

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abdrahmane MIRA

BEJAIA Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

MEMOIRE FIN DE CYCLE

En vue de l'obtention du diplôme de Master en

Génie chimique

Présenté par

-OUDIAT Lydia

-OUDIAT Dihia

Thème

**Formulation des géopolymères à base des liants hydrauliques pour une application
environnementale**

Soutenu le : 10/09/2020

Devant :

M^m ALIOUANE Nabila

Présidente

Mr HADDAD Said

Examineur

Mr Professeur MOUSSACEB Karim

Promoteur

M^m Docteur BELLACHE Dihia

Co-promotrice

2019-2020

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier le bon Dieu tout puissant de nous avoir donné le courage et la volonté pour accomplir ce travail.

Nous exprimons nos plus vifs remerciements à notre promoteur, M^r MOUSSACEB Karim, pour son encadrement, la Co-promotrice M^{lle} BELLACHE Dilia pour sa disponibilité ainsi que pour l'intérêt et la confiance qu'ils nous ont témoigné.

Nous remercions également le président des jurys d'avoir accepté la présidence de notre soutenance ainsi les enseignants qui nous ont fait l'honneur de juger notre travail.

Nos remerciements vont plus particulièrement à nos familles surtout notre maman BENNASROUNE Safia et à nos amis qui ont su nous soutenir et nous encourager tout au long de nos études.

Merci également à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail, qu'ils trouvent ici l'expression de notre sincère reconnaissance.

Dédicace

On dédie ce modeste travail à :

La mémoire de notre chère défunte YEMMA Menoune suite au covid-19 Le 25 AOÛT 2020, que dieu l'accueille dans son vaste paradis ;

Notre très cher VAVA Slimane que dieu nous le garde en vie ;

Notre mère la plus chère dans le monde, la lumière de notre vie, la source de tendresse et d'encouragement, celle qui a sacrifié et souffert les plus belles années de sa vie pour nous voir un jour réussir.

OUDIHAT Lydia & Dilia

Liste d'abréviations

DIB : Déchets industriels banals

PCB : Poly chlorobenzène

DRX : La diffraction de rayons X

MEB : Microscope électronique à balayage

E/C : Rapport Eau/ Ciment

CP : Ciment Portland

S/S : Solidifié/ Stabiliser

ATG : Analyse Thermogravimétrique

ATD : Analyse Thermogravimétrique Différentielle

IR : Spectrométrie Infrarouge

TCLP: Toxicity characteristic Leaching procedure (procédure de caractéristique de toxicité de lixiviation)

TLM : Test de Lixiviation sur Monolithe

L/S : rapport de volume de Liquide/Solide en (ml/g)

EDX : Energie Dispersive de rayons X

SOMMAIRE

Remerciements	
Dédicace	
Liste des abréviations	I
Liste des tableaux	II
Liste des figures	III
Introduction	1
CHAPITRE I. Synthèses bibliographiques	
I.1.Définition des déchets industriels	2
I.2.Norme et la réglementation	2
I.3.Classification des déchets	3
I.3.1.Selon le mode de traitement et d'élimination	3
I.3.1.1.Déchets inertes	3
I.3.1.2.Déchets banals	4
I.3.1.3.Déchets spéciaux	4
I.3.1.4.Déchets dangereux	4
I.3.2.Selon l'origine	5
I.3.2.1.Déchets industriels	5
I.3.2.2.Déchets urbains	6
I.3.2.3.Déchets ultimes	7
I.4.Gestion des déchets	8
I.4.1.Réduction à la source	8

I.4.2.Réemploi	9
I.4.3.Recyclage	9
I.4.4. Valorisation	10
I.4.5. Elimination.....	10
I.5.Bases de traitement par valorisation	10
I.5.1.Plastique et métal	11
I.5.2.Emballage	11
I.5.3.Poubelle Normale.....	11
I.5.4. Verre	11
I.6.Impact environnemental	12
I.6.1.Emission Gaz à effet de serre	12
I.6.2.Emission de Gaz acidifiants: NO _x , SO _x	13
I.6.2.1.Dioxyde d'azote	12
I.6.2.2.Dioxyde de soufre (SO ₂)	13
I.6.3.Rejet aqueux et atmosphérique : métaux lourds (Hg, Cd ,As, Pb, Ni)	14
I.7.Caractérisation des déchets	15
I.7.1.Physique	15
I.7.2.Chimique	15
I.7.3.Minéralogique	16
I.8. Argiles	16
I.8.1.Origine	16
I.8.2.Définition	17
I.8.3.Métakaolin	17

I.8.4.Traitement thermique des argiles	18
I.8.4.1.Effet de la température	18
I.8.5.Procédés de calcination	19
I.9.Géopolymères	20
I.9.1.Définition.....	20
I.9.2.Structure du matériau géopolymère	20
I.9.3.Mécanisme de formation	22
I.9.4.Propriétés et paramètres de formulation	23
I.9.4.1.Influence de la source alumino-silicatée	23
I.9.4.2.Rapport de Si/Al	24
I.9.4.3.Rapport H ₂ O/ Na.....	25
I.9.4.4.Rapport E/C	26
I.10.Rôle du fer dans l'organisation des matériaux kaoliniques	27
I.10.1.Etude de la ferruginisation d'une kaolinite Ca	28

CHAPITRE II. Protocoles expérimentaux

II.1.Préparation des échantillons	29
II.2. Préparation des éprouvettes	29
II.3. Caractérisation mécanique	30
II.3.1 Objectif	30
II.4.Méthodes physicochimiques	31
II.4.1.Analyse thermique (ATD/ATG).....	31
II.5.Structurale et microstructurale	32
II.5.1. Diffraction des rayons X.....	32

II.5.2. La microscopie électronique à balayage MEB	34
II.5.3. Spectroscopie Infrarouge	34
II.6. Test de lixiviation	36
II.6.1. Test de lixiviation sur monolithe.....	36
II.6.2. Toxicity Characteristic leaching Procedure TCLP.....	36

CHAPITRE III. Comparaisons et discussions

III.1. Déchets brut de l'unité BCR	37
III.1.1. Caractérisation par MEB/EDX	37
III.2. Etude comparative	38
III.2.1. Résultats de la DRX	38
III.2.2. Résultats de l'infrarouge	38
III.2.3. Résultats des résistances mécaniques	39
III.2.4. Résultats du test TCLP	40
III.2.5. Résultats de l'analyse DRX des matériaux S/S après test de lixiviation	41
Conclusion générale	42
Références bibliographiques	43

Liste des tableaux

CHAPITRE I. Synthèses bibliographiques

Tableau I.1. Classification des déchets radioactifs se fait selon les types	6
Tableau I.2. Classification des déchets radioactifs se fait selon les catégories.....	6
Tableau I.3. Consistance du béton en fonction du rapport Eau/ciment.....	26
Tableau I.4. Quantité d'eau contenue naturellement dans 1m ³ de granulats	27

CHAPITRE III. Comparaisons et discussions

Tableau III.1. Comparaison des résultats obtenus par la DRX	38
Tableau III.2. Comparaison des résultats obtenus par l'infrarouge.....	39
Tableau III.3. Comparaison des résultats du test TCLP obtenus.....	40
Tableau III.4. Comparaison des résultats de la DRX après lixiviation.....	41

Liste des figures

CHAPITRE I. Synthèses bibliographiques

Figure I.1. Equilibre environnemental	2
Figure I.2. Déchets inertes	3
Figure I.3. Déchets banals	4
Figure I.4. Déchets spéciaux	4
Figure I.5. Pictogramme des déchets dangereux	5
Figure I.6. Déchets ultimes	8
Figure I.7. La réutilisation des déchets	9
Figure I.8. Schématisation des différents modes de recyclage des déchets	9
Figure I.9. Les tri-primaires	10
Figure I.10. Cycle de vie des produits plastiques.....	11
Figure I.11. Cycle du verre	12
Figure I.12. Emission gaz à effet de serre	13
Figure I.13. Diagramme représentatif des pourcentages d'émissions de gaz acidifiants	14
Figure I.14. Types de pollution générée par les déchets solides (d'après Navarro, 1999).....	14
Figure I.15. Metakaolinite vue microscopique	18
Figure I.16. Structure des géopolymères proposée par Barbosa.....	20
Figure I.17. Nomenclature des géopolymères en fonction du rapport Si/Al	22
Figure I.18. Images MEB de géopolymères synthétisés à partir de (a) cendres volantes et de (b) métakaolin à partir d'une solution de silicates d'alcalins	24

Figure I.19. Distribution des volumes de pores de géopolymères au sodium pour différents taux Si/Al mesure par adsorption d'azote.....24

Figure I.20. Préparation et fabrication des galettes kaolinites Ca en présence et en absence du fer.....28

CHAPITRE II. Protocoles expérimentaux

Figure II.1.schéma de base d'un appareil ATG32

Figure II.2. Principe du Diffractométrie des rayons X33

Figure II.3. Schéma d'un diffractomètre expliquant le principe d'analyse par l'infrarouge....35

CHAPITRE III. Comparaisons et discussions

Figure III.1. Micrographie et spectre EDX d'une vue globale du déchet brut.....37

INTRODUCTION GENERALE
INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Suite aux menaces qui pèsent sur la terre liées au réchauffement climatique, émission de CO₂ et tous les facteurs qui dégradent son écosystème; avec la prise de conscience par de nombreux chercheurs, ils se dirigèrent vers le développement de nouveaux matériaux plus économique et écologique pour répondre à l'urgence celle de déclasser les déchets dangereux [1].

Les géopolymères nommés par Davidovits, se caractérisent d'une stabilité hydrothermale et résistance aux milieux acide et/ou réducteurs. Les géopolymères sont des gels de silicoaluminates amorphes obtenus par une attaque d'une solution alcaline de silicate sur un minéral contenant de l'alumine et éventuellement de la silice [2].

En conséquence, ce mémoire s'articule autour de trois chapitres, le premier est consacré à une étude bibliographique ; ce dernier est reparti en deux parties dont la première sera focalisée sur les déchets industriels et la seconde sur la formulation des géopolymères à base des liants hydrauliques.

Le deuxième chapitre décrit les méthodes, protocoles expérimentaux et les techniques de caractérisations mis en œuvre ; qui présente les analyses microstructurales, physico-chimique, essais mécaniques et des tests de lixiviation [3].

On finalise par le troisième chapitre, une discussion et comparaison des résultats des recherches effectuées par Mr BELEBCHOUCHE Etude expérimentale du comportement des matériaux cimentaires exposés à des environnements chimiquement agressifs et modélisation de la lixiviation[4] et M^{lle} CHAABANE caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les matrices cimentaires [5] visant le choix d'un géopolymère soit de pâte à ciment ou d'une kaolinite sous forme géopolymère.

Enfin, on termine par une conclusion générale et des perspectives.

CHAPITRE I :
CHAPITRE I :

SYNTHESES BIBLIOGRAPHIQUES
SYNTHESES BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE I. SYNTHÈSES BIBLIOGRAPHIQUES

I.1. Définition des déchets industriels

Les déchets industriels sont typiquement les déchets générés par les entreprises appartenant à différents secteurs d'activités économiques tels que les industries manufacturières, la construction, les services et l'agriculture.

Ils peuvent être soit dangereux, soit non dangereux ou encore inertes; d'une vue lointaine, sont les résidus d'une production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau produit ou plus généralement tout bien meuble abandonné [1].

Ils peuvent être récupérés suite à une séparation de certains produits à des fins de réemploi, de réutilisation, de recyclage mais aussi répondre à l'urgence, celle de la pollution atmosphérique.

I.2. Norme et la réglementation

Le déchet n'est pas toujours une fatalité, la législation impose une réglementation que le producteur d'un déchet doit payer le prix de l'élimination de ce dernier.

Cette élimination comprend en général la collecte, le traitement avec ou sans valorisation aussi leurs utilisations dans la formulation des géopolymères pour renforcer la protection de l'environnement tel que le décret de la loi n° 95-101 du 2 février 1995 et la loi algérienne n°01-19 du 12 décembre 2001 l'ont souligné et seuls les déchets ultimes qui sont inutilisables qui doivent être stockés [1]; représentée par la figure I.1 au-dessous :



Figure I.1. Equilibre environnemental

I.3. Classification des déchets

Dans les pays industrialisés, les déchets ont toujours été référencés empiriquement sur la base de cinq principales approches complémentaires [2] à savoir:

1. Le danger ou l'absence de danger présumé (déchets dangereux, toxiques, non dangereux, inertes...etc.) ;
2. L'origine (via le secteur ou l'activité industrielle, l'opération unitaire génératrice, le produit associé...etc.) ;
3. Les caractéristiques (combustibles, fermentescibles...etc.) souvent associées à une ou plusieurs filières potentielles ;
4. La nature ou le contenu (déchets de matières plastiques, déchets arséniés, boues de peinture...etc.) ;
5. Pour les déchets de consommation, la fonction du produit avant sa « fin de vie » (piles, solvants, emballages...etc.).

I.3.1. Selon le mode de traitement et d'élimination

Les déchets solides sont regroupés en quatre grandes familles :

I.3.1.1. Déchets inertes

Généralement constitués d'éléments minéraux stables ou inertes au sens de leur incompatibilité avec l'environnement et qui proviennent de certaines activités d'extraction minières ou de déblais de démolition (terre, gravats, sables, stériles, ...etc.) figure I.2 le montre.



