates pour objectifs de projection cinématographique et produire des lasers de grande puissance [8.11].
- Dans le domaine du bâtiment et des travaux publics, il est apparu particulièrement intéressant de renforcer le ciment par des fibres de verre à base de zircone [8.11].
- L'usage des verres aluminosilicates pour des appareillages électriques de puissance et les pales d'hélicoptère [8.11].
- Réalisation avec les verres au plomb des écrans de protection pour la radioscopie puis des hublots d'observation pour l'industrie nucléaire [8.11].
- Les verres de scellement en électronique : en utilisant des verres dont les points de fusion sont de plus en plus bas, il est possible de déposer plusieurs couches de verre isolantes de faible épaisseur sur des circuits électroniques [8.11].
- Les verres dentaires : les prothèses céramiques sont principalement constituées de verre [8.11].
- Les bios verres : certains verres à base de phosphates sont utilisés comme « colle » dans la pose de prothèses osseuses [8.11].

- La vitrification des déchets : La vitrification peut être dans certains cas une alternative intéressante en transformant ces déchets en un nouveau matériau.

Les vitrifiés obtenus sont proches, par leur composition et leur structure, de matériaux naturels type basalte.

Des études approfondies en laboratoire montrent que ces matériaux sont stables à long terme et éco-compatibles. On peut même les considérer comme une « matière première secondaire » et les réutiliser [13].

CHAPITRE II : DECHETS INDUSTRIELS

La question des déchets est devenue au fil du temps de plus en plus problématique en raison notamment de leur augmentation considérable. Toute activité de production où de consommation génère des déchets. Ils sont souvent associés à la détérioration de notre environnement et a de multiples risques pour la santé humaine et l'environnement. [2]. Ce chapitre relate les définitions et la classification des déchets et met le point sur leur gestion dans le monde et en Algérie mais également a leurs confinement dans des matrices vitreuses.

II.1. Généralités sur les déchets industriels

II.1.1. Définition

Le terme « déchets » vient de déchoir du latin. Un déchet (détritus, ordure, résidu, etc.) désigne la quantité perdue dans l'usage d'un produit, ce qui en reste après son utilisation. De nos jours, ce terme tend à désigner n'importe quel objet ou substance ayant subi une altération d'ordre physique ou chimique, ou qui ne présente plus d'utilité et le destinant à l'élimination ou au recyclage (Il est alors parfois nommé recyclât) [2].

La définition très précise du déchet donnée par la loi française: « c'est tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation et plus généralement toute substance, ou produit et tout bien meuble dont le propriétaire ou le détenteur se défait, projette de se défaire, ou dont il a l'obligation de se défaire ou de l'éliminer » [14] .

II.1.2. Classification des déchets

Selon (LEROY, 1997), on distingue les déchets urbains, les déchets des entreprises (appelés aussi déchets industriels), les déchets hospitaliers, les déchets agricoles et les déchets particuliers en quantité limitée, appelés autrefois DTQD (déchets toxiques en quantités dispersées), désignés actuellement sous les noms de DSM (déchets spéciaux des ménages), DTQL (déchets toxique en quantités limitées). La distinction entre ces diverses catégories fait référence aux autorités responsables de l'élimination, sauf en ce qui concerne les déchets dispersés que l'on retrouve dans toutes les catégories (figure II.1) [15].

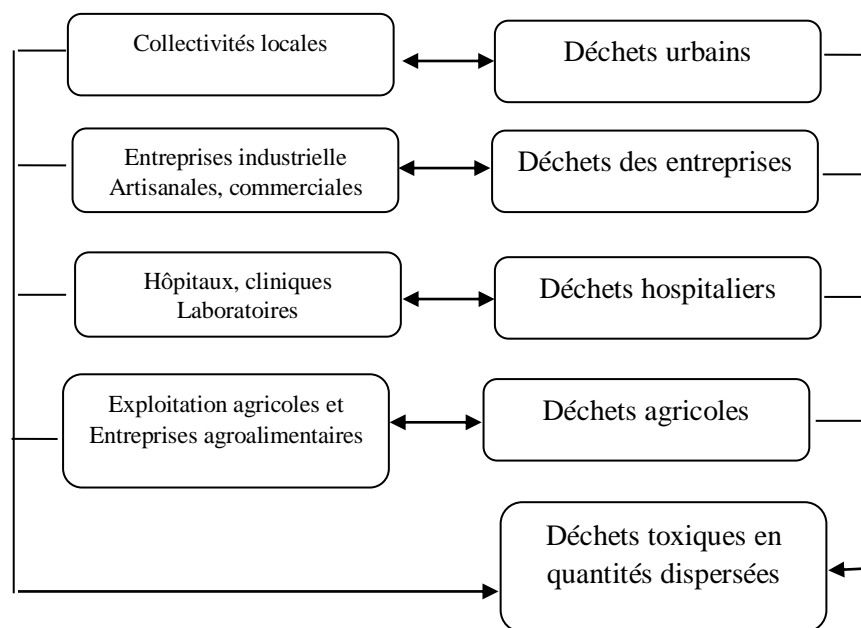


Figure II.1 : Classification des déchets (Leroy 1997) [15].

D'après (DAMIEN, 2006), on décline les différentes catégories des déchets en tenant compte de certains aspects des déchets :

1. Caractère dangereux ou non
2. Caractères physiques, chimiques et biologiques (fermentescible, inflammable, etc....)
3. Secteur producteur (industrie, collectivités, particuliers)
4. Composition, usage (emballage, électroménager, véhicule) [15].

En ce qui suit les déchets industriels sont détaillés et approfondis suite au fait que le type de déchet étudié est un déchet industriel.

II.1.3. Les déchets industriels

De nos jours, l'industrie a pris une grande ampleur et l'homme ne peut plus s'en passer. Que ce soit pour de l'énergie ou pour l'électronique et la mécanique, l'industrie joue toujours un rôle fondamental dans nos économies. Cependant pour produire toujours plus, les entreprises n'hésitent pas à relâcher beaucoup de déchets et surtout elles ne les traitent pas comme il le faut. Tous ces déchets industriels s'accumulent et la situation de la planète s'aggravèrent ainsi des lieux où les déchets sont omniprésents [15].

Un déchet industriel est un type de déchet produit par l'activité industrielle. Il s'oppose donc aux ordures dont le producteur initial n'est pas un ménage issu activité professionnelle ou hors domicile [15].

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

- ✚ **Les déchets industriels banals (DIB) :** ils ne représentent pas de dangers selon le code de l'environnement. Ils ne sont pas dangereux au sens où ils n'ont aucune caractéristique chimique toxique. Par exemple, les textiles, les papiers, les cartons ou encore le bois. Ces déchets sont par ailleurs plus faciles à valoriser ou à recycler que des déchets industriels dangereux qui demandent des conditions particulières de protection [15].
- ✚ **Les déchets industriels dangereux :** ils sont anciennement appelés déchets industriels spéciaux. Dans cette classe il y a les déchets toxiques, les déchets chimiques, les déchets d'une décharge à l'air libre ou encore les déchets nucléaires. Ils nécessitent des précautions particulières de protection de l'environnement et un contrôle administratif renforcé en matière de stockage ou de transport [15].
- ✚ **Les déchets inertes :** ils sont des déchets qui ne sont pas dangereux et qui sont principalement issus du BTP (Bâtiment et travaux publics). Pour autant, leur catégorisation peut être trompeuse, comme l'a montré l'exemple du plâtre qui, mélangé avec certaines substances, peut produire un gaz malodorant [15].

II.2. Gestion des déchets industriels

La gestion des déchets constitue une préoccupation majeure pour les autorités en charge de ce secteur. Cette gestion ne s'improvise pas car il est important de connaître les différents types de déchets générés, leurs quantités, leur nature, les contraintes réglementaires, les risques sanitaires et leurs interactions afin de bien mener cette dernière [16].

II.2.1. Les étapes de la gestion des déchets

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

i. La collecte des déchets

Cette dernière consiste en le ramassage et le regroupement des déchets en vue de leur transfert vers un lieu de traitement [2], Les différents modes de récupération existants sont :

- + **Le tri à la source**, la collecte séparative nécessite au préalable un tri des ordures, soit à la source soit dans un centre de tri ;
- + **La collecte par apport volontaire** qui consiste à mettre à disposition de la population des lieux de réception, convenablement choisis d'une manière à permettre une desserte satisfaisante de la population ;
- + **La collecte séparative** qui consiste à rassembler les produits valorisables, en particulier les emballages. Elle peut être réalisée en porte à porte ou en apport volontaire [2.16].

ii. Le traitement des déchets

Il englobe toute mesure pratique permettant d'assurer que les déchets sont valorisés, stockés et éliminés d'une manière garantissant la protection de la santé publique et /ou de l'environnement contre les effets nuisibles que peuvent avoir ces déchets [16]. Parmi ces mesures on peut citer :

- + **La valorisation de matière** qui est l'un des points forts du Code de l'environnement. La valorisation concerne des composés, des matières premières contenues dans les déchets. Elle peut se faire par réemploi, réutilisation, recyclage, valorisation énergétique.... [2].
 - **Le réemploi** consiste à utiliser une nouvelle fois un produit ou objet usagé pour un usage analogue à celui de sa première utilisation ou pour une autre utilité, sans qu'il y ait de traitement intermédiaire. Exemple : la consignation des bouteilles qui sont à nouveau remplies après leur nettoyage ;
 - **La réutilisation** consiste à utiliser de nouveau un déchet, pour usage différent de son premier emploi. Exemple : l'utilisation de pneus usagers pour protéger la coque des bateaux ;
 - **Le recyclage** désigne la réintroduction d'un matériau contenu dans un déchet dans le cycle de production, en remplacement total ou partiel d'une matière neuve. Exemple : utiliser les bouteilles cassées et les refondre pour en faire des bouteilles neuves [2.16].

✚ La valorisation organique par le compostage ou la méthanisation

- **Le compostage** est un procédé biologique aérobie de dégradation et de valorisation de matière organique en un produit stabilisé disposant des caractéristiques d'un terreau enrichi en composés humiques.
- **La bio méthanisation** consiste à transformer des matières organiques en conditions anaérobies (sans oxygène), produisant à la fois un gaz combustible, appelé biogaz (mélange de gaz carbonique et de méthane), et un amendement organique [2].

✚ **La valorisation** énergétique consiste à utiliser une source d'énergie résultant de l'incinération ou de la thermolyse. Ces modes de traitement des déchets sont tout à fait applicables dans un système industriel appliquant les principes de l'écologie industrielle puisqu'ils permettent de récupérer l'énergie de la combustion.

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

La figure II.2 illustre le schéma général de la gestion des déchets [2].

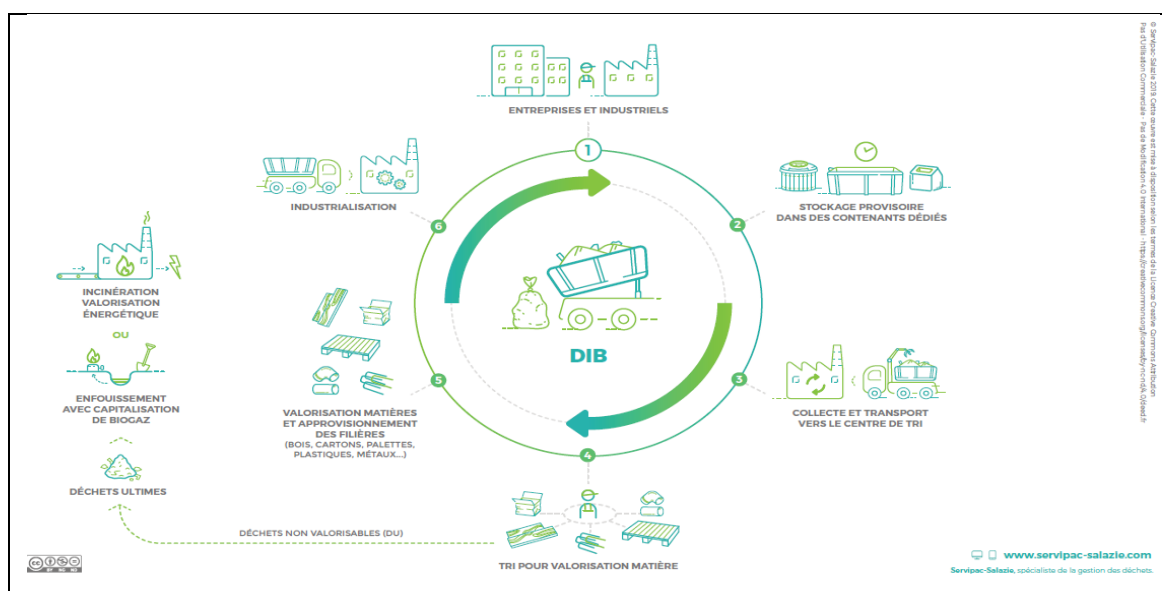


Figure II.2 : Schéma général de la gestion des déchets [2].

II. 2.2. Les déchets en Algérie

Depuis de nombreuses années, l'Algérie connaît un développement économique et démographique sans précédent, d'où la nécessité d'adaptation aux modes de consommation et de production modernes [17].

Au niveau de l'Algérie, l'activité industrielle s'est progressivement structurée et développée sans tenir compte du paramètre environnemental, conduisant ainsi à générer des impacts sur l'environnement et sur la société. Il est de ce fait, indispensable d'intégrer la dimension environnementale du développement durable au sein de la gestion des entreprises industrielles [16].

Les services actuels de gestion des déchets sont submergés par la quantité phénoménale et toujours croissante des différents types de déchets et les difficultés à l'éliminée (déchets ménagers, déchets hospitaliers, déchets industriels,...etc.). Les décharges existantes ne peuvent plus absorber le flux et répondre aux nouvelles exigences de gestion et de traitement des déchets [17].

La situation de l'environnement concernant les déchets en Algérie peut être résumée dans les points suivant [17] :

- Insuffisance de la législation concernant les déchets solides ;
- Absence d'un dispositif national pour la prise en charge des déchets ;
- Absence de politique de gestion des déchets proprement dite ;
- Absence de décharges contrôlées et de décharges réservées aux déchets industriels et spéciaux [2].

II.2.3. Aspect juridique

La loi « **Loi n° 75-633 du 15 juillet 1975** » c'est une loi de base pour la gestion des déchets en France, elle crée l'ANRED (Agence Nationale pour la Récupération et l'Élimination des Déchets), devenue en 1991 l'ADEME [16].

(Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie), après fusion avec l'AFME (Agence Française de la Maîtrise de l'Énergie) et l'AQA (Agence de la Qualité de l'Air). Cette loi vise la généralisation de la collecte des déchets ménagers, le développement de la valorisation des déchets et leur traitement dans des installations autorisées. Elle attribue la responsabilité de l'élimination des déchets à leurs producteurs. Elle oblige les collectivités à gérer l'élimination des déchets ménagers [16].

II.2.3.1. Réglementations applicables aux déchets industriels dangereux

En 2005 et 2006, l'INERIS a conduit dans le cadre du programme DCE-05 deux études successives sur le thème des déchets industriels dangereux (DID) [16].

- La première a porté plus précisément sur les réglementations relatives aux déchets industriels dangereux [16].
- La seconde sur l'accidentologie associée [16].

II.2.3.2. Réglementation applicables aux déchets en Algérie

En Algérie :

- Les industries doivent travailler selon la loi 01/19 du 12 Décembre 2001 relative à la gestion ou contrôle ou l'élimination des déchets [16].
- Décret exécutif N° 05/315 du 10 Septembre 2005 fixant les modalités de déclaration des déchets spéciaux [16].
- 06/138 du 15 Avril 2006 réglementant l'émission dans l'atmosphère de gaz, fumées, vapeurs, particules liquides ou solides, ainsi que les conditions dans laquelle s'exerce leur contrôle [16].
- 93/184 du 27 Juillet 1993 règlementant l'émission du bruit. [16].
- Décret N° 84-378 du 15 Décembre 1984 fixant les conditions de nettoyage d'enlèvement et du traitement des déchets solides urbains [16].
- Décret exécutif N° 03-477 du 09 Décembre 2003 fixant les modalités et les procédures d'élaboration, de publication et de révision du plan national de gestion des déchets spéciaux [16].
- Décret exécutif N° 06/104 du 28 Février 2006 fixant la nomenclature des déchets, y compris les déchets spéciaux dangereux [16].
- Décret exécutif N° 07/205 du 30 Juin 2007 fixant les modalités et procédures d'élaboration, de publication et de révision du schéma communal de gestion des ménagers [16].
- Décret exécutif N° 09-19 du 20 Janvier 2009 portant réglementation de l'activité de collecte des déchets spéciaux [16].
- Décret exécutif N° 05/315 du 10 Septembre 2005 fixant les modalités de déclaration des déchets spéciaux dangereux. (Direction de l'Environnement de la wilaya de Bejaïa 2009/2010) [16].

II.3. Impact environnemental des déchets

Les déchets sont des substances qui sont nocives pour la santé humaine et pour l'environnement. Si elles sont jetées de façon inappropriées, elles peuvent avoir des conséquences très néfastes qui mènent à la pollution. Leurs impacts sur l'air, l'eau et le sol ne sont pas négligeables [2].

II.3.1. L'impact sur la pollution de l'air (Pollution atmosphérique)

La cause principale de la pollution de l'air est les décharges qui contiennent une large variété de déchets. Le mélange des déchets (surtout entre ceux qui sont organiques et l'eau), et les dégagements des zones industrielles provoquent l'apparition du méthane, un gaz à effet de serre qui amène à la variation des conditions climatiques de la terre (réchauffement climatique) [16].

II.3.2. L'impact sur la pollution de l'eau

En général la pollution de l'eau est due aux activités humaines est les rejets industriels tels que les eaux évacuées par les usines. Chaque année plus de six millions de tonnes de différents déchets sont rejetés dans les océans. La contamination des espèces aquatiques qui s'ensuit peut devenir dangereuse pour les réseaux trophiques et les chaînes alimentaires [2].

Les rejets de déchets industriels dans des fleuves, rivières ou mers constituent évidemment une source plus directe de pollution de l'eau. Les industriels laissent ainsi les solvants, les produits chimiques et, en règle générale, les résidus industriels dangereux utilisés dans l'industrie, se déverser dans les cours d'eau et la mer, sans se donner les moyens de contrôler le taux de pollution de l'eau. C'est donc encore une fois toute la chaîne alimentaire qui est touchée et même l'agriculture environnante [2.16].