Figure I.2. Déchets inertes

I.3.1.2. Déchets banals

Cette catégorie regroupe essentiellement des déchets constitués de papiers, plastique, cartons, bois produit par des activités industrielles ou commerciales et déchets ménagers. La figure I.3 les dénonce



Figure I.3. Déchets banals

I.3.1.3. Déchets spéciaux

Ils peuvent contenir des éléments polluants et sont spécifiquement issus de l'activité industrielle (boues de peintures ou d'hydroxyde métallique, cendres d'incinération...etc.). Certains déchets sont aussi dits spéciaux lorsque leur production importante sur un même site entraîne des effets préjudiciables pour le milieu naturel (déchets des centrales thermiques, phosphogypse, ainsi que certains déchets provenant des laboratoires universitaires et hospitaliers...etc.), illustré sur la figure I.4.



Figure I.4. Déchets spéciaux

I.3.1.4. Déchets dangereux

Issus de la famille des déchets spéciaux, ils contiennent des quantités de substances toxiques potentiellement plus importantes et présentent de ce fait beaucoup plus de risques pour le milieu naturel (poussières d'aciéries, rejets organiques complexes, bains de traitement de surface contenant soit du chrome, cyanure ou une forte acidité, les déchets de C.F.C. et mercuriels), les pictogrammes des déchets dangereux sont insérés dans la figure I.5.

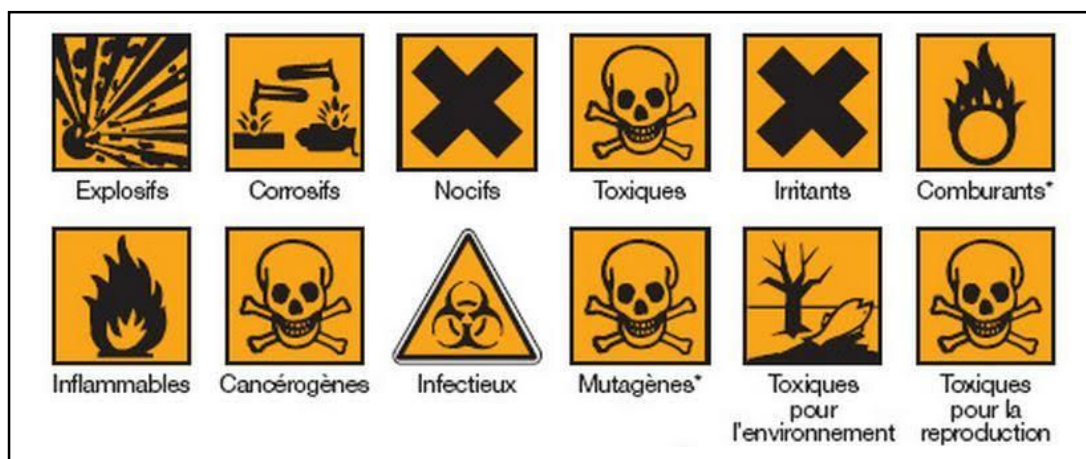


Figure I.5. Pictogramme des déchets dangereux

I.3.2. Selon l'origine

Principalement cette classification comprend de grandes classes de déchets solides basée sur la source de déchets : Déchets industriels et Déchets urbains.

I.3.2.1. Déchets industriels

Hormis les résidus assimilables aux ordures ménagères, tant par leur nature que par leur volume modeste, on distingue dans cette classe :

- Les déchets inertes : Provenant de chantiers de construction, transformation des combustibles et de l'énergie (gravats, cendre, ...etc.), métallurgie (scorie, laitiers, mâchefers, ...etc.).
- Les déchets des industries agricoles et alimentaires
- Les déchets pouvant contenir des substances toxiques par des industries variables (ex : ateliers artisanaux, galvanoplastie, chromage, miroiterie, ...etc.).
- Les déchets radioactifs : La classification des déchets radioactifs se fait selon les types et catégories suivantes [3].

Tableau I.1.Classification des déchets radioactifs se fait selon les types

Les types des déchets radioactifs	Temps
Type I	$T < 6j$
Type II	$6J < T < 74j$
Type III	$74j < T < 30 \text{ ans}$
Type IV	$30 > \text{ans } T$ à l'exclusion du carbone 14 (C 14)*

T représente la période de décroissance d'un radioélément donné.

* C 14 bien que la période de ce radioélément soit élevée, il y a lieu de l'assimiler au type III en raison de sa radio toxicité modérée et des faibles activités généralement utilisées.

Tableau I.2.Classification des déchets radioactifs se fait selon les catégories

Les catégories des déchets radioactifs	Temps
Catégorie A	Déchets solides combustibles
Catégorie B	Déchets solides non combustibles
Catégorie C	Déchets mixtes (Flacons contenant moins de 20ml de liquide)
Catégorie D	Liquides aqueux
Catégorie E	Liquide organiques
Catégorie F	Déchets putrescibles
Catégorie G	Sources scellées

I.3.2.2.Déchets urbains

A partir de la notion « d'ordure ménagère », vocable par lequel on a longtemps désigné les résidus des ménages correspondant, de par leur origine et leur nature, à une certaine limitation en quantité et en dimensions, on a été conduit du fait de l'évolution du niveau de vie répercuté par les caractéristiques quantitatives et qualitatives des déchets, à passer à la notion

plus générale de résidus ou déchets urbains. Selon le mode d'enlèvement des déchets on distingue quatre catégories :

- Les déchets constitués par des éléments de faible dimension (ordures ménagères, ordures de marché, déchets artisanaux et commerciaux assimilables aux ordures ménagères).
- Les déchets hospitaliers qui, sans exceptions, font l'objet de collecte séparée.
- Les déchets encombrant appelés aussi « monstre » constitués par des objets volumineux qui ont été réformés et mis au rebus (vieille baignoire, vieux sommier...etc.)
- Les souillures qui proviennent du nettoyage et du balayage des voies publiques (feuilles, branchage, déchets des plages, ...etc) [4].

I.3.2.3.Déchets ultimes

La notion de déchet ultime s'applique sur un déchet qui ne peut plus être valorisé de façon rentable ni sur le plan matériel, ni sur le plan énergétique par quiconque l'a produit. Le déchet doit donc être stocké de manière définitive ou/et au moins jusqu'à ce que l'on découvre des moyens de le valoriser à nouveau dans le futur; présenté sur la figure I.6.

Parmi les déchets ultimes, on distinguera ceux qui ne contiennent plus aucune substance susceptible de brûler (carbone et hydrogène organiques) et dont on dira qu'ils ne sont plus ré valorisables sur le plan énergétique.

On distinguera également les déchets contenant encore des substances toxiques susceptibles d'être reléguées et dont il conviendra qu'elles ne se retrouvent pas dans les lixiviats, puis dans les sols et les eaux des lieux stockage. Pour être admis en centre de stockage, ces déchets doivent répondre à des critères fixés par la législation.

Les caractéristiques des déchets déterminées par des tests réglementaires (principalement des tests de lixiviation) sont comparées à ces critères d'admission. Le déchet doit subir un traitement de stabilisation afin de le rendre massif et stable chimiquement. L'application d'un procédé de traitement appelé stabilisation/solidification (s/s) semble être une solution pour de nombreux déchets [5].



Figure I.6. Déchets ultimes

➤ **Nature et prévenance des déchets ultimes [6]**

Les déchets admissibles dans un centre de stockage de déchets dangereux proviennent de processus industriels ou d'installation de dépollution : résidus de l'incinération, du traitement de déchets, de la métallurgie, de station d'épuration d'eaux industrielles, des déchets minéraux de traitement chimique, des déchets d'amiante, des terres souillées. Ils sont essentiellement solides, minéraux, avec un potentiel polluant constitué de métaux lourds peu mobilisables. Ils sont très peu réactifs, très peu évolutifs et très peu solubles. Les déchets fermentescibles, liquides, radioactifs, à risques infectieux, pulvérulentes non conditionnés, explosifs, inflammables, et chauds où ayant une teneur en PCB (poly chlorobenzène) supérieure à 50 ppm en masse sont interdits sur ces sites .

I.4.Gestion des déchets [7]

Cette nouvelle conception de la gestion des déchets vise l'économie de ressources, leur mise en valeur avec un impact minimum sur l'environnement et la santé humaine. Cette dernière est basée sur le principe connu actuellement sous l'appellation des « **3RV-E** » avec, par ordre de priorité :

I.4.1.Réduction à la source

Elle consiste à générer le moins de déchets lors de la fabrication, de la distribution et de l'utilisation du produit. Le citoyen peut contribuer à cette réduction en diminuant la quantité de déchets produits par l'utilisation de produits en vrac plutôt qu'emballés, des produits durables plutôt que jetables, etc.

I.4.2. Réemploi

L'utilisation répétée du produit sans modification de son apparence ou de ses propriétés. C'est une méthode qui consiste à prolonger la durée de vie d'un produit en l'utilisant plusieurs fois. Par exemple, les bouteilles consignées qui peuvent être de nouveau utilisées après nettoyage ; la méthode expliquée sur la figure I.7.

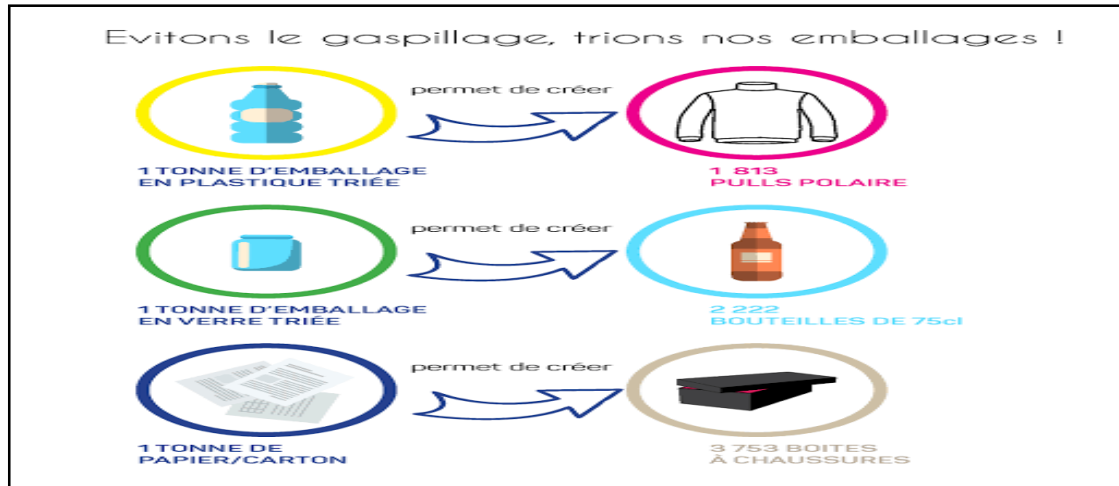


Figure I.7. La réutilisation des déchets

I.4.3. Recyclage

La notion de recyclage consiste à réintroduire les matériaux provenant de déchets dans un cycle de production ou processus de fabrication en remplacement total ou partiel d'une matière première vierge suivant la figure I.8.

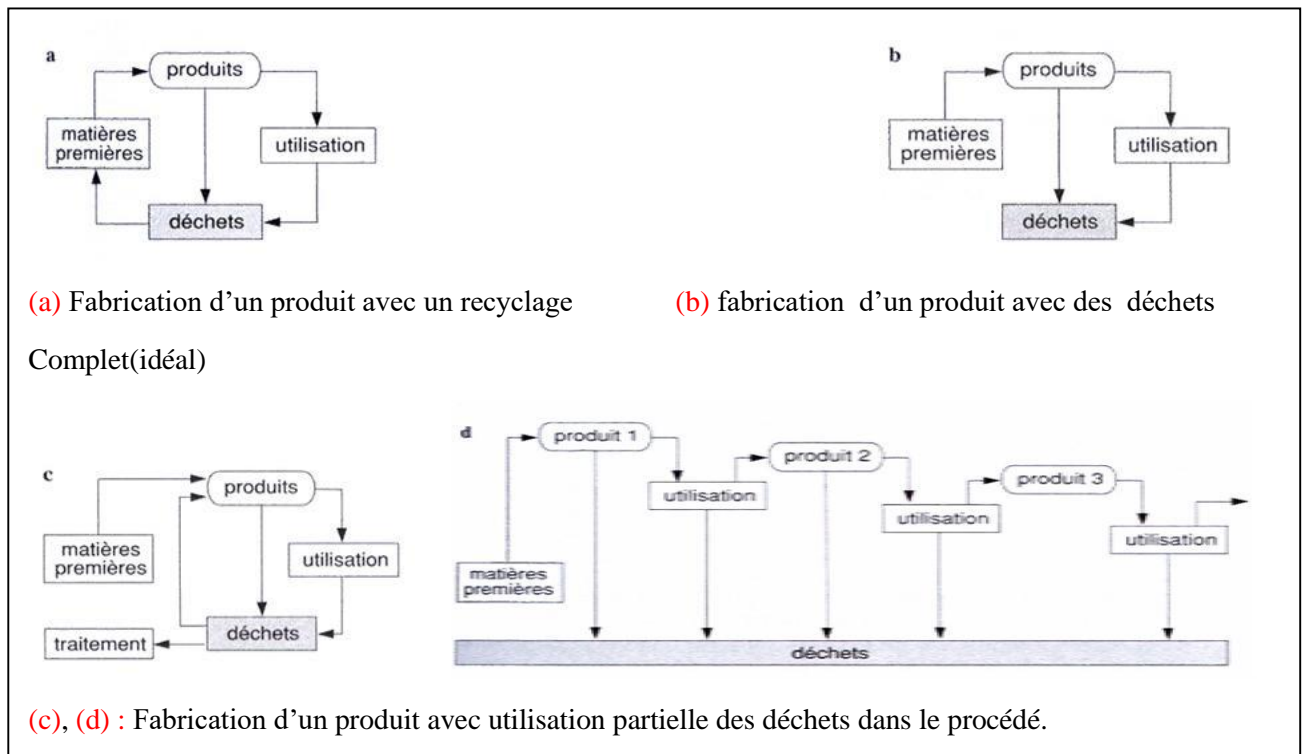


Figure I.8. Schématisation des différents modes de recyclage des déchets.