En étant à l'air libre, les déchets biodégradables réagissent avec la pluie, provoquant ensuite des pluies acides qui polluent rivières et les océans [2].

II.3.3. L'impact sur la pollution du sol

Elle est une préoccupation mineure par rapport à celle de l'eau et de l'air, et pourtant c'est un problème majeur. Aujourd'hui on estime que 70% des déchets sont enfouis, notamment les déchets nucléaires. Cela provoque l'érosion et la contamination des sols [2].

II.4. Confinement des déchets industriels dans des matrices vitreuses

II.4.1. Définition du confinement

Le confinement ou conditionnement est défini comme étant l'ensemble des opérations consistant à introduire les déchets, éventuellement traités au préalable, dans un conteneur, où ils peuvent être incorporés ou non dans un matériau d'enrobage ou de blocage, pour former un colis de déchets [3].

Le choix du traitement, d'une éventuelle matrice et du conteneur est principalement lié aux caractéristiques radiologiques et physico-chimiques des déchets bruts. Il vise aussi à optimiser le volume conditionné des déchets, notamment en augmentant leur taux d'incorporation dans la matrice dédiée et/ou en réduisant les dimensions des conteneurs [3].

II.4.2. Définition d'un déchet confiné

Un déchet confiné est un déchet accepté sans traitement complémentaire dans un centre de stockage en exploitation. Il est conforme aux spécifications d'acceptation en stockage du centre en exploitation auquel il est destiné. C'est un déchet pour lequel aucun traitement complémentaire n'est envisagé par son producteur avant stockage dans le cas où il n'existe pas de centre de stockage en exploitation pour ce déchet [3].

II.4.3. Pourquoi confiner les déchets ?

Les déchets industriels sont des déchets qui peuvent générer des nuisances pour l'homme ou pour l'environnement. Il faut donc isoler ce type de déchets dans une matrice de stockage conçue pour assurer un confinement sur des échelles de temps compatibles avec une longue durée de vie.

Le principe de sûreté adopté repose sur l'existence de plusieurs barrières de confinement dont le rôle est d'empêcher ou de limiter la nocuité de ces derniers.

Le matériau de conditionnement (matrice vitreuse ou céramique) constitue une première barrière de confinement. Ses propriétés doivent donc être parfaitement maîtrisées et son comportement garanti sur le long terme [18].

II.4.4. Matériaux verres de confinement

L'accroissement sensible d'année en année du volume des déchets produits (dangereux) est devenu l'une des préoccupations majeures de la politique de l'environnement, et de la lutte pour l'amélioration de notre cadre de vie.

Il était donc indispensable de mettre au point un procédé de protection de ces déchets. Un procédé qui assurerait un confinement absolu de longue durée, des éléments contaminés et une protection biologique.

Parmi tous les procédés de solidification, la vitrification est aujourd'hui le seul à aboutir à une application industrielle. Les matrices de conditionnement utilisées industriellement sont majoritairement des verres. En effet, les verres ont une bonne capacité à incorporer la plupart des oxydes des solutions et sont peu sensibles aux variations de composition de ces solutions [19].

II.4.4.1. Les caractéristiques de la matrice solide

Il est recommandé que les déchets soient conditionnés dans une matrice solide susceptible d'être stockée de manière réversible en profondeur ou en sur surface.

Plusieurs caractéristiques doivent être atteintes dans la matrice de conditionnement choisie pour qu'elle soit retenue comme solution de stockage. La matrice doit être capable d'incorporer les solutions sous une forme solide pour éviter toute fuite, être stable, confinent (meilleure rétention de la radio toxicité grâce à une excellente durabilité chimique), être peu sensible aux agents d'agressions externes (minimisation de la surface de contact), et doit aussi aboutir à un colis facilement transportable [19].

II.4.4.2. Le matériau verre comme matrice de confinement

Le confinement par la vitrification passe par l'utilisation de fritte de verre. Le choix de ce matériau n'est pas anodin. En effet, le verre présente en général des qualités intéressantes de confinement contrairement aux matrices cristallines monophasées, dont la capacité d'accueil est très sélective.

Plusieurs types de matrices de confinement pour les déchets ont été étudiés. Le verre est la seule matrice utilisée à l'échelle industrielle.

Le verre est la matrice de choix pour le confinement des déchets car il permet d'incorporer une large gamme d'éléments et possède des propriétés adaptées au stockage de déchets. Les critères qui guident la formulation des matrices vitreuses sont les suivants :

- Solubilité des éléments présents dans les solutions de déchets afin de limiter la dévitrification lors du refroidissement et du stockage ;
- Rhéologie des fontes verrières pour permettre le processus de vitrification à l'échelle industrielle ;

- Propriétés de transport électrique et thermique de la fonte pour permettre la fusion par induction ;
- Durabilité chimique avec une bonne résistance à la lixiviation [20] ;
- les matrices vitreuses, par leur caractère amorphe, présentent une structure très tolérante. De par sa structure amorphe, son homogénéité, sa faible porosité, il a une aptitude à incorporer facilement la plupart des oxydes issus des solutions de produits de fission, contrairement aux matériaux céramiques plus adaptés à confiner un seul et même type d'élément dans leur réseau cristallin.

Dans ce contexte, le choix d'un verre pour assurer le stockage s'est imposé. Bien entendu, celui-ci se doit de répondre à un certain nombre de critères :

- Tout d'abord, le matériau recherché se doit d'être un bon solvant des éléments constituant les déchets, c'est-à-dire être capable d'intégrer ces déchets tout en garantissant une bonne homogénéité du verre.
- Il se doit également d'être peu sensible à la recristallisation susceptible d'avoir lieu soit lors du refroidissement de la coulée dans le conteneur, soit sous l'effet d'un réchauffement du à la désintégration radioactive de noyaux thermiques.

Garantir ce point est primordial. La formation de phases cristallines peut en effet s'avérer critique, provoquant des gonflements, des fractures et donc une augmentation de la surface spécifique, point particulièrement délicat à long terme car favorisant la dissémination des radionucléides sous l'effet des mécanismes de lixiviation [21].

CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET PROCEDES D'ELABORATION

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

III.1. Présentation des matériaux

Les matériaux locaux utilisés dans cette étude sont le sable Tébessa (S_T), la dolomie (D) utilisés dans l'industrie du verre, et le déchet argileux généré durant le traitement de surface des matériaux (chromage) de la compagnie BCR de Ain El Kebira, Sétif en Algérie, spécialisée dans la boulonnerie-visserie, robinetterie, coutellerie-platerie et des éviers de cuisine. La boue a subi un séchage à 100°C et un broyage. Cette poudre minérale est noté (W) (figure III.1).



Figure III.1 : La poudre minérale, déchet industriel (W).

Les tableaux III.1, III.2 et III.3 regroupent les compositions chimiques des matières premières utilisées : le sable de Tébessa, la dolomie et le déchet respectivement.

Tableau III.1 : Composition chimique du sable de Tébessa

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

Tableau III.2 : Composition chimique de la dolomie

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

Tableau III.3 : Composition chimique du déchet W

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

III.2. Techniques expérimentales

Plusieurs techniques d'analyses sont employées dans le but de caractériser le déchet ainsi que les verres élaborés. La description des techniques, l'appareillage utilisé et les conditions opératoires sont détaillés dans les paragraphes qui suivent.

III.2.1. Analyse Minéralogique par Diffraction des Rayons X (DRX)

La Diffraction des Rayons X est une puissante méthode d'analyse non destructive utilisée en général pour déterminer la composition minéralogique des matériaux [22].

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

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

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est une méthode d'analyse basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

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

III. 2.3. Spectroscopie UV-Visible - IR

La détermination de l'absorption optique des verres élaborés est effectuée avec un spectrophotomètre double faisceau Perkin-Elmer 1050, il balaye une gamme de longueurs d'onde entre 300 et 4000 nm . Les échantillons sont des lames en verre préalablement polies avec de l'oxyde de Cérium ou à une suspension de la pate diamantée.

III.2.4. Propriétés mécanique des verres : Micro dureté Knoop

Les mesures de dureté Knoop sont effectuées à l'aide d'un micro-testeur de dureté Zwick / Roel (ZHV) (la figure III.2). La charge utilisée dans les tests de dureté était de $0,2 \text{ KPa}$ ($1,9613 \text{ N}$) et le temps d'arrêt du pénétrateur en contact avec l'échantillon est de 20s .



Figure III.2 : Micro-testeur de dureté Zwick / Roel (ZHV).

III. 2.5. Durabilité chimique des verres

Les résistances chimiques aux acides (acide chlorhydrique HCl et acide fluorhydrique HF) et aux solutions alcalines (soude caustique NaOH) des échantillons sont déterminées à l'aide des tests de durabilité chimique [23].

Les échantillons sont immergés dans des béciers remplis de solutions d' HCl 1N ou de NaOH 1N, puis bouillis pendant 6 h pour HCl et 3 h pour NaOH. Les verres sont ensuite lavés avec de l'eau distillée et séchés à 105 °C pendant 24 heures et leurs pertes en masses sont enregistrées.

Les échantillons de verre sont également soumis à une attaque HF. Une goutte d'HF (10 N) est déposée sur la surface des verres pendant une durée de 10 min. Les échantillons sont ensuite lavés avec de l'eau distillée puis séchés à 105 °C pendant 24 h. Les pertes en masse des échantillons sont aussi déterminées [24].

III.3. Procédés d'élaboration

La composition qui servira de matrice vitreuse pour la stabilisation du déchet W est celle d'un verre sodocalcique ordinaire comportant 61.29 % Sable broyé, 14.36 % CaCO₃, 19.85 % Na₂CO₃, 0.5 % Na₂SO₄ et 4 % Mg Ca (CO₃)₂. Une fois la matrice verre préparée, quatre compositions de verres emprisonnant le déchet sont élaborées à savoir V_{TW1}, V_{TW1.5}, V_{TW2} et V_{TW5} (la figure III.3) selon la formule (100-X) % poudre de la matrice verre à qui il est ajouté X% du déchet W (x = 0 %, 1 %, 1.5 %, 2 % et 5 %).

L'élaboration de la matrice vitreuse est réalisée dans un four électrique. La décarbonatation du mélange homogénéisé est faite dans un creuset en platine à une température de 850°C pendant 6 heures. Elle est suivie d'une fusion pendant 2h à 1450°C. Le verre obtenu par trempe du creuset est broyé. La matrice vitreuse broyée est intimement mélangée à différents taux de déchet. Une fois bien mélangées et homogénéisées, les différentes compositions subissent une deuxième fusion à 1450 °C pendant 4 heures, puis un recuit à 560°C d'une durée d'une heure.

Après l'élaboration des verres, une étape de préparation mécanique est réalisée à savoir, découpage en éprouvettes, polissage (P400, P800, P1200, P2500, P40000 et un polissage avec de la pate diamantée) et broyage jusqu'à l'obtention d'une poudre fine. La procédure expérimentale de l'élaboration des matériaux verres est présentée sur (la figure III.4).

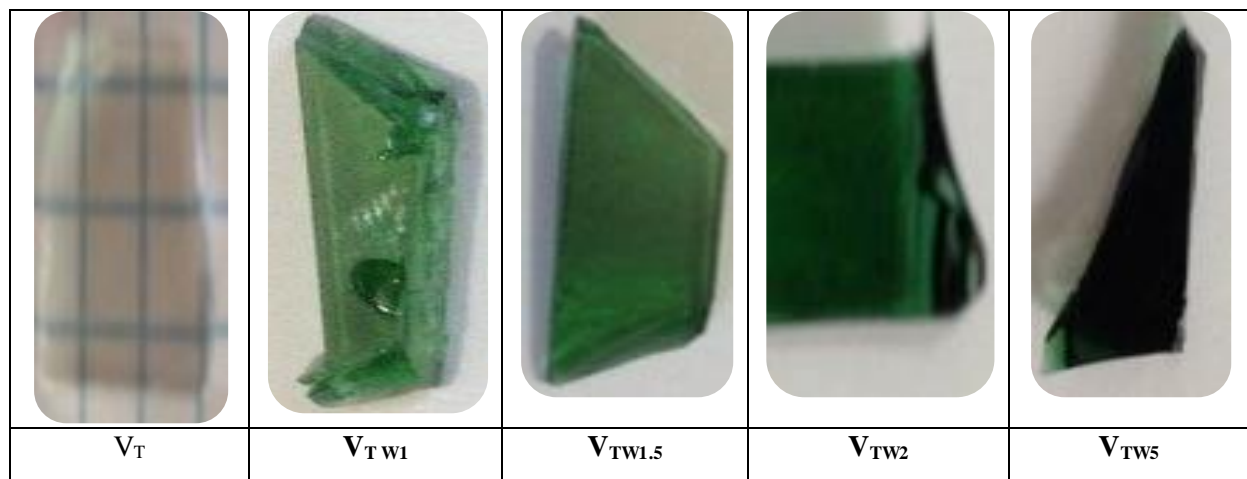


Figure III.3 : Les échantillons des verres formés.

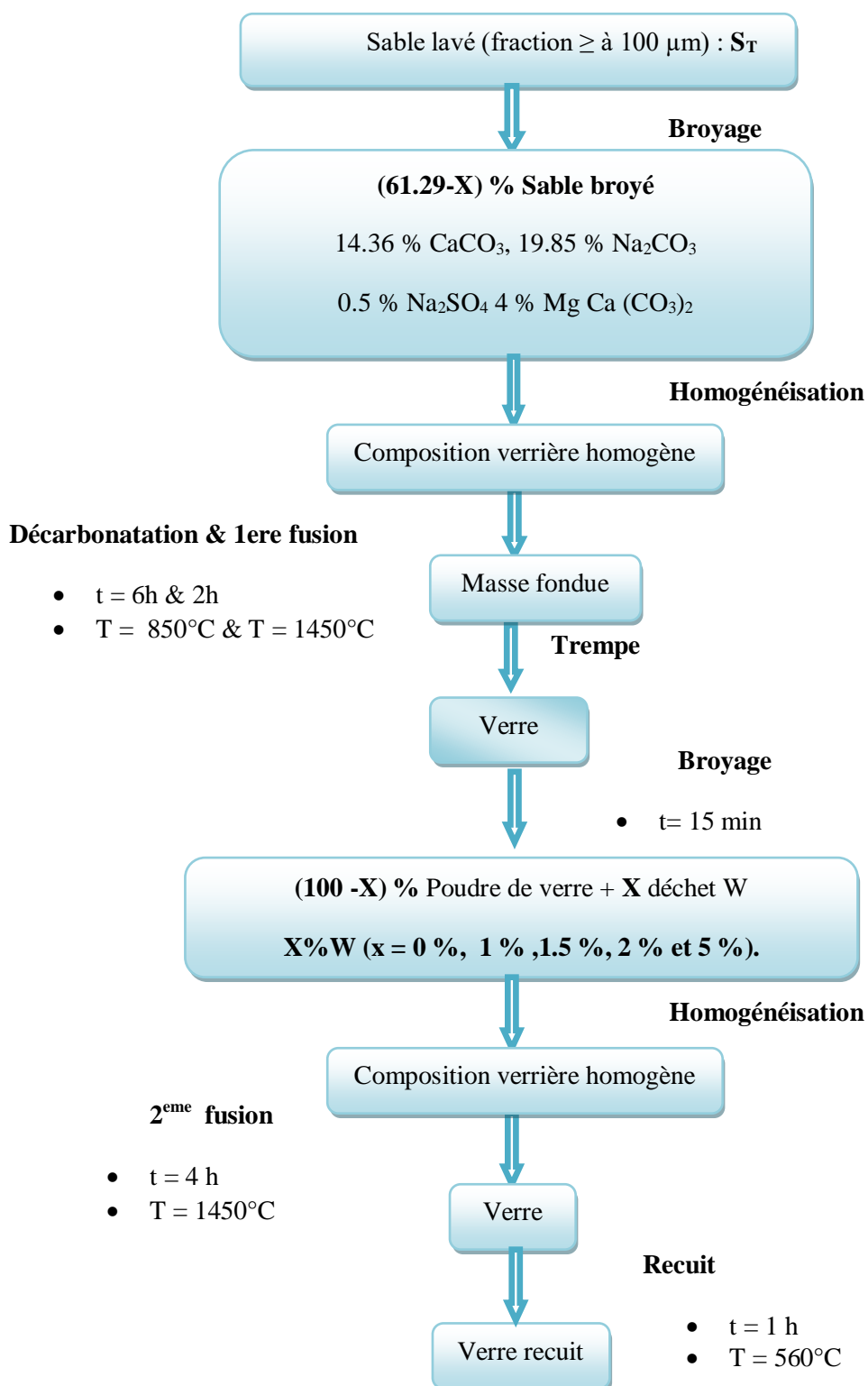


Figure III.4 : Les différentes étapes de l'élaboration des verres comportant le déchet.

CHAPITRE IV : CARACTERISATION DES MATERIAUX ET PROPRIETES DES VERRES ELABORES

Ce chapitre englobe les résultats de la caractérisation physico-chimiques du déchet étudié. Les résultats de la caractérisation par DRX et IRTF des verres élaborés emprisonnant le déchet, leur transmission de la lumière, propriétés mécaniques et durabilité chimique sont présentés.

IV.1. Caractérisation du déchet industriel

IV.1.1 Analyse Minéralogique par Diffraction des Rayons X (DRX)

La figure IV.1 illustre le diffractogramme DRX du déchet industriel W.