I.4.4. Valorisation

C'est un mode de traitement qui consiste dans le réemploi, le recyclage ou autre action visant à obtenir, à partir des déchets, des matériaux réutilisables ou de l'énergie.

I.4.5. Elimination

Toute opération d'incinération, de traitement, de mise en décharge contrôlée ou tout procédé similaire permettant de stocker ou de se débarrasser des déchets conformément aux conditions assurant la prévention des risques pour la santé de l'homme et de l'environnement.

I.5. Bases de traitement par valorisation

Consiste à réintroduire de façon directe un déchet dans un cycle de production dont il est issu en remplacement total ou partiel d'une matière première vierge.

Les matériaux recyclables sont récupérés, triés matériau par matériau puis renvoyé vers leurs filières de production d'origine ou destinés à des applications générant des produits spécifiques.

Pour séparer par matériau les milliers de tonnes de déchets industriels nécessite la mise en place des collectes sélectives, qui doivent effectuer un tri primaire illustré sur la figure I.9.



Figure I.9. Les tri-primaires

I.5.1. Plastique et métal

Comme les canettes, les conserves, les bouteilles en pvc et en PET ce dernier est un matériau moins polluant et résistant qui constitue à deuxième grande famille de plastique. Se caractérise de la légèreté, solidité et insensible aux infiltrations et aux bactéries.

De plus elles offrent de parfaites conditions d'hygiène et servant les propriétés des boissons qu'elles contiennent, la figure I.10 montre son cycle de vie.



Figure I.10. Cycle de vie des produits plastiques.

I.5.2. Emballage

Pour tous ce qui est papiers, cartons (fibres de cellulose) sont extraites et utilisées sur place, elles entrent dans la composition des papiers qui servira à confectionner du papier toilette et des papiers d'essuyage industriel.

I.5.3. Poubelle Normale

C'est pour les déchets ordinaires, non recyclables qui seront valorisés énergétiquement, ou une partie mise en décharge.

I.5.4. Verre

Un matériau recyclable à 100%, il connaît une seule limite est la couleur le cycle de verre illustré sur la figure I.11. Le verre blanc ne peut pas être fabriqué par un verre coloré dont l'objet et l'économie de l'énergie et bien sûr d'éviter le prélèvement sur la nature des matières premières entrant dans sa composition.

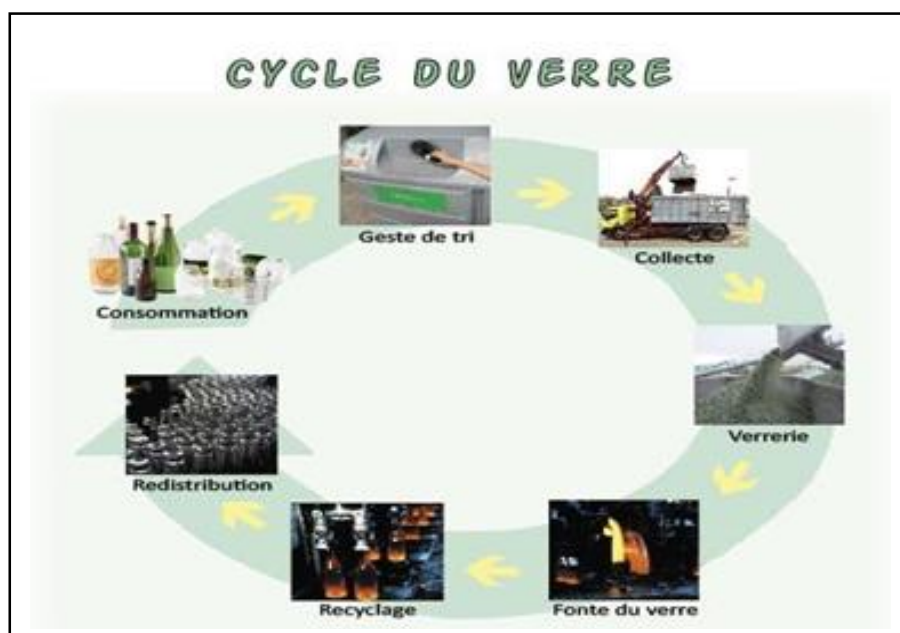


Figure I.11. Cycle du verre

I.6. Impact environnemental

Les textes réglementaires liés à la planification soumettent les plans de prévention car les déchets industriels ont un impact sur l'écosystème

I.6.1. Emission Gaz à effet de serre

Les deux principaux gaz à effet de serre retenus sont gaz carbonique et le méthane. Le coefficient d'équivalence à 100 ans du méthane avec le CO₂ est de 24.5. Un gramme de méthane émis dans l'atmosphère aurait donc un impact 25 fois supérieur en termes d'effet de serre à un gramme de CO₂; d'où la nécessité la récupération du gaz de décharge constitué essentiellement de méthane.

Les rejets de CO₂ sont considérés comme nuls lorsqu'ils proviennent de la méthanisation de déchets organiques fermentescibles, le stock global de la biomasse étant supposé stable. En effet, on peut alors considérer que le CO₂ libéré par le traitement est réutilisé pour la photosynthèse. Seules sont compatibles les émissions pour la collecte et le transport de ces déchets, schématisé sur la figure I.12.

Les émissions de gaz à effet de serre en 2020 sont réduites environ de moitié par rapport aux scénarios initiaux [8].

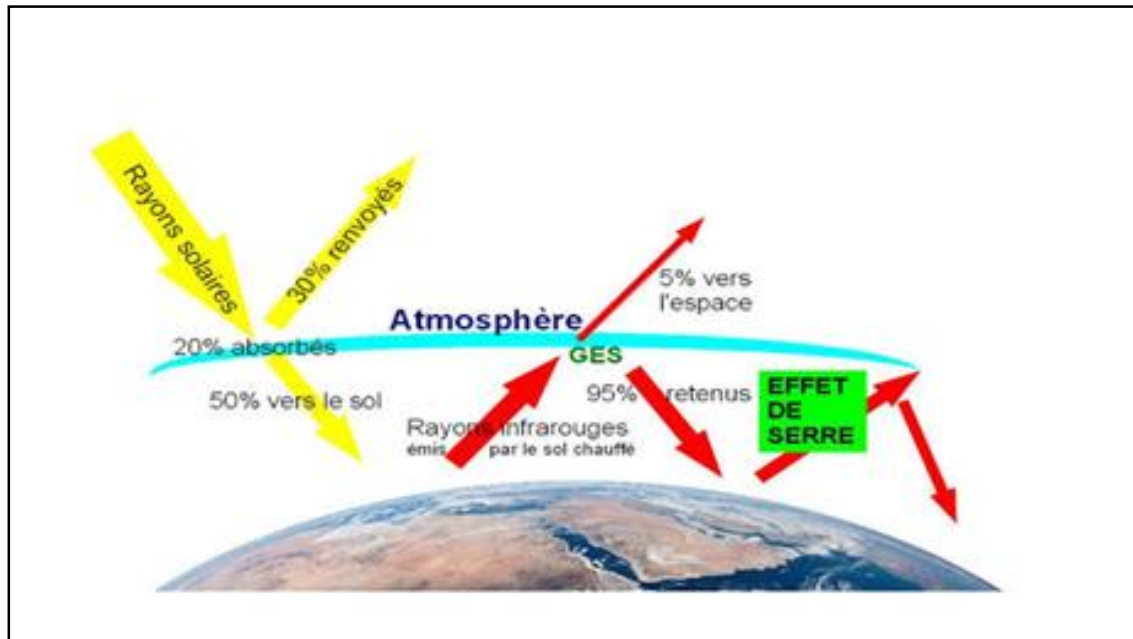


Figure I.12. Emission gaz à effet de serre

I.6.2. Emission de Gaz acidifiants: NO_x, SO_x

I.6.2.1. Dioxyde d'azote

Famille des oxydes d'azote couramment regroupé sous la formule NO_x et comprenant les composés suivants : le monoxyde d'azote (NO) + dioxyde d'azote = Oxyde d'azote (NO_x) est un terme générique pour monoxyde d'azote, principalement produit par les transports et les centrales thermiques qui induit à la formation d'ozone dans la basse atmosphère et favorise les pluies acides.

I.6.2.2. Dioxyde de soufre (SO₂)

Les émissions de SO₂ des cimenteries dépendent de l'apport total de composés soufrés et du type de procédé utilisé; elles sont principalement déterminées par la quantité de soufre volatil présent dans les matières premières et éventuellement par les combustibles. La production et les émissions potentielles de SO_x dépendent également de la circulation du soufre à l'intérieur du four. Dans le four, le soufre provient de différentes sources, comme le SO₂ des gaz résiduels, les CaSO₄ et d'autres composés combinés dans le clinker et les poussières.

En présence d'humidité, de fines gouttelettes d'acide sulfurique et des sulfates peuvent être formés $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ (pluies acides) et aussi le SO_2 est également responsable du phénomène de "Smog acide" enfin il se réduit par l'utilisation de chaux hydratée [9].

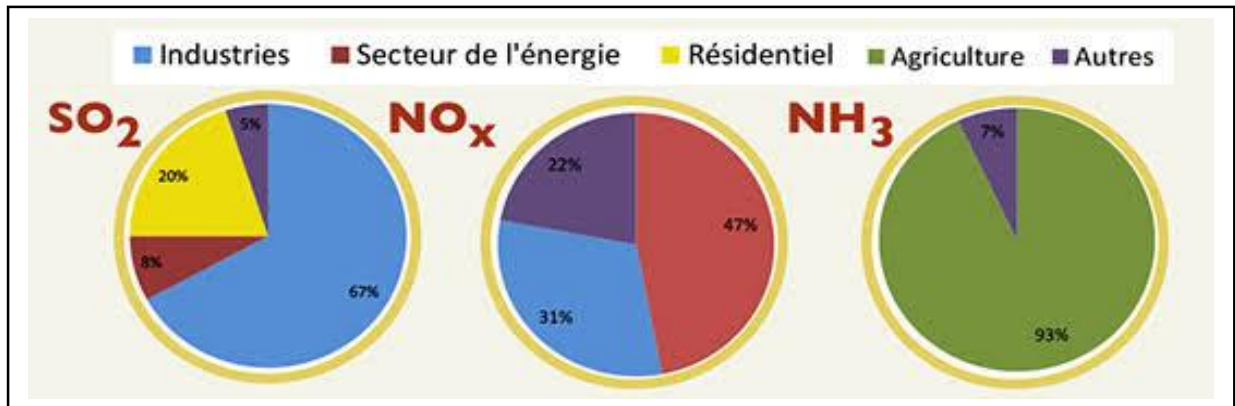


Figure I.13. Diagramme représentatif des pourcentages d'émissions de gaz acidifiants

I.6.3. Rejet aqueux et atmosphérique : métaux lourds (Hg, Cd, As, Pb, Ni)

Les éléments rejetés dans l'atmosphère sous forme de particules fines peuvent se retrouver dans les retombées humides (pluies, neige et même rosée et givre) et les retombées sèches (gaz aérosol) et contaminent les eaux ; les sols. Ces polluants s'ajoutent à ceux directement rejetés dans les eaux ou dans les sols.

L'état chimique des métaux lourds peut influencer grandement sur leur toxicité. On sait que le chrome 6 correspond à la valence la plus toxique.

Les métaux lourds, dans les phases d'extraction et du stockage des minerais, donnent lieu à des émissions dites fugitives, difficiles à mesurer et aussi à éviter complètement [10].

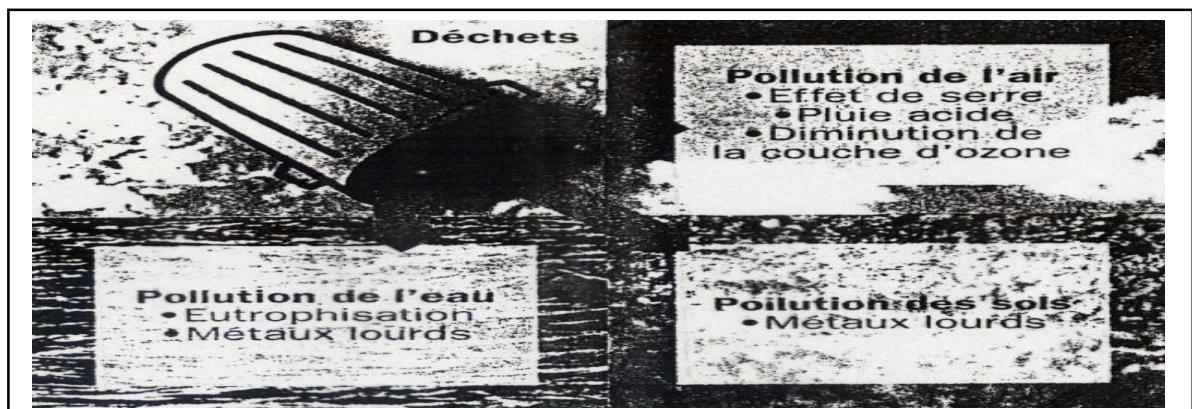


Figure I.14. Types de pollution générée par les déchets solides (d'après Navarro, 1999)

On conclut que, L'augmentation de la quantité des déchets générée par l'humanité a conduit vers la recherche de nouvelles technologies appropriées afin de trouver des solutions à la problématique actuelle des déchets ultimes dangereux.

La contamination des nappes phréatiques par ces déchets provoque des effets indésirables sur la santé humaine et l'environnement. Il est donc primordial de gérer et de traiter les déchets pour les éliminer de manière sûre et dans des conditions harmonieuses de l'environnement.

Dans notre étude nous intéresserons aux déchets ultimes dangereux. Un déchet ultime est un résidu qui ne peut pas être traité dans le contexte technique et économique actuel, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux. Ces déchets ultimes doivent donc être stockés de manière définitive ou jusqu'à la mise au point de nouveaux procédés permettant de les valoriser de manière rentable [2].

I.7.Caractéristiques des déchets

La caractérisation des déchets industriels est très nécessaire et de même importante, car elle évalue la possibilité de l'utilisation de ces derniers dans la formulation de géopolymère. Après une analyse visuelle, on procède à des analyses physico-chimique et minéralogique.

I.7.1.Physique [11]

La densité met en évidence la relation qui existe entre la masse des ordures et le volume qu'elles occupent. Sa connaissance est essentielle pour le choix des moyens de collecte des déchets et aussi pour leur traitement. Toutefois, comme les ordures ménagères sont essentiellement compressibles, mais aussi sujettes à un certain foisonnement, leur densité peut varier largement au cours des manipulations qu'elles subissent.

Si le déchet présente une surface spécifique élevée alors que sa granularité n'est pas particulièrement fine, ceci est un indicateur d'une porosité intra granulaire importante.

I.7.2.Chimique

La caractérisation chimique sert à identifier la composition chimique du matériau, suite à ces méthodes :

➤ ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrométrie) pour le dosage des majeurs.

- ICP-MS (Inductively Coupled Plasma. Mass Spectrométry) pour celui des mineurs.

De plus, nous avons eu recours à des techniques complémentaires pour parfaire cette composition chimique comme :

- ✓ Le dosage gravimétrique des sulfates ;
- ✓ Le dosage par titrimétrie des chlorures ;
- ✓ Humidité : Les ordures ménagères renferment une quantité d'eau qui est celle contenue dans leurs composants, de sorte que la teneur en eau globale varie essentiellement avec les proportions respectives de ces composants.

I.7.3.Minéralogique

La caractérisation se fait par la diffraction de rayons X (DRX). Dans les cas les plus simples, cette caractérisation seule suffit : c'est le cas de sédiments pollués traités qui ne contiennent un quartz et pour lesquels la caractérisation minéralogique est aisée. La caractérisation minéralogique de certains déchets peut s'avérer beaucoup plus complexe, surtout s'ils sont issus d'une filière d'incinération (transformation des minéraux avec la température)[12].

I.8. Argile

I.8.1.Origine

Les argiles sont des matières premières naturelles utilisées depuis l'antiquité dans de nombreux domaines. La formation des argiles est inscrite dans le cycle géologique de notre planète qui est composée essentiellement de roches silicatées.

Les argiles sont issues de l'altération des granites, gneiss, et laves océaniques ou continentales et cela sous l'action des intempéries. Ces dernières sont transportées dans les bassins sédimentaires ou elles se déposent, avec ou sans transformation. Enfin, si les sédiments s'enfuissent vers les zones profondes où la pression et la température s'élèvent, les argiles recristallisent en illites et chlorites par diagenèse, et ensuite en mica, feldspath et silicates de profondeur. C'est la complexité de l'histoire géologique des phyllo silicates qui en fait la grande diversité de leurs compositions chimiques, minéralogiques, de morphologies et de leurs caractéristiques physicochimiques. Cette diversité est aussi la source de leurs multiples applications [13].

I.8.2. Définition

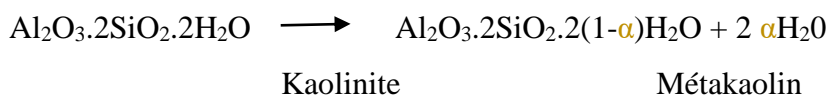
L'argile est l'une des matières premières les plus utilisées depuis la plus haute antiquité, et le mot argile vient du grec "argilos" dérivé des Argos, qui veut dire blanc ou du latin "argilla". Les argiles ne constituent pas une matière définie et unique mais sont composées des associations complexes de minéraux, ce sont des silicates d'alumine d'une structure à feuillet que l'on appelle phyllosilicates [14].

Le terme argile désigne donc un mélange de minéraux argileux associés à d'autres minéraux (feldspath, quartz etc.) ainsi que des impuretés (oxyde de fer, titane etc.). Par ailleurs, ce mélange est caractérisé par une certaine plasticité et des grains ayant une taille inférieure à 2 µm. Enfin toutes ces propriétés ont fait que l'argile est la matière première par excellence de plusieurs industries [15].

I.8.3. Métakaolin

Le métakaolin est un état intermédiaire du kaolin ou de la kaolinite (Argile) d'où le terme META., c'est un produit amorphe issu de la déshydroxylation d'argiles kaoliniques ou de kaolins par calcination à une température comprise entre 750 et 950°C.

La réaction de déshydroxylation de la Kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en métakaolin ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2(1-\alpha)\text{H}_2\text{O}$) est une réaction endothermique:



Avec : α coefficient de déshydroxylation

- Il peut être obtenu par calcination de Kaolin (primaire) ou d'argiles Kaoliniques (Kaolins secondaires).
- C'est une pouzzolane artificielle ayant une réactivité notamment vis-à-vis de la chaux

[16]

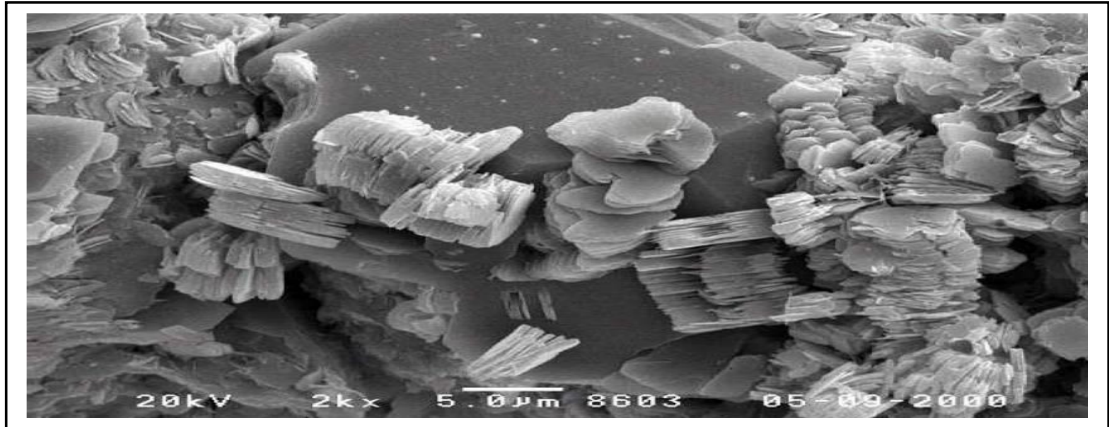


Figure I.15. Metakaolinite vue microscopique

I.8.4. Traitement thermique des argiles

I.8.4.1. Effet de la température

Les transformations thermiques des argiles peuvent être détectées par l'analyse thermique.

Les minéraux argileux comprennent différents types de groupement OH ou de molécules d'eau dans leur structure, qui sont caractérisés par leur énergie de liaison [17]. Dans la plupart des cas, pour un minéral argileux, les courbes d'analyse thermique obtenues comportent différents paliers correspondant à la perte des différents types d'eau et à une réorganisation structurale :

- Perte de l'eau libre ou l'eau adsorbée dans l'espace interfoliaire, disposée en une ou deux couches généralement vers 80-200 °C.
- Perte de l'eau structurale, c'est-à-dire des groupements OH de la structure, qui débute à partir de 500 °C. Cette perte est connue par la déshydroxylation. Il se forme, suite à cette perte une phase désordonnée appelée Metakaolinite surtout pour les argiles qui sont essentiellement de type kaolinitique [18-19-20]. La Metakaolinite est la phase la plus réactive de la série des transformations thermiques de la kaolinite. Certains auteurs comme G.W. Brindley et al. (1959) ont suggéré une structure à partir de leur observation en diffraction des rayons X : ils démontrent la subsistance d'un certain ordre structural dans la métakaolinite.
- Entre 950 et 980 °C, il y a une réorganisation structurale due à la démixtion de la Métakaolinite en micro-domaines riche en silice ou en alumine. Une structure spinelle ou des germes de mullite peuvent apparaître [21].

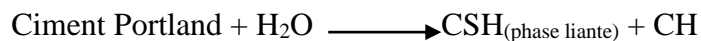
Les transformations de montmorillonites et d'illites ont été comparées à celles de la kaolinite par Mc Conville et al [22]. Les illites sont des micas fins dont les espaces interfoliaires ne sont pas saturés par les ions potassium. Les montmorillonites sont aussi des minéraux proches des micas, cependant les liaisons entre les feuillets sont affaiblies [23]. Les différentes étapes de transformations de ces minéraux de type 1:2 sont similaires à celles de la kaolinite : après la formation d'une phase spinelle, la mullite cristallise et finalement les matériaux sont formés d'une phase amorphe et de cristaux (mullite et cristobalite).

Les structures cristallines sont maintenues après la déshydroxylation jusqu'à environ 800°C avec la formation d'une phase visqueuse suffisamment fluide et abondante qui peut influencer le frittage. La diminution de viscosité peut être notamment attribuée aux cations de l'espace interfoliaire, aux atomes de substitution et aux impuretés [24]. Ainsi, les cristaux de mullite formés dans l'illite et la montmorillonite sont de taille plus élevée que dans la kaolinite (jusqu'à 20-30 µm après un traitement thermique à 1400 °C).

Décrive ci-dessous :

La réaction pouzzolanique = Réaction avec de la chaux en présence d'eau

- Consommatrice de chaux libre hydratée (portlandite) :



Avec C=CaO, S=SiO₂, H=H₂O et A = Al₂O₃.

I.8.5.Procédés de calcination

En préambule aux méthodes de calcination, il est important de noter que :

- La qualité du métakaolin dépend du kaolin de départ et de sa sélection en carrières ;
- Le taux de kaolinite, donc la chimie influence fortement la réactivité et le mode de réaction du produit.

La préparation du kaolin avant calcination est également un paramètre à prendre en compte :

- Mise en boulets pour un four rotatif ;
- Broyage – sélection pour obtenir une poudre fine pour le four flash ;

- Il faut un contrôle strict de la calcination (température, temps de résidence) ;
- Il faut un contrôle adapté du produit fini : test de réactivité, test de la qualité de calcination qui doivent garantir la fiabilité et la régularité du produit.

I.9.Géopolymère

I.9.1.Définition

Les géopolymères sont une classe de matériaux aluminosilicates semi-cristallins, généralement synthétisés à la température ambiante ou légèrement élevée par une réaction chimique entre une poudre d'aluminosilicate amorphe et une solution alcaline très concentrée[25] Un modèle de structure proposé par Barbosa[26] est donné par la figure I.16

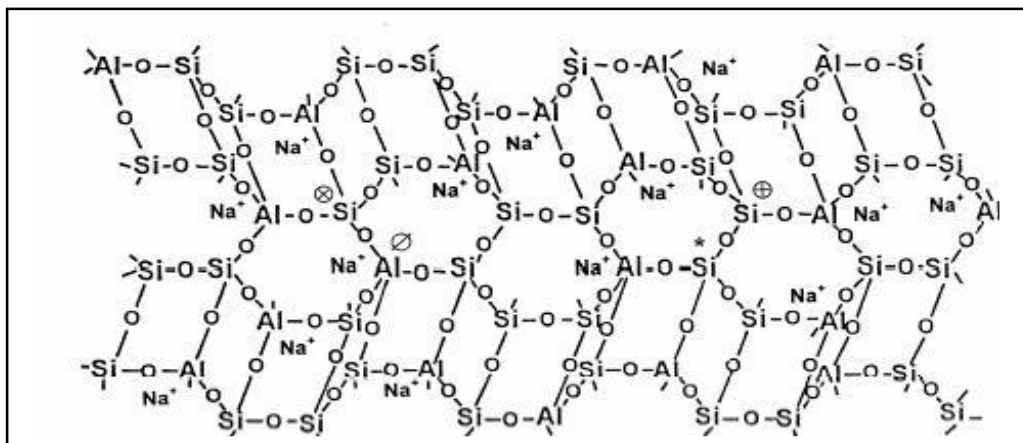
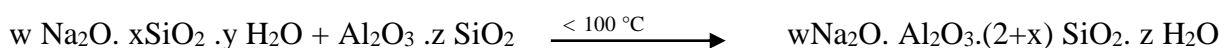


Figure I.16. Structure des géopolymères proposée par Barbosa[27]

I.9.2.Structure du matériau géopolymère

Les géopolymères font partie de la famille des aluminosilicates désignés sous le terme polysialates, qui est une abréviation de poly (silico-oxo-aluminate) association de type (-Si-O-Al-O)_n (avec n le degré de polymérisation). Ces matériaux peuvent être assimilés à des polymères inorganiques et résultent d'une synthèse en présence d'une solution alcaline et d'oxydes d'aluminium et de silicium à une température inférieure à 100 °C.