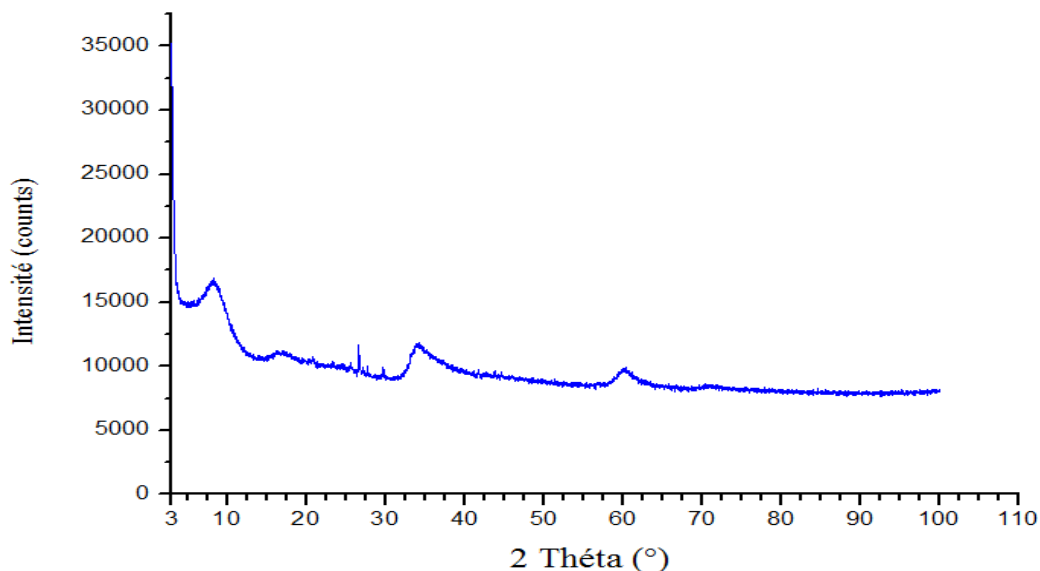


Figure IV.1 : Diffractogramme des rayons X (DRX) du déchet industriel W.

D'après les de l'analyse minéralogique (DRX) présentés par le diffractogramme de (la figure IV.1), nous remarquons la présence de phases minéralogiques comme la chromite caractérisée par son pic de diffraction $2\theta = 36.92^\circ$. La présence du Calcium Nickel Zinc à $2\theta = 16^\circ$ et 30° . Le Cuivre a été identifié à $2\theta = 60.10^\circ$. (Le tableau IV.1) récapitule les différentes phases minéralogiques contenues dans le déchet et leurs pics caractéristiques respectifs.

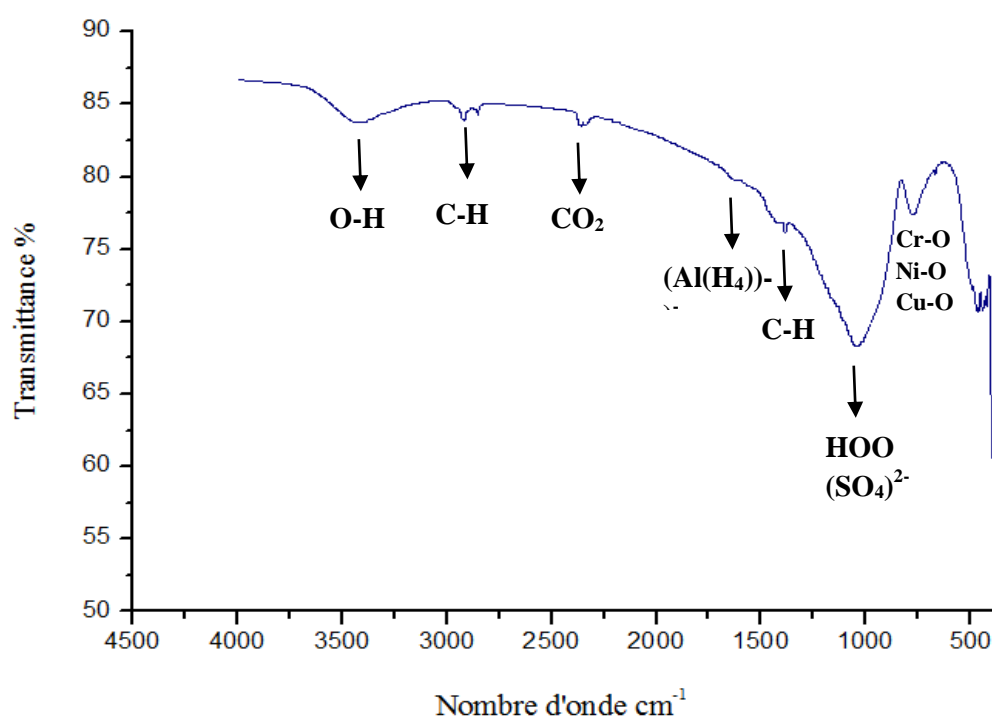
Notons aussi que les résultats de l'analyse minéralogique par DRX concordent avec composition chimique du déchet (W) représentée dans (le tableau III.3).

Tableau IV.1 : Les phases minéralogiques identifiées pour le déchet industriel W.

Les phases	Nom de la phase	Angle $2\theta^\circ$
Ca Ni Zn	Calcium Nickel Zinc	16 ; 30
Cr ₂ FeO ₄	Chromite	36.82
Cu	Cuivre	60.10

IV.1.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La figure IV.2 illustre le Spectre infrarouge à transformée de Fourier du déchet industriel W.

**Figure IV.2** : Spectre infrarouge à transformée de Fourier du déchet industriel W.

Les attributions des bandes sont faites à partir des données de la littérature. On remarque que le spectre infrarouge du déchet W présente des bandes de vibrations situées aux alentours de 3500, 550 cm^{-1} . Les nombres d'onde des bandes d'absorptions IRTF relatives au déchet et leurs Attributions vibrationnelles sont regroupés dans (le tableau IV.2).

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

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

IV.2. Caractérisation des verres formés

IV.2.1. Analyse Minéralogique par Diffraction des Rayons X (DRX)

La figure IV.3 illustre le diffractogramme DRX du verre V_{TW5} formé.

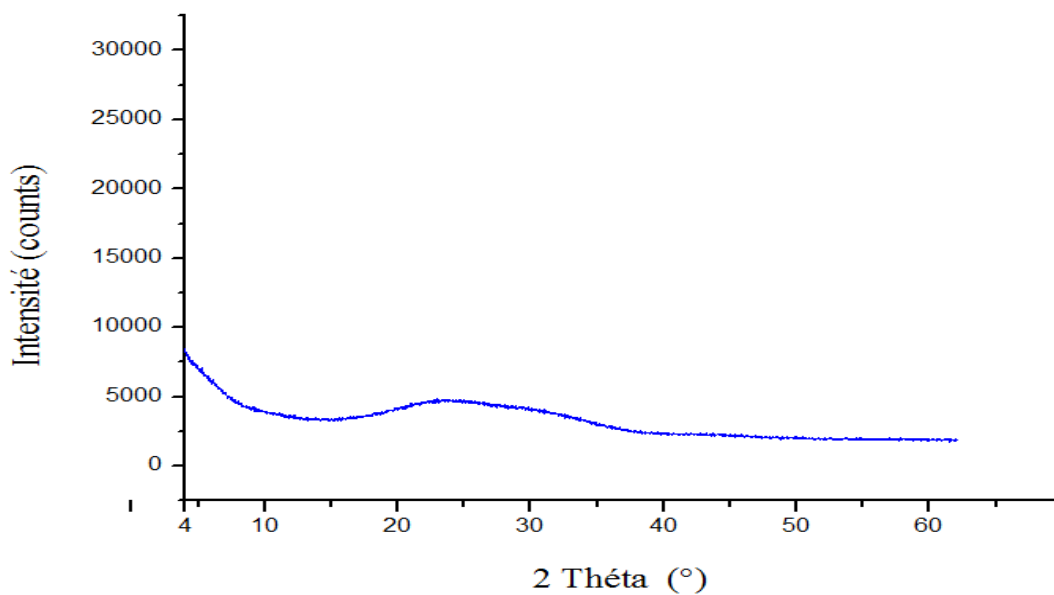


Figure IV.3 : Diffractogramme des rayons X (DRX) du verre V_{TW5} formé.

D'après l'analyse de la diffraction des rayons X (DRX) des verres élaborés, on constate l'absence des pics caractéristiques d'un système cristallin dans la structure du verre. D'après (la figure IV.3) un dôme apparaît sur le diffractogramme ; situé à un angle 2θ de 21° - 33° . Ce dôme est le signe type de phase amorphe des échantillons.

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

La figure IV.4 illustre les Spectres infrarouges à transformée de Fourier regroupés des cinq verres formés.