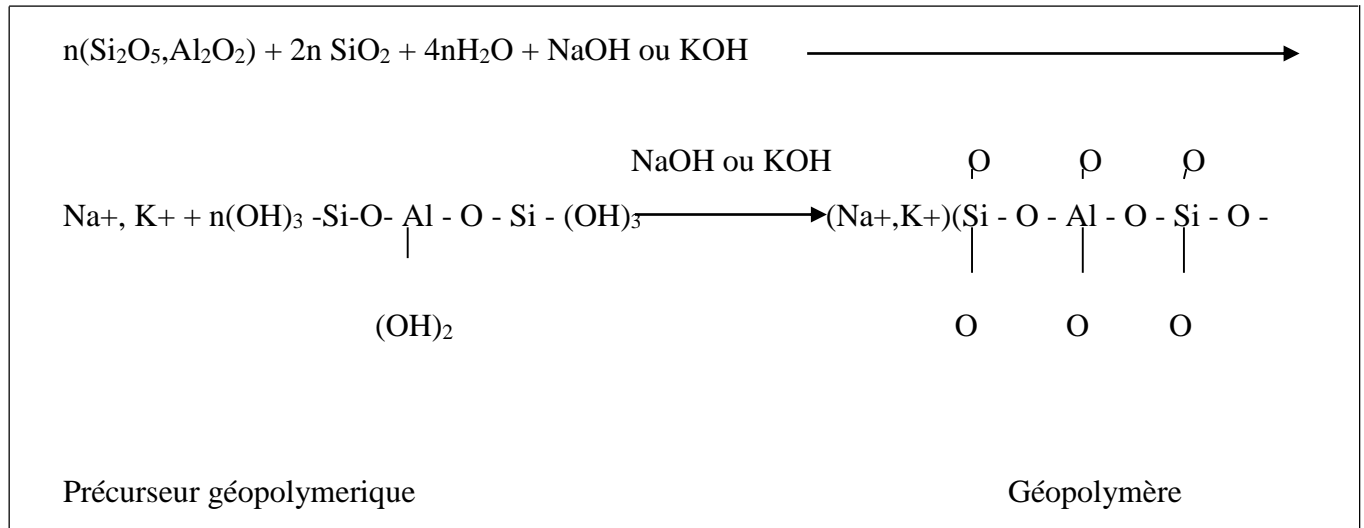
Pour leur synthèse, Rahier et al. [28] suggèrent que les polymères inorganiques peuvent être synthétisés selon la réaction chimique :



Où w, x et y dépendent de la composition de la solution alcaline et z est le degré d'hydratation.

Cependant le mécanisme de cette réaction n'est pas connu, ce qui conduit Davidovits [29] à proposer un processus qui fait intervenir les réactions de polycondensation des monomères.

Il explique ce qui précède par les réactions suivantes :



Les géopolymères ont la formule générale : $\text{M}^{+n} \{(\text{SiO}_2)_z, \text{AlO}_2\}_n, w \text{H}_2\text{O}$ où

Z est le rapport molaire Si/Al,

M+ le cation monovalent,

n le degré de polymérisation,

W la quantité d'eau.

Les géopolymères se différencient par le rapport molaire Si/Al. Ce rapport est à l'origine de leur nomenclature.

- Si/ Al = 1 nommé le Poly Sialate (PS)

Ils sont des polymères en chaîne et en cycle qui résultent de la polycondensation des monomères : ortho-sialate $(\text{OH})_3\text{-Si-O-Al-(OH)}_3$.

- Si/ Al = 2 nommé le Poly Sialate Siloxo (PSS)

Ils sont considérés comme étant le résultat de la condensation de l'ortho-sialate avec l'acide ortho-silicique Si(OH)_4 .

- Si/ Al = 3 nommé le Poly Sialate DiSiloxo (PSDS)

Ils sont considérés comme étant le résultat de la condensation de l'ortho-sialate avec deux molécules acides ortho-silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$. Les poly(sialate) et les poly(sialate-siloxo) sont synthétisés selon le procédé sol-gel. Ils sont utilisés pour immobiliser les déchets toxiques et pour la construction des infrastructures. Les poly(sialate-disiloxo) sont utilisés comme réfractaires de revêtement des matériaux composites [29].

- Si/ Al = 21 nommé GPS (géopolymère avec une haute teneur en silicate) caractérisé par sa faible quantité d'aluminium

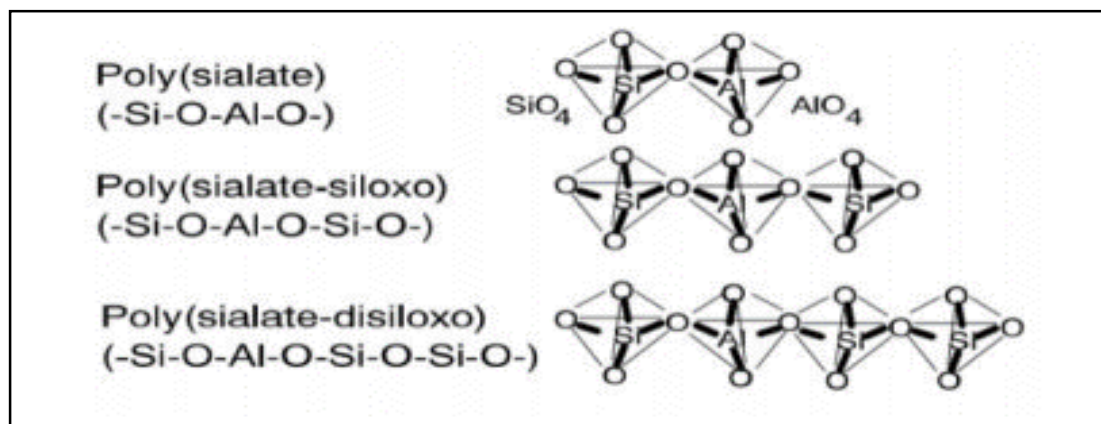


Figure I.17. Nomenclature des géopolymères en fonction du rapport Si/Al

I.9.3.Mécanisme de formation

Le mécanisme exact de la géopolymérisation demeure inconnu en raison notamment de la rapidité de la réaction. Toutefois, la plupart des auteurs [30] s'accordent pour dire qu'il s'agit d'un mécanisme de dissolution des composés initiaux utilisés (comme le métakaolin) suivie d'une polycondensation sous forme de gel. En 1956, Glukhovsky [31] a proposé un mécanisme général pour l'activation alcaline des matériaux comprenant de la silice et de l'alumine réactive.

Il a divisé le processus de géopolymérisation en trois étapes :

- destruction/coagulation,
- coagulation/polycondensation
- condensation/cristallisation.

Des études récentes basées sur un mécanisme de Davidovits et d'autres auteurs [32] divisent la réaction en trois étapes :

➤ **L'étape de dissolution/hydrolyse** commence avec l'hydrolyse des protons H^+ par les cations monovalents (Na^+ , K^+) de la solution alcaline sur la surface du minéral d'aluminosilicate. Puis l'étape de dissolution, c'est-à-dire la rupture des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al du minéral pour former des précurseurs réactifs $Si(OH)_4$ et $Al(OH)_4^-$ dans la solution.

➤ **L'étape de restructuration** intervient dans la solution, lorsque les précurseurs aluminosilicates sont mobiles et se conforment de manière thermodynamiquement stable, avant d'être gélifiés.

➤ **L'étape de polycondensation** est immédiate lorsque la concentration en précurseurs atteint la saturation.

Ces trois étapes sont concomitantes et en partie réversibles. En effet, la cinétique de chaque étape dépend de plusieurs facteurs comme le type de minéral d'aluminosilicate, le ratio solide/liquide, les concentrations en silicates et alcalins

I.9.4. Propriétés et paramètres de formulation

Il est difficile de décrire les caractéristiques d'un géopolymère lorsqu'il peut en exister de nombreuses formulations. Un résumé des évolutions des propriétés des géopolymères selon les différents paramètres évoqués est proposé dans les parties suivantes.

I.9.4.1. Influence de la source alumino-silicatée

Les propriétés des géopolymères synthétisés à partir des deux sources alumino-silicatées les plus utilisées (le métakaolin et les cendres volantes) sont susceptibles de varier. Les propriétés mécaniques des géopolymères au métakaolin sont souvent meilleures que celles des géopolymères aux cendres volantes. La porosité diffère également. En général, la structure possède des pores plus isolés avec le métakaolin et plus interconnectés pour les cendres volantes. Ces différences sont à relativiser aux vues des variations possibles pour chaque type de géopolymères selon la formulation de départ.

Deventer et coll. [34] ont comparé au microscope électronique à balayage (MEB) les structures de géopolymères synthétisés à partir de métakaolin ou de cendres volantes pour la source aluminosilicatée et de soude ou silicates d'alcalins pour la solution d'activation.

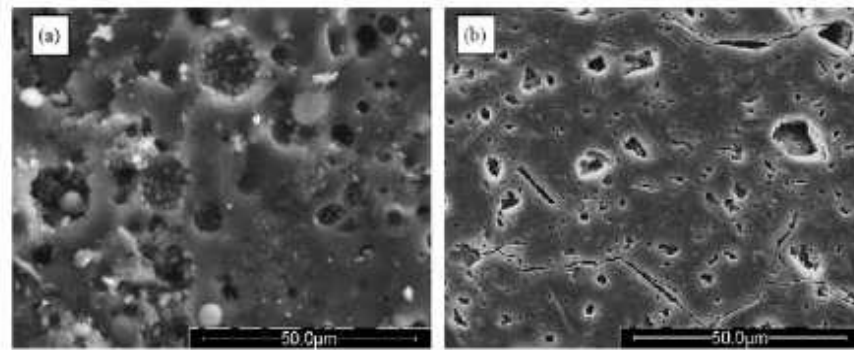


Figure I.18. Images MEB de géopolymères synthétisés à partir de (a) cendres volantes et de (b) métakaolin à partir d'une solution de silicates d'alcalins

I.9.4.2. Rapport de Si/Al

Le rapport Si/Al est un paramètre important de la formulation d'un géopolymère. Dans la gamme de concentration permettant la formation de géopolymères, quand le taux de silice augmente, le métakaolin est moins bien dissous mais la polymérisation est plus efficace.

Ceci peut avoir un impact sur les propriétés, notamment mécaniques, du géopolymère [35] La porosité est également modifiée.

Pour un rapport Si/Al allant de 1,15 à 2,15, le volume de pores diminue de 0,206 à 0,082 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. De plus, la distribution en taille de ces pores est également modifiée comme la montre la Figure I.19

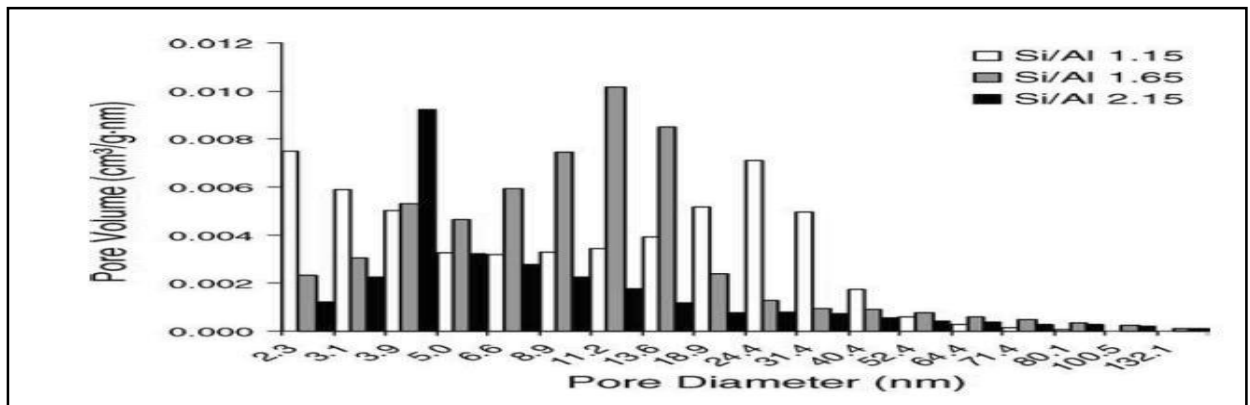


Figure I.19. Distribution des volumes de pores de géopolymères au sodium pour différents taux Si/Al mesurée par adsorption d'azote

Pour un rapport Si/Al de 1,15, la distribution en volume de pores est bimodale, ce qui peut être expliqué par une plus grande quantité de pores interconnectés ainsi que par la présence de phases cristallisées.