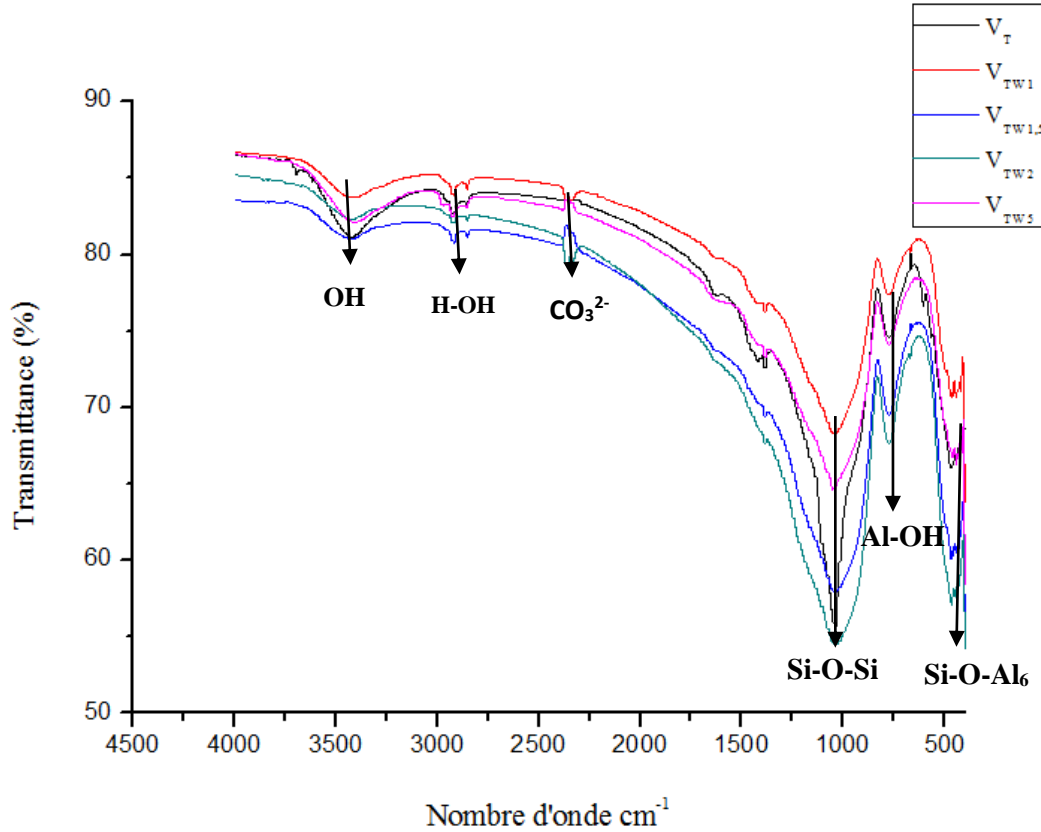


Figure IV.4 : Spectres infrarouge à transformée de Fourier des verres formés.

D'après (la figure IV.4), les spectres IRTF des verres étudiés possèdent globalement la même allure. Un élargissement de la bande caractéristique des élongations des groupements hydroxyles OH est constaté dans les spectres des verres contenant le déchet W en comparaison avec le spectre IRTF de la matrice vitreuse. Dans le même cas de figure, un élargissement et une diminution de l'intensité de la bande caractéristique des élongations de la liaison Si-O-Si est aussi notée.

Les attributions des bandes sont faites à partir des données de la littérature. Elles sont regroupées dans (le tableau IV.3).

Tableau IV.3 : Les bandes IRTF des verres formés et leurs attributions vibrationnelles correspondantes.

Attributions Vibrationnelles	Bandes (cm-1)
Elongation des groupements hydroxyles OH	3457
Elongation H-OH	1571
Elongation des carbonates CO ₃ ²⁻	1375
Elongation Si-O-Si	1041
Liaison Al-OH	779
Translation des liaisons Si-O-Al ₆	464

IV.2.3. Spectroscopie UV-Visible – IR

Les spectres d'absorption optique des verres dans le domaine UV-Visible- IR sont regroupés sur la figure IV.5

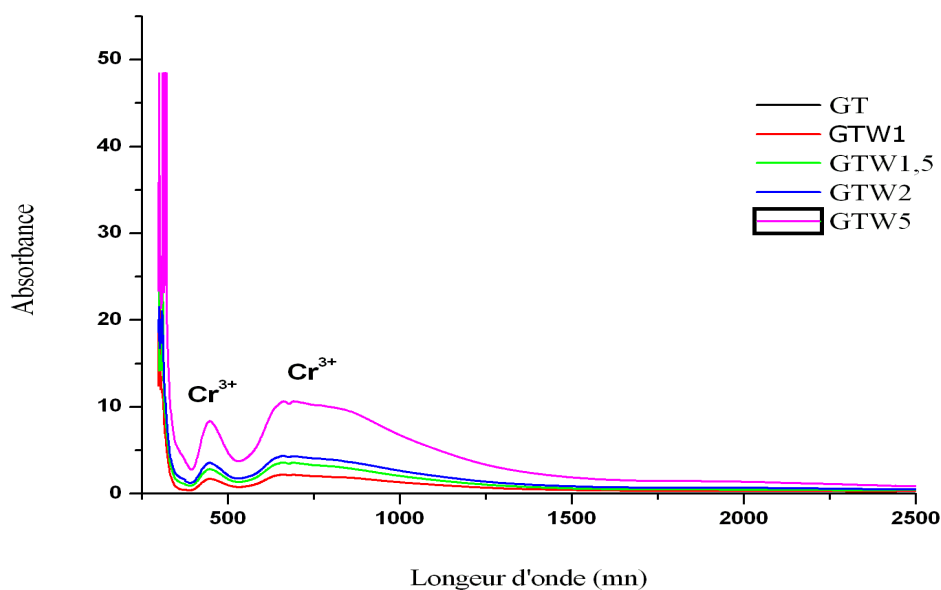


Figure IV.5 : Spectre UV- Visible-IR des verres formés.

En exploitant les spectres enregistrés par ces verres, on constate que l'emprisonnement du déchet dans la matrice vitreuse engendre des verres qui transmettent moins la lumière. Des verres colorés en vert qui absorbent dans le domaine visible plus précisément aux longueurs d'ondes 445 et 650 nm. Ces longueurs d'ondes sont caractéristiques des ions Cr³⁺ [25]. Observations attendues suite à la composition chimique du déchet riche en oxyde de chrome.

L'intensité de ces bandes d'absorptions est proportionnelle aux taux de déchet immobilisé. L'absence de la bande caractéristique des ions Cr^{6+} à 350 nm est aussi constatée [25].

IV.2.4. Propriétés mécanique des verres : Micro dureté Knoop

Les résultats de la micro dureté Knoop obtenus pour les différents verres V_T , V_{TW1} , $V_{TW1.5}$, V_{TW2} et V_{TW5} sont regroupés dans (le tableau IV.4) et représentés sur (la figure IV.6).

Tableau IV.4 : Valeurs de micro dureté Knoop des verres formés.

Échantillons	Dureté (HK)
V_T	465
V_{TW1}	547
$V_{TW1.5}$	360
V_{TW2}	364
V_{TW5}	334

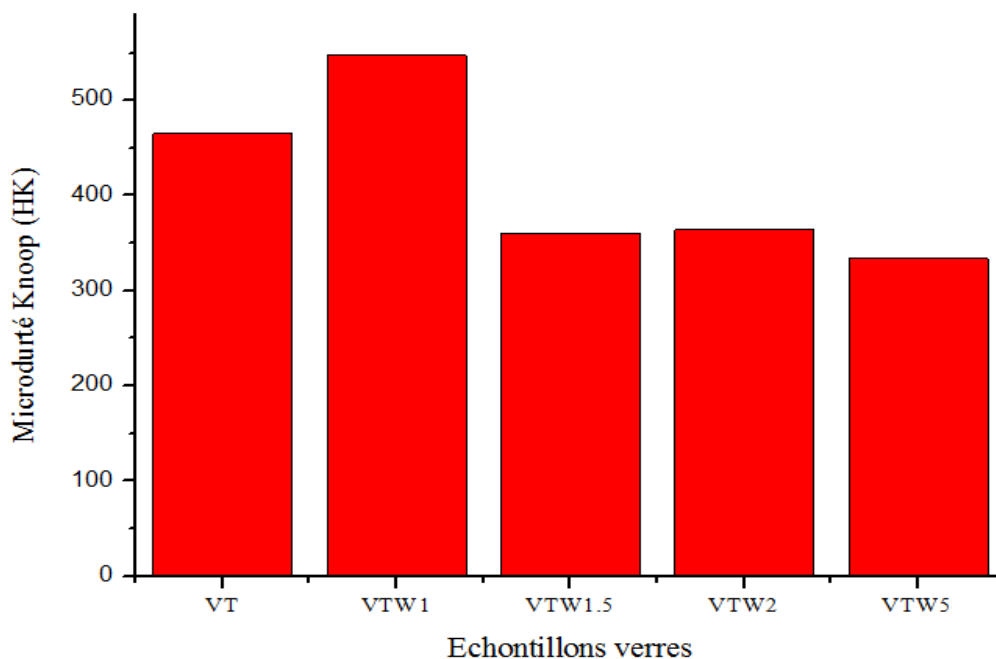


Figure IV.6 : Histogramme de micro dureté Knoop des verres formés.

A partir de (la figure IV.6), on remarque que le verre V_{TW1} présente la meilleure valeur de dureté Knoop qui est 547 HK comparé aux autres verres, suivi des verres V_T , V_{TW2} , $V_{TW1.5}$ et V_{TW5} , avec des duretés Knoop, respectivement de 465, 364, 360 et 334 HK.

Les verres qui comportent le déchet avec un taux supérieur à 1% présentent des valeurs de microdureté faibles en comparaisant avec la matrice vitreuse.

IV.2.5. Durabilité chimique des verres

IV.3.5.1. Durabilité chimique par rapport à l'acide HCl

Les pertes en masse induites après attaque acide par HCl de nos échantillons sont regroupées dans le tableau IV.5 et présentées dans la figure IV.7.

Tableau IV .5: Pertes de masse dans l'acide HCl

Verre	V_T	V_{TW1}	$V_{TW1,5}$	V_{TW2}	V_{TW5}
Perte de masse (%)	0,085	0,063	0,067	0,218	0,430

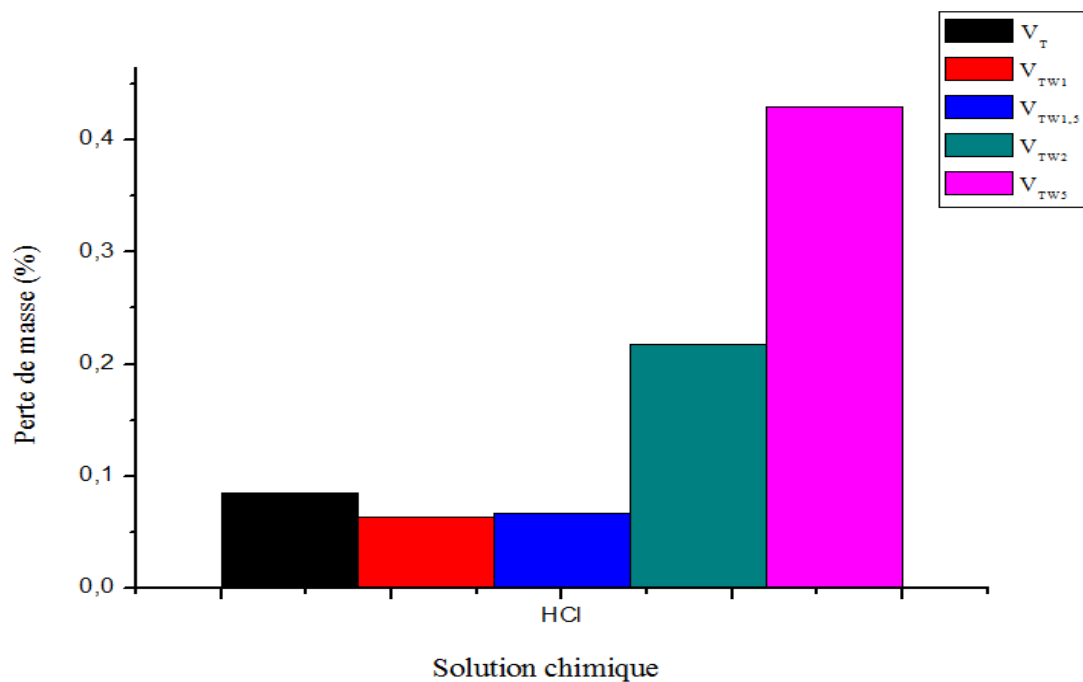


Figure IV.7 : Pertes de masse (%) dans HCl.

A partir du (tableau IV.5), on remarque que le verre V_{TW1} présente une forte résistance chimique en milieu acide avec une perte en masse de 0,063. Ce verre est suivi par les deux verres $V_{TW1,5}$ et V_T avec des valeurs proches puis le verre V_{TW2} . Le verre V_{TW5} a enregistré une faible résistance chimique en milieu acide comparée aux autres verres.

IV.2.5.2. Durabilité chimique par rapport à NaOH

Les pertes en masse induites après attaque acide par NaOH de nos échantillons sont regroupées dans (le tableau IV.6) et présentées dans la figure IV.8.

Tableau IV.6 : Pertes de masse dans NaOH

Verre	V_T	V_{TW1}	$V_{TW1.5}$	V_{TW2}	V_{TW5}
Perte de masse(%)	0,093	0,301	0,377	0,826	1,923

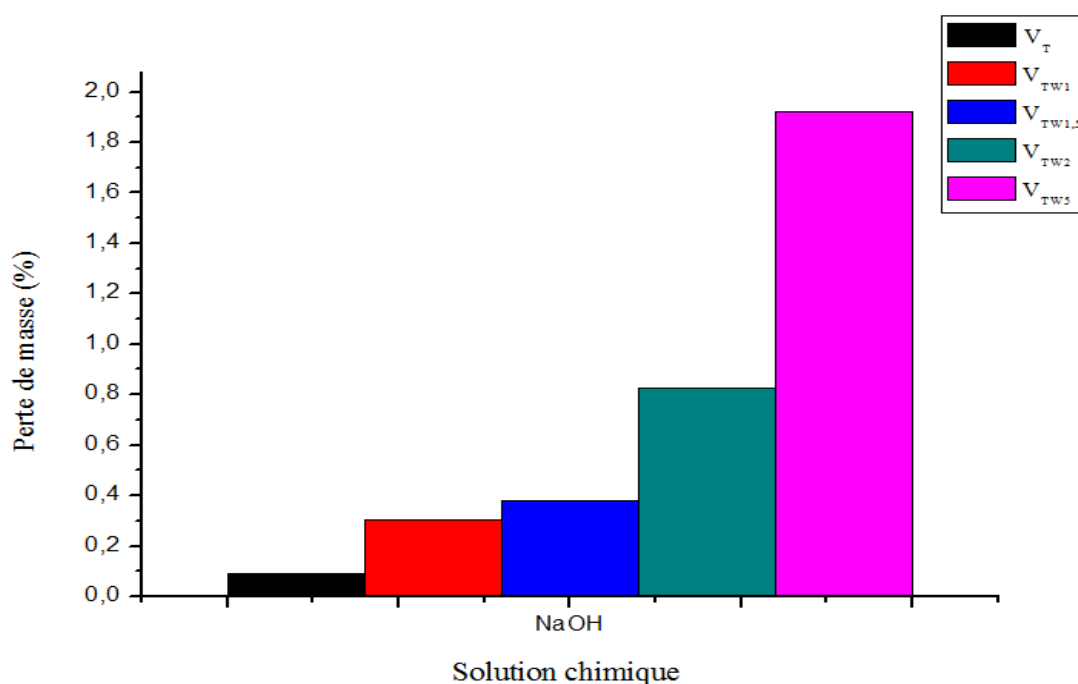


Figure IV.8 : Pertes de masse (%) dans la solution NaOH.

En exploitant les résultats du tableau IV.6, on remarque que le verre nommé V_T c.-à-d. la matrice vitreuse est le moins attaqué par rapport aux autres. Il est suivi du verre V_{TW1} et $V_{TW1.5}$ avec des valeurs proches (0,301_0,377 %) de perte en masse, en revanche les deux verres V_{TW2} et V_{TW5} présentent une très faible résistance à l'attaque alcaline.

IV.2.5.3. Durabilité chimique par rapport à l'acide HF

Les pertes en masse induites après attaque acide par HF de nos échantillons sont regroupées dans (le tableau IV.7) et présentées dans (la figure IV.9).

Tableau IV.7: Pertes de masse dans l'acide HF

Verre	V_T	V_{TW1}	$V_{TW1.5}$	V_{TW2}	V_{TW5}
Perte de masse (%)	0,472	3,06	3,456	2,928	4,777

Dans le milieu acide HF (tableaux IV.7), on remarque clairement que le verre V_{TW5} C'est le plus attaqué, avec une valeur de perte en masse de 4.777 %.

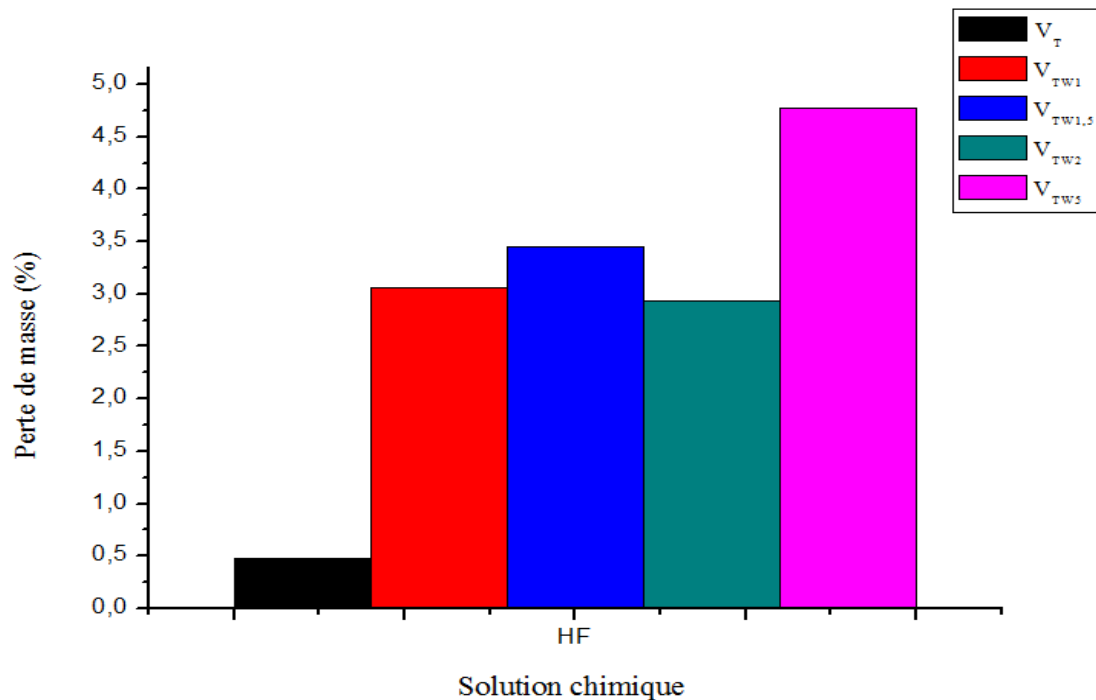


Figure IV.9 : Pertes de masse(%) dans l'acide HF.