Pour un grand rapport Si/Al, la distribution en taille de pores est resserrée sur de plus faibles valeurs. Cette différence peut être expliquée par un gêne de la réorganisation du matériau avant durcissement. En réduisant la mobilité des précurseurs du gel géopolymerique, la coalescence des pores serait ainsi limitée et conduisant alors à la formation de petits pores plus nombreux et isolés, réduisant ainsi la perméabilité à l'eau.

Duxson et al ont également mis en évidence le lien entre le rapport Si/Al et les propriétés mécaniques pour des géopolymères synthétisés à partir de métakaolin et d'une solution de silicates de sodium. Ils mettent en avant une explication reliant microstructure et résistance mécanique. En effet, les variations de celle-ci peuvent souvent être expliquées par la microstructure du matériau comme dans les métaux, les verres ou encore les céramiques.

Pour un rapport Si/Al inférieur à 1,4, ils observent de larges pores interconnectés, la présence de précipités et des traces de matériaux n'ayant pas réagi. La résistance mécanique et le module de Young résultants sont faibles.

Pour Si/Al supérieur à 1,65, ils observent cette fois de plus petits pores isolés et un liant plus homogène.

L'optimum de résistance est trouvé pour un taux Si/Al de 1,9 et correspond également à une légère diminution de la porosité. Au-delà de ce taux, la résistance mécanique diminuerait car cette modification se fait au détriment des ponts Si-O-Al garantissant la réticulation du réseau. Dans la réalité, la diminution de résistance mécanique au-delà d'un rapport Si/Al de 1,9 peut également être expliquée par une prise du géopolymère plus rapide et donc une diminution précoce de la mobilité des réactifs.

De plus, lorsque le rapport Si/Al augmente, le Métakaolin est moins dissous. La proportion de matériau n'ayant pas réagi est alors plus importante. Cet effet contrebalancerait celui des ponts Si-O-Si plus nombreux.

I.9.4.3. Rapport H₂O/ Na

Le processus de polymérisation est influencé par la quantité d'eau utilisée lors de la synthèse du géopolymère. Celle-ci ne doit être ni trop faible, afin de pouvoir mélanger les réactifs correctement et permettre un transfert ionique, ni trop élevée, pour ne pas diluer les réactifs, freiner la rencontre des oligomères et ainsi ralentir la polymérisation. Un excès d'eau entraîne une perte importante des résistances mécaniques.

De plus, l'eau ne participant pas à la réaction de géopolymérisation, un excès d'eau entraîne l'apparition de pores de taille plus élevée ainsi qu'un volume poreux plus grand.

Barbosa et al [27] ont étudié l'influence de la teneur en eau sur les géopolymères en faisant varier le rapport molaire H_2O/Na_2O entre 10 et 25.

Les rapports molaires SiO_2/Al_2O_3 et Na_2O/SiO_2 sont respectivement 3,3 et 0,25. Les géopolymères dont la teneur en eau est la plus élevée ($H_2O/Na_2O = 25$) mettent 24 heures à durcir et présentent des résistances mécaniques (résistance à la compression et dureté) très faibles et non mesurables.

L'excès d'eau entraîne donc une augmentation de la taille des pores, une diminution de la densité et conduit à une perte importante des résistances mécaniques du géopolymères.

1.9.4.4. Le rapport E/C

➤ Consistance du béton en fonction du rapport E/C

La quantité d'eau dépend directement de la qualité du ciment car l'eau a pour but de provoquer la réaction chimique du ciment. La quantité d'eau est définie en rapport à la quantité de ciment par des études effectuées par les génies civil présentés sur le tableau I.3.

Tableau I.3. Consistance du béton en fonction du rapport Eau/ciment

E/C	Consistance des bétons
0,4	Terre humide
0,5	Terre humide à plastique (standard)
0,6	Plastique
0,7	Plastique à molle
0,8	Molle

Exemple, pour obtenir un béton CP 300 de consistance terre humide, il doit contenir en m^3 .

- $300 * 0,4 = 120$ litres d'eau

La meilleure résistance d'un béton est obtenue avec une consistance terre humide. Plus le rapport E/C est élevé moins la résistance à la compression d'un béton est bonne.

➤ Quantité d'eau contenue naturellement dans $1m^3$ de granulats

La quantité d'eau que doit contenir un béton ne veut pas dire que c'est la quantité d'eau à introduire dans le mélange car une certaine quantité d'eau est déjà contenue dans les granulats.

Tableau I.4. Quantité d'eau contenue naturellement dans 1m³ de granulats

Litres	Conditions météorologiques
25l	Très sec (au soleil)
40l	Sec (à l'ombre)
70l	Humide (brouillard)
120l	Pluie

Pour calculer la quantité d'eau à ajouter dans un mélange, il faut au préalable calculer la quantité totale de ciment et de granulats nécessaires au mélange, puis calculer la quantité totale d'eau, et enfin déduire la quantité d'eau déjà contenue dans les granulats.

Exemple, la quantité d'eau pour faire 0,25 m³ du béton CP 300 de consistance terre humide.

- Quantité de ciment $0.25 * 300 = 75 \text{ kg}$
- Quantité de granulats $0.25 * 1225 = 300 \text{ l}$
- Quantité totale d'eau $75 * 0.4 = 30 \text{ l}$
- Quantité d'eau contenue dans les granulats : $0.3 * 40 = 12 \text{ l}$
- Quantité d'eau à introduire $30 - 12 = 18 \text{ litres}$

Si les granulats sont séparés, on déduit la quantité d'eau contenue dans le sable et dans le gravier de la quantité d'eau totale. Pour obtenir une bonne résistance du béton, il vaut mieux introduire un agent fluidifiant plutôt que d'augmenter la quantité d'eau.

Quantité d'adjuvant en pour cent $Q = C * D / 100$

C : masse de ciment en kg

D : dosage de l'adjuvant en%

I.10. Rôle du fer dans l'organisation des matériaux kaoliniques

L'élément fer est considéré comme une impureté commune à tous les kaolins, celui-ci peut être présent en substitution dans la structure de la kaolinite [36], dissous dans les autres minéraux silico-alumineux, précipité sur la surface des phyllosilicates ou localisé dans des grains isolés d'hématite.

Ces particules de fer, qui sont en interaction avec la kaolinite, pourront donc peut être influencées le comportement de celle-ci tout au long du traitement thermique. Les thermogrammes des argiles contenant de l'oxyde de fer présentent presque les mêmes phénomènes que celles ne renfermant pas de l'oxyde de fer, à savoir la déshydratation, la déshydroxylation et la recristallisation [37,38].

Sur la courbe d'analyse thermique différentielle, un pic exothermique autour de 940-995 °C associé à la réorganisation structurale du méta kaolinite est détecté. Le décalage de ce pic vers les basses températures, observé pour les échantillons riches en fer, est caractéristique de l'effet de la diffusion des ions fer dans le réseau du méta kaolinite qui intervient à partir de 900 °C [30].

I.10.1. Etude de la ferruginisation d'une kaolinite Ca

La kaolinite utilisée est la kaolinite de Provins. Après avoir été rendue à l'état Ca, elle est mise en suspension dans de l'eau (agitation 8 h) à la concentration de 2 g d'argile sèche/litre. Cette suspension est amenée à pH 4 par addition de petites quantités d'HCl N/10, avant de recevoir une solution fraîche de perchlore ferrique diluée (0,5 g Fe₂O₃ /l): les quantités apportées sont calculées de façon que la teneur en fer de l'échantillon varie entre 0 à 11 %. L'agitation est alors maintenue pendant 8 h à un pH voisin de 3,5.

Après cela, le milieu étant neutralisé par addition d'ammoniaque, l'argile est séparée par centrifugation, lavée et enfin essorée (l'épaisseur de la galette obtenue est de l'ordre de 3 cm). Lors de cette dernière opération, on constate que le ressuyage est d'autant plus rapide que la teneur en fer est plus élevée. Les échantillons peu ferrugineux (< 5 %) tendent à se colmater, tandis que les autres (> 5 %) se fissurent rapidement (1 h 30)

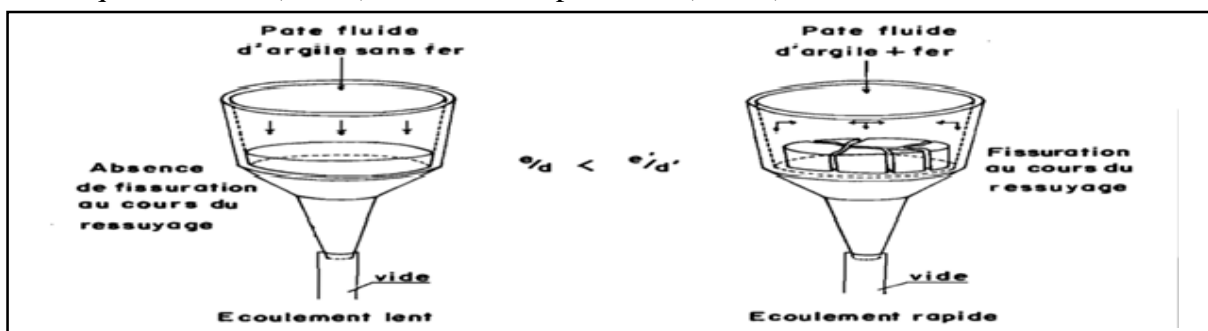


Figure I.20. Préparation et fabrication des galettes kaoliniques Ca en présence et en absence du fer

CHAPITRE II :
CHAPITRE II :

PROTOCOLES EXPERIMENTAUX
ПРОТОКОЛЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ

CHAPITRE II. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

Ce chapitre présente les principaux dispositifs expérimentaux de caractérisation tels que les analyses minéralogiques, les techniques physico-chimiques, les méthodes microstructurales et les techniques physico-mécaniques et thermiques utilisés dans les thèses de CHAABAN Loubna [45] et BELEBCHOUHE Cherif [44] pour une formulation d'un géopolymère.

II.1.Préparation des échantillons

Le ratio (E/C) du mélange est très important même s'il ne peut pas toujours être optimisé lors de la mise en œuvre du procédé de solidification. Il conditionne la qualité du mélange et la porosité ouverte du matériau (volume, taille, géométrie des pores et à la distribution poreuse) ainsi que le taux d'hydratation à 28 jours.

Un ratio de 0.5 qui permet de favoriser la diffusion ; pour obtenir une capacité constante sans avoir besoin d'utiliser une « table à chocs » ou une « table vibrante » [40].

Le problème qui peut survenir lors de la préparation des échantillons est la carbonatation de leur surface : le dioxyde de carbone atmosphérique peut rapidement donner naissance à une fine couche de calcite (CaCO_3) de surface qui peut obstruer la porosité superficielle et avoir des conséquences remarquables sur la vitesse de lixiviation. D'où une nécessité d'adaptation à un mode de préparation des échantillons qui les protègent au maximum de l'air.

Le meilleur moyen d'éviter cette carbonatation de surface serait le moulage des échantillons dans des moules rectangulaires en acier de dimension (4*4*16 cm³) et l'embrober avec le papier para film, après le démoulage puis les envelopper à nouveau avec le para film et on les garde à l'abri de l'air.

Après le malaxage, les différentes pâtes sont versées dans des moules. Les échantillons obtenus ont été stockés à l'abri de l'air à température ambiante (20 ± 3 °C) pendant 28 jours pour les pâtes qui contiennent le ciment. La formulation du matériau sera étuvée pendant 24 heures.

II.2. Préparation des éprouvettes

Après la période de prise (28 jours pour les pâtes et 24 heures pour la pâte a géopolymère), les échantillons sont préparés en vue de la réalisation de tests de lixiviations dynamiques sur les matrices cimentaire et géopolymère ($4*4*4\text{cm}^3$) et de tests de caractérisation physico-chimiques du matériau sur granulométrie inférieur à 1 mm.

II.3. Caractérisation mécanique

Les mesures de résistances mécaniques à la compression indiquent l'état de la solidité et la cohésion du matériau. Les propriétés mécaniques du matériau sont acquises par hydratation du ciment au cours de la prise, qui correspond à la cristallisation et à l'organisation des hydrates formés en une structure mécaniquement résistante. L'hydratation se poursuit longuement après la prise mais de plus en plus lentement au cours de la phase de durcissement pendant laquelle les caractéristiques physiques et mécaniques continuent d'évoluer [41].

II.3.1 Objectif

Le but de la détermination des résistances mécaniques des matériaux S/S, à base du ciment et de géopolymère, est de sélectionner les matériaux les plus résistants pour les tests TLM afin d'évaluer la détérioration du matériau après 64 jours et le relargage des éléments inorganiques (métaux lourds) à long terme.

Les essais de résistance mécanique ont été appliqués sur les différents matériaux préparés. Après une période de cure de 28jours, les éprouvettes sont démoulées pour être soumises aux essais de résistances mécaniques à la compression et à la traction par flexion.

➤ Résistance à la flexion

L'essai de rupture par flexion est effectué sur une éprouvette prismatique de ($4*4*16\text{cm}^3$) en mortier placé sur deux roulant distant de 100 mm.

Actionnement de la presse qui va appliquer une charge progressive, continue et sans chocs à vitesse constante sur l'éprouvette jusqu'au moment de rupture.

L'enregistrement des résultats de la charge de rupture F_f et de la contrainte R_f correspondantes. Cette contrainte est appelée résistance à la flexion et si F_f est exprimée en (N), R_f est exprimée en (MPa).

$$R_f = (1,5 * F_f) / b^3 \dots\dots\dots \text{II.1}$$

Avec :

- R_f : Résistance à la flexion, en newtons par millimètre carré ;

- b : Côté de la section carrée du prisme, en millimètres ;
- Ff : Charge appliquée au milieu du prisme à la rupture, en newtons.

➤ **Résistance à la compression** [42]

L'essai consiste à placer l'extrémité du demi-prisme, de chaque éprouvette obtenu après rupture par flexion, dans la machine d'essai à la compression entre deux plaques d'acier. Elle est disposée de telle sorte que la section comprimée soit de (4*4 cm²).

La presse d'une demi éprouvette à vitesse constante, en lui appliquant une charge progressive jusqu'à rupture de l'éprouvette.

Lecture sur la machine la charge de rupture Fc et la contrainte de rupture Rc. Cette contrainte est appelée résistance à la compression et si Fc est exprimée en Newton, Rc est exprimée en MPa.

La résistance en compression Rc (en N/mm²) est calculée au moyen de la formule :

$$Rc = Fc / b^2 \dots\dots\dots \text{II.2}$$

ou :

- Rc: Résistance à la compression en (MPa).
- Fc: Charge de rupture en (N).
- b²: Côte de l'éprouvette est égale à 40mm

II.4.Méthodes physicochimiques

II.4.1.Analyse thermique (ATD/ATG)

L'analyse thermique différentielle (ATD), couplée à l'analyse thermogravimétrique (ATG), met en évidence les changements d'états physicochimiques des composés soumis à des variations de température.

Ces changements se manifestent par des phénomènes exothermiques ou endothermiques. L'analyse thermique différentielle mesure l'évolution de la différence de température entre l'échantillon et un corps témoin inerte, indiquant ainsi les différents phénomènes thermiques.

Le couplage avec l'analyse thermogravimétrique, mesurant les pertes de masses en fonction de la température, permet de déterminer la contribution des différents pics.

➤ **Principe**

L'appareillage est constitué principalement d'une thermo balance, connecté par un circuit électrique à une unité d'acquisition de données assistée par ordinateur, qui permet d'enregistrer et de tracer des thermo grammes d'un échantillon solide préalablement broyé sous forme de poudre fine. Ces courbes représentatives Poids /Température, sont sous l'aspect de plusieurs paliers.

Chacun d'eux correspond à une perte en poids due à l'évaporation d'éléments plus ou moins volatils, tels que l'eau d'hydratation (à 100°C), l'eau de constitution (à partir de 200°C), les matières organiques (200°C – 500°C) et à des changements de structures tel que la décarbonatation et de phases, comme illustré sur la figure II.1.

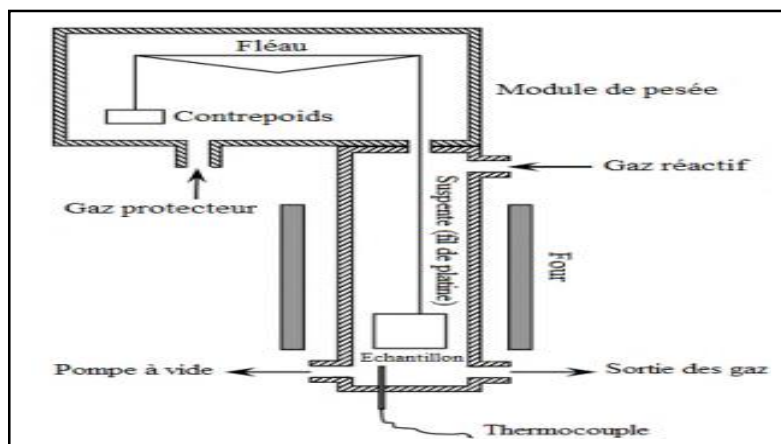


Figure II.1.Schéma de base d'un appareil ATG

La perte en poids Dm , est donnée par la relation suivante:

$$Dm (mg) = m_0 - m \dots\dots\dots \mathbf{II.3}$$

m_0 : poids en mg de l'échantillon avant l'analyse.

m : poids en mg de l'échantillon après l'analyse[43]

II.5.Structurale et microstructurale

II.5.1. Diffractométrie des rayons X

Diffractométrie des rayons X permet d'identifier des phases cristallisées ainsi que caractériser l'arrangement des réseaux cristallin. Seule l'interprétation qualitative est utilisée. Elle identifi que les phases cristallisées majoritaires.

➤ Principe

Le principe de la méthode repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) favorablement orientés sous un angle θ par rapport au faisceau incident.

Ceci se traduit dans le diffractogramme, représentant l'intensité en fonction de l'angle de diffraction θ , par l'observation de raies à partir desquelles peuvent être déterminées les distances réticulaires d_{hkl} , caractéristiques d'un composé cristallin donné, à l'aide de la loi de Bragg.

La condition d'existence des rayons diffractés se traduit par la loi de Bragg : $2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda$ où θ_{hkl} est l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractants d'indice de Miller (h,k,l), d_{hkl} est la distance inter-réticulaire entre les plans diffractants, λ est la longueur d'onde du faisceau incident et n l'ordre de la diffraction.

Les distances inter-réticulaires sont constantes et caractéristiques du cristal. Les directions de diffraction ne dépendent que du réseau du cristal : la présence ou l'absence de raies ou de tâches sont liées à la symétrie cristalline et leur position renseigne sur les dimensions de la maille. L'intensité diffractée dépend du pouvoir diffusant et de la position des atomes dans la maille élémentaire.

L'un des principaux intérêts de cette méthode est la mesure précise d'intensité et la possibilité d'effectuer des estimations semi-quantitatives, en considérant que l'intensité d'une raie est proportionnelle à la quantité de la substance correspondant dans l'échantillon. Cependant, les substances mal cristallisées ou amorphes ne pourront pas être observées par cette technique, schématisé sur la figure II.2.

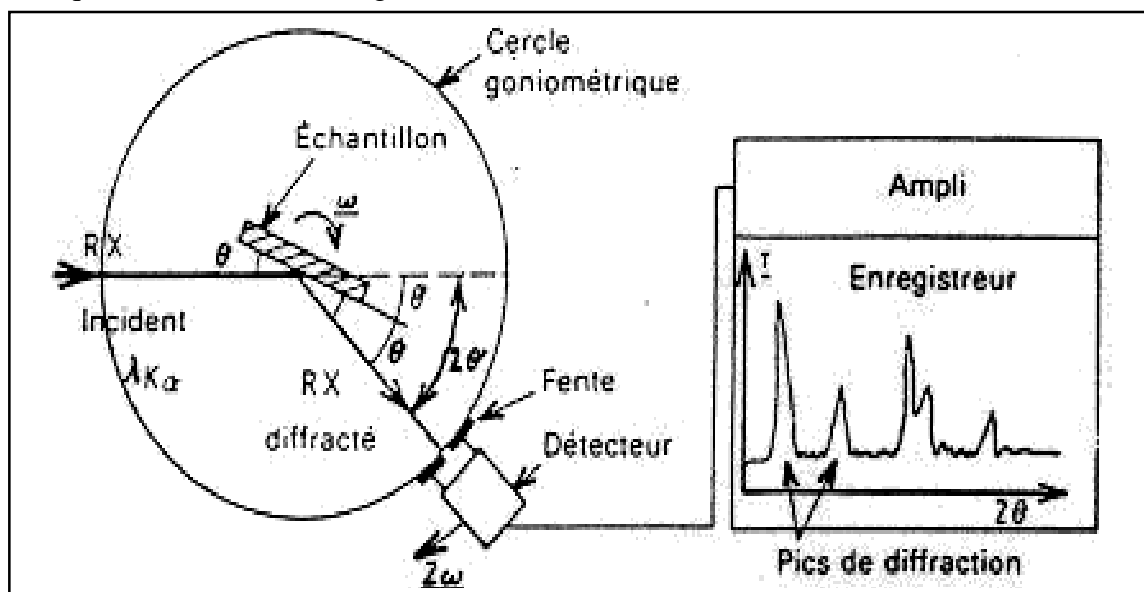


Figure II.2. Principe du Diffractométrie des rayons X

II.5.2. La microscopie électronique à balayage MEB

C'est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ.

La MEB utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon : émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X et parfois celle de photons proches du visible. Chacune de ces interactions est souvent significative de la topographie et/ou de la composition de la surface.

L'instrument permet de former un pinceau quasi parallèle, très fin (jusqu'à quelques nanomètres), d'électrons fortement accélérés par des tensions réglables de 0,1 à 30 kV, de le focaliser sur la zone à examiner et de la balayer progressivement. Des détecteurs appropriés, détecteurs d'électrons spécifiques (secondaires, rétrodiffusés, parfois absorbés...), complétés par des détecteurs de photons, permettent de recueillir des signaux significatifs lors du balayage de la surface et d'en former diverses images significatives.

II.5.3. Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge est due au phénomène du rayonnement qui s'absorbe par le matériau étudié, en fonction des vibrations excitées pour que la molécule atteigne son énergie propre qui veut dire sa longueur d'onde. Elle permet la connaissance des différentes liaisons du matériau qui sont principalement composés des éléments silicium, aluminium et d'un cation alcalin qui va induire à des liaisons du forme (Si-O-Si, Si-O-Al, Si-O, Si-O-M, O-Si-O). Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} (2.5 - 25 μm) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

L'analyse s'effectue sur des pastilles de KBr (300 mg de KBr et 5 mg du matériau finement broyé) à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'ondes auxquelles le matériau absorbe les intensités d'absorption, illustré sur la figure II.3.

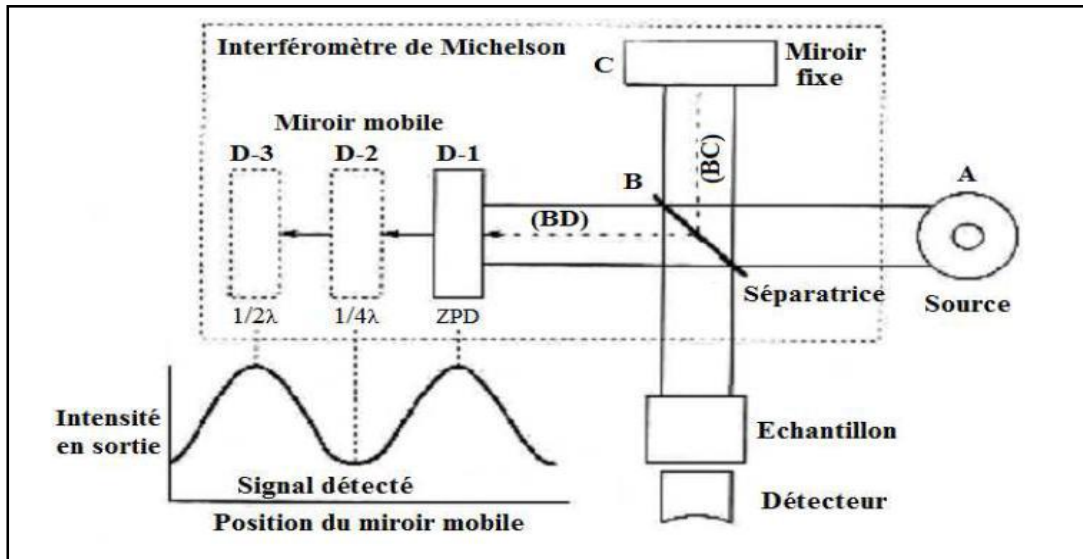


Figure II.3. Schéma d'un diffractomètre expliquant le principe d'analyse par l'infrarouge.

➤ Principe

Le faisceau infrarouge provenant de la source « A » est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente.

Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau se dirige sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et se dirige sur le miroir mobile puis les deux faisceaux se recombinaient, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile.

Le faisceau modulé se réfléchit des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier puis traité avec le logiciel « IR solution ».

II.6. Test de lixiviation

II.6.1. Test de lixiviation sur monolithe

➤ Principe du test

Le test TLM vise à caractériser le comportement de blocs au cours du temps. La mise en contact un bloc avec une solution de lixiviation avec un volume fixé et renouvellement de la solution pour estimer la dynamique du relargage de certains éléments par analyse des éluas obtenus. L'interprétation qualitative des résultats nécessite la mise en place d'un modèle de transfert de matière.

II.6.2. Toxicity Characteristic leaching Procedure TCLP

Le test TCLP est une méthode développée par l'agence de protection de l'environnement dans le but de déterminer le potentiel des pertes spécifiques des produits chimiques dans les déchets et dans les eaux souterraines.