CONCLUSION GENERALE

Dans notre travail, nous avons étudié l'effet du confinement de différents taux de résidu, boues d'hydroxyde calcinées, généré durant le traitement de surface des matériaux (chromage) de la compagnie BCR de Ain El Kebira, Sétif en Algérie après un séchage à 100°C et un broyage, dans une matrice vitreuse.

La caractérisation par DRX et IRTF du déchet W et de la matrice vitreuse V_T sont réalisées. La transmission de la lumière par la spectroscopie UV-Visible-IR, la durabilité chimique en solutions acido-basiques et la microdureté Knoop des cinq verres renfermant les déchets V_T , V_{TW1} , $V_{TW1.5}$, V_{TW2} et V_{TW5} sont déterminés.

Malheureusement suite à la pandémie sanitaire, les risques environnementaux liés à l'incorporation du déchet ne sont pas évalués par des essais de lixiviation des verres formés : suivi du pH, conductivité des milieux de lixiviation ainsi que dosage par SAA et UV-Visible des éventuels éléments relargués.

La caractérisation par la diffraction des rayons X (DRX) et la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) du déchet emprisonné dans la matrice vitreuse nous a permis de conclure que :

- Le déchet renferme des phases minéralogiques telles que la chromite, le Calcium Nickel Zinc et le cuivre qui renferment des métaux lourds nocifs pour l'environnement

La caractérisation des verres formés étudiés (V_T , V_{TW1} , $V_{TW1.5}$, V_{TW2} , V_{TW5}) par la diffraction des rayons X (DRX), la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), la Spectroscopie UV visible- IR ainsi que les tests de micro dureté Knoop et durabilité chimique en milieux acides et alcalins, nous a permis de conclure que :

- Les verres formé présentent une structure amorphe d'après la DRX ;
- la présence des bandes vibrantes de liaisons siliceuse, des bandes de vibration relatives à l'eau physisorbée et des carbonates d'après la spectroscopie IRTF ;
- Les verres contenant le déchet transmettent moins la lumière dans le domaine UV-Visible et présentent une coloration verte induite par la présence des ions Cr^{3+} caractérisés par leurs bandes d'absorptions à 445 et 650 nm.

- Le verre formée V_{TW1} présente une bonne dureté par rapport aux autres verres formés, d'après les tests de micro-dureté Knoop ;
- Dans le milieu acide HCl, le verre V_{TW1} présente meilleure résistance chimique ;
- Dans le milieu basique NaOH, la matrice vitreuse est la moins attaquée par rapport aux verres contenant le déchet ;
- Dans le milieu acide HF, le verre V_{TW5} est nettement le plus attaqué ;

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] DOUMI I et KHAZAZ A, Valorisation des déchets de verre dans le domaine de matériaux de construction, Mémoire master, Université de Bejaïa, 2018.
- [2] HAMDI M, KHOULDI S, La Gestion des déchets industriels. Etude de cas flash chemicals industry (FCI), Mémoire de fin d'étude En vue de l'obtention du diplôme de licence Spécialité HSE, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2017.
- [3] Rapport de synthèse, Traitement et conditionnement des déchets radioactifs, 2018.
- [4] KHELFA A, BOUDJEMIA R, Etude physico-chimique de la durabilité des verres, Mémoire master, Université de Bejaia, 2019.
- [5] Zariski. R. Le verre et l'état vitreux édition Masson 1982.
- [6]N. Bouchra, Influence de la relaxation structurale sur le comportement de verres métalliques massifs, Mémoire magister, Université de Tlemcen.2013.
- [7] SAIDI S, Etude structurale et optique des verres oxyhalogénés à base d'oxydes de métaux lourds, Mémoire de doctorat, Université de Biskra-Mohamed Khider, 2012.
- [8] KSOURI D, Corrélation des propriétés rhéologiques des sables quartzeux en vue de leur utilisation dans la fabrication des verres .Mémoire de magister. Université de Bejaia. Novembre 2011.
- [9] LAICHAOUI S, LAMOU Z, Elaboration et caractérisation d'un verre du système ternaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3 -\text{ZnO}$, Mémoire master, Université M'HAMED BOUGARA – Boumerdes, 2016.
- [10] H. Mohamed et h. Ahmed, caractérisation d'un verre plat float glass érode par sablage, mémoire master université de Boumerdes, 2017.
- [11] AREZKI F, MAACHE F, Etude comparative des propriétés physico-chimiques des trois type de verres (verre photovoltaïque, verre imprime, verre float) et étude du phénomène de corrosion, Mémoire master, Université de Bejaia, 2017.

- [12] G. Bontemps, la fabrication des verres cristaux et vitraux, Ed. Librairie du dictionnaire des arts et manufactures, 1868.
- [13] DUFFOURSD L, COLOMBEL P, Pole de ressources industriels matériaux et verre, Une SARL « PrimeVerre », 2011.
- [14] Article 1 de la loi du 15 juillet 1975, Modifiée par la loi n°92-646 du 13 juillet 1992.
- [15] A. BELAID, Etude de la gestion et de la valorisation par compostage des déchets organiques générés par le restaurant, Universitaire aicha oum el mouminine (willaya de Constantine), 2011-2012.
- [16] BAZIZ Y, Impact des déchets solides de la zone industrielle de la willaya de Bejaïa sur l'environnement, Mémoire fin de cycle En vue d'obtention du diplôme de Master en Sciences Naturelles de l'Environnement, Université de Bejaïa, 2013.
- [17] DR, M. BENABID, Protection l'environnement gestion des déchets solides, Université de Batna, 2014/2015.
- [18] QUINTAS A, Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'alumino-boro-silicate de terre rare, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 2007.
- [19] BONFILS J, Effets d'irradiations sur la structure de verres borosilicatés Comportement à long terme des matrices vitreuses de stockage des déchets nucléaires, Mémoire de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, 7 août 2006.
- [21] HIET J, Motifs structuraux dans des verres modèles pour le stockage des actinides, Université d'Orléans, 16 Novembre 2009.
- [20] AIT AHMED D, DERROUAZ D, Etude de l'influence des teneurs en Mg et Li sur la durabilité chimique d'un verre de confinement des déchets radioactives du système: Si -Al-Na- Li, Mémoire master, UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES.
- [22] SERNA F, Lagneau J, Carpentier J M., « La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques », chimie nouvelle 116 - octobre (2014).

[23] VITORGE M C, « Durabilité chimique des verres », Dunod, Paris, (1992).

[24] TOMOHIRO T, YOSHIHIRO T, YOSHIKAZU K, KIYOSHI O, “Preparation and properties of CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass ceramics from Kaolin clay refining waste (Kira) and dolomite”, Ceramic International ,30, 6 (2004) 983-989.

[25] Marzouk, S.Y. , Elbatal, F. H., Ultraviolet–visible absorption of gamma-irradiated transition metal ions doped in sodium metaphosphate glasses, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 248 (2006) 90–102.

Résumé

Notre étude porte sur l'effet de l'incorporation de différentes quantités de résidu, boues d'hydroxyde calcinées, dans une matrice vitreuse. La caractérisation du déchet et des verres formés par DRX et IRTF a été réalisée. La détermination de la durabilité chimique, de la micro dureté Knoop et de la transmission de la lumière des verres sont aussi faite. La caractérisation physico-chimique du déchet W séché a révélé que cette boue est principalement composée de métaux lourds, tels que Cr, Cu et Fe. La caractérisation optique des verres confinant le déchet obtenus; déterminé par spectroscopie UV-Visible, ont révélé l'apparition de deux nouvelles bandes d'absorption à 445 et 650 nm caractéristiques des ions Cr^{3+} et l'absence de bandes caractéristiques des ions Cr^{6+} . Les tests de la durabilité chimique ont révélé que dans les solutions acides et alcalines (HCl, HF et NaOH); l'augmentation de la quantité de déchets stabilisés produit la réduction de la durabilité chimique des verres stabilisants. La même constatation est notée concernant les tests de microdureté Knoop.

Mots clés: Verre, Déchet, Caractérisation, Durabilité.

Abstract

Our study examines the effect of incorporating different amounts of residue, calcined hydroxide sludge, into a vitreous matrix. The characterization of the waste and the glasses formed by DRX and IRTF has been carried out. The determination of the chemical durability, the micro Knoop hardness and the light transmission of the glasses are also made. The physico-chemical characterization of the dried W waste revealed that this sludge is mainly composed of heavy metals, such as Cr, Cu and Fe. The optical characterization of the obtained glasses confining the waste; determined by UV-Visible spectroscopy, revealed the appearance of two new absorption bands at 445 and 650 nm characteristic of Cr^{3+} ions and the absence of characteristic bands of Cr^{6+} ions. Chemical durability tests revealed that in acidic and alkaline solutions (HCl, HF and NaOH); the increase in the amount of stabilized waste results in the reduction of the chemical durability of the stabilizing glasses. The same finding is made with Knoop micro hardness testing.

Keywords: Glass, Waste, Characterization, Durability.