➤ Principe

Le principe des tests de lixiviation est la détermination des phénomènes de fixation des contaminants et de comprendre les mécanismes de leurs relargage. Le test TCLP vise à caractériser le comportement du déchet au cours du temps, mettre en contact le déchet avec la solution de lixiviation de volume fixe. Le principal agent susceptible de véhiculer les éléments toxiques vers l'environnement est l'eau.

CHAPITRE III :
CHYVBUKE III :

COMPARAISONS & DISCUSSIONS
COMPARVITZONAS & DISCOBZTONAS

CHAPITRE III. COMPARAISONS ET DISCUSSIONS

En vue de se prononcer sur l'efficacité du procédé de traitement des déchets ultimes par liants hydrauliques et géopolymères. On a réalisé une comparaison sur l'étude de la stabilisation / Solidification de ce déchet par liants hydrauliques (pâtes de ciment) et par une argile kaolinique sous forme de géopolymères qui est un nouveau procédé de S/S combinant géopolymère et ciment.

Le premier point s'est basé sur des rejets de l'unité Boulonnerie, Coutellerie, Robinetterie et Evier (B.C.R)-Algérie, qui contiennent de fortes teneurs en nickel, plomb et chrome.

III.1. Déchets brut de l'unité BCR

III.1.1. Caractérisation par MEB/EDX

Un échantillon représentatif du déchet brut a été observé sous microscope électronique à balayage, le micrographe obtenu est présenté sur la figure III.1. On remarque sur ce micrographe différentes distributions de particules à la surface de l'échantillon. Cette hétérogénéité est expliquée par la présence de différents métaux. La quantification des éléments par l'EDX montre la présence du nickel en grande proportion suivi du chlore, du fer et du zinc. Ces résultats sont en bon accord avec ceux présentés en littérature [44].

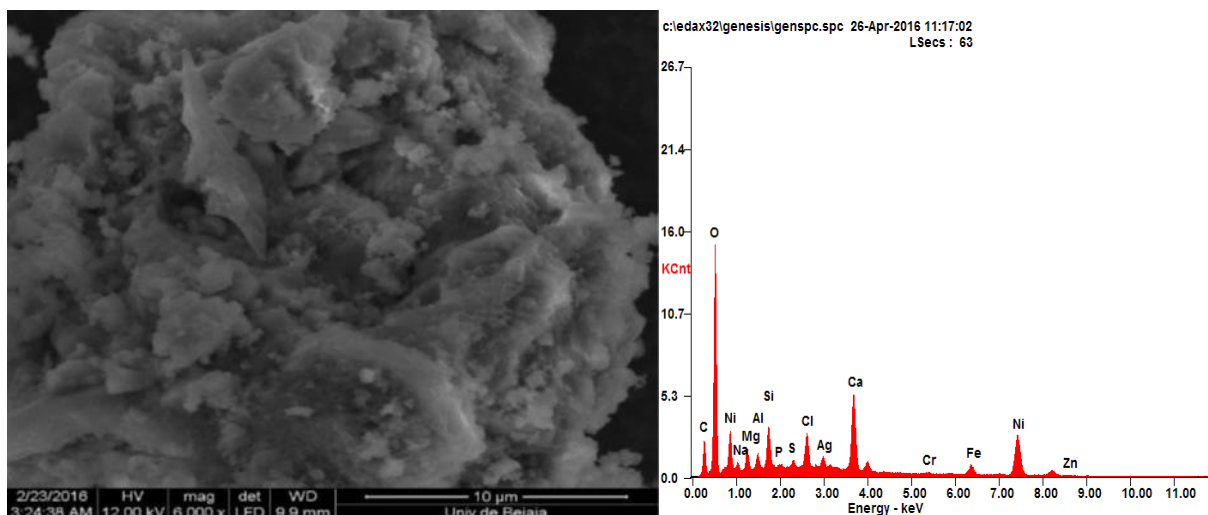


Figure III.1. Micrographie et spectre EDX d'une vue globale du déchet brut.

L'ensemble des résultats obtenus par les deux études confirme la toxicité du déchet et la nécessité de son traitement.

III.2. Etude comparative

III.2.1. Résultats de la DRX

L'ensemble de ces résultats nous confirment la rétention des métaux lourds par les matériaux S/S et donc confirment l'efficacité du procédé de Stabilisation/Solidification pour le traitement du déchet ultime.

Tableau III.1. Comparaison des résultats obtenus par la DRX

S/S du déchet par une argile kaolinique sous forme de géopolymères [45]	S/S du déchet par liants hydrauliques sous forme de matériaux pâtes de ciment [44,45]
<ul style="list-style-type: none"> ✓ La présence des métaux lourds au sein de la structure des nouvelles phases identifiées, ce qui confirme que le matériau a retenu une quantité des métaux lourds contenus dans le déchet durant la réaction de géopolymérisation. ✓ Le plomb a été identifié sous la forme de PbO ✓ Le nickel a été identifié au sein de la structure des aluminates. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ La présence du déchet contenant les métaux lourds dans les nouvelles phases minéralogiques qui se sont formées pendant les réactions d'hydratations. ce qui traduit la rétention des métaux lourds dans les matériaux S/S. ✓ Le plomb a été substitué au calcium dans la portlandite Ca(OH)_2 donnant ainsi Pb(OH)_2. ✓ Le chrome et le nickel ont été identifiés dans les autres phases minéralogiques tels que $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$, $\text{CaO}\cdot\text{NiO}\cdot 4\text{SiO}_2$

III.2.2. Résultats de l'infrarouge

Les résultats illustrés sur le tableau III.2 montrent les groupements fonctionnels contenus dans les matériaux S/S pour le traitement des déchets ultimes.

Tableau III.2. Comparaison des résultats obtenus par l'infrarouge

S/S du déchet par une argile kaolinique sous forme de géopolymères [45]	S/S du déchet par liants hydrauliques sous forme de matériaux pâtes de ciment [44,45]
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Une bande d'élongation Si-O-T (T=Si, Al) à 1025 Cm^{-1} ✓ Des bandes d'élongations et de vibrations attribuées à la liaison O-H vers 3452 et 1622 Cm^{-1} ceci peut être expliqué par une augmentation du nombre de sites d'oxygène ✓ diminution de la bande vers 1000 Cm^{-1}. Ces changements sont dus à la présence des métaux lourds dans le déchet qui perturbe la réaction de géopolymérisation. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Des bandes correspondantes à la vibration de la liaison Si-O vers 3437 Cm^{-1}, 791 Cm^{-1} et 449 Cm^{-1} Cette liaison peut être attribuée au quartz présent dans les C.S.H. ✓ Des bandes correspondantes à la liaison O-H de la portlandite vers 3640 Cm^{-1}. ✓ Des bandes identifiées sont intenses et larges et cela peut masquer la présence des liaisons de type métal-oxygène (M-O).

III.2.3. Résultats des résistances mécaniques

Les résultats illustrés dans le **tableau III.3** montrent que les métaux lourds contenus dans les matériaux S/S à base de pâtes de ciment influent sur les résistances mécaniques puisque ils influent sur les réactions d'hydratation

On remarque que la pâte de ciment formulée avec un rapport E/C=0.4, par ajout de 25% en déchet, et la pâte de ciment formulée avec un rapport E/C= 0.6, par ajout de 20% en déchet, enregistrent les meilleures résistances mécaniques à la compression et qui sont de l'ordre de 28.85MPa et 31.89MPa respectivement.

III.2.4. Résultats du test TCLP

Le tableau III.3 montre une comparaison entre les résultats obtenus après S/S du déchet BCR par deux différents matériaux pâtes de ciment et géopolymère.

Tableau III.3. Comparaison des résultats du test TCLP obtenus

S/S du déchet par une argile kaolinique sous forme de géopolymères [45]	S/S du déchet par liants hydrauliques sous forme de matériaux pâtes de ciment [44,45]
<p>✓ La quantité des métaux alcalins relargués augmente avec l'augmentation de la quantité du déchet incorporé.</p> <p>✓ Le matériau S/S contenant 10% en déchet dans sa composition a retenu une grande quantité de métaux lourds par rapport aux autres matériaux et ce du fait que les concentrations relarguées par ce dernier sont les plus faibles pour le plomb, le nickel et le chrome.</p>	<p>✓ Les taux de rétention des métaux sont de l'ordre de 97.73%, 86.35% et de 99.08% pour le Pb²⁺, Ni²⁺ et le Cr³⁺ pour E/C= 0,4.</p> <p>✓ Les deux formulations assurent l'immobilisation des métaux lourds contenus dans le déchet sous une lixiviation dynamique, sauf que les métaux pâtes à ciment S/S formulé avec un rapport E/C= 0.4 et contenant 30% en déchet retient mieux les métaux lourds que le matériau ayant un rapport E/C=0.6 et contenant 20% en déchet et cela pour les deux milieux.</p>

III.2.5. Résultats de l'analyse DRX des matériaux S/S après test de lixiviation

Les résultats présentés dans le tableau III.4 montre une comparaison entre les résultats obtenus par DRX des matériaux S/S après test de lixiviation.

Tableau III.4. Comparaison des résultats de la DRX après lixiviation

S/S du déchet par une argile kaolinique sous forme de géopolymères [45]	S/S du déchet par liants hydrauliques sous forme de matériaux pâtes de ciment [44,45]
<p>✓ Les diffractogramme obtenus par DRX présentent presque les mêmes pics que l'échantillon du départ (avant lixiviation) avec diminution de l'intensité de quelques pics qui peut être attribuée à la dissolution de quelques phases minéralogiques sous l'effet de la solution de lixiviation TCLP.</p>	<p>✓ Les diffractogramme obtenus par DRX montrent la formation de nouvelles phases contenant les métaux lourds présents dans le déchet. Les phases identifiées sont les suivantes ; (1): Ettringite; (2): $\text{Ca}(\text{OH})_2$; (3): CaClOH; (4): $\text{Ca}_2\text{Pb}_3\text{SiO}_7$; (5): Pb_2O_3; (6): $\text{CaCrO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$; (7): $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$; (8): CaNi_4O_8; (9): $\text{Pb}(\text{OH})_2$; (10): $\text{Ca}_3\text{PbSiO}_6$; (11): $\text{Ca}_4\text{Ni}_3\text{C}_5$; (12): Pb_3CrO_6; (13): $\text{Ca}_2\text{Cl}_2\text{O}_3\text{Si}_3$.</p>

➤ Discussions des résultats obtenus

Comme les résultats des expériences montrent des caractérisations proches en termes de confinement des métaux lourds sauf que le procédé S/S du déchet par une argile kaolinique sous forme de géopolymères génère moins de dioxyde de carbone dans l'environnement selon les études bibliographiques étudiés [44].

Les analyses obtenues lors du traitement thermique du ciment ont montré la nécessité une température de 1500°C alors que le kaolin pour le calciner en métakaolin voisine les 600°C d'où moins de perte thermique et gain économique c'est important.

Le S/S du géopolymère à base kaolinique à 10% en déchet retient une grande quantité des métaux lourds quant à ceux du ciment 30% en déchet pour opter au même résultat du confinement des métaux lourds cette double encapsulation permet donc une bonne rétention du déchet au sein de la matrice cimentaire.

Références bibliographiques

Introduction générale

- [1] Najet ESSAIDI, Formulation de liant aluminosilicaté de type géopolymère à base de différentes argiles Tunisiennes, UNIVERSITE DE LIMOGES, p3,2013.
- [2] J. A. Neyroud, Formation de produits zéolitiques à partir de l'argile kaolinitique. Thèse de l'université de l'école Polytechnique Fédérale, Zurich, 1972.
- [3] Dr .KARIM MOUSSACEB , optimisation du système de gestion de l'homogénéisation du cru et du processus technologique de fabrication du ciment dans le système carrière usine de fabrication, application aux cimenteries Algériennes, laboratoire de technologie des matériaux et de génie des procédés Thèse Doctorat, université de Bejaia 2007.
- [4] BELEBCHOUCHE Cherif, Etude expérimentale du comportement des matériaux cimentaires exposés à des environnements chimiquement agressifs et modélisation de la lixiviation, thèse doctorat,199, p121, 2014-2015.
- [5] CHAABANE Loubna, Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les matrices cimentaires, thèse doctorat, 178, p93-112, 2018-2019.

Références bibliographiques

- [1] Méhu J, Perrodin Y. Etude comparative et critique des normes et procédures retenues au plan international pour évaluer le potentiel polluant de déchets solidifiés., Villeurbanne (Fr) 1991. 128p, 2005
- [2] Méhu J, Bazin C, Grelier-Volatière L: Classification réglementaire et éco compatibilité des déchets. Les techniques de l'ingénieur, Doc. G 2 030, 2004.
- [3] Gwenaëlle Brons-Laot thèse de doctorat en sciences et technique de l'ingénieur, institut national des sciences appliquées de Lyon 2002.
- [4] Journal officiel de la république algérienne n° 27 : arabie el aoul 1426 13 avril 2005.
- [5] Dahir n° 1-06-153 du 30 chaoual 1427 portant promulgation de la loi n° 28-00 relative à la gestion des déchets et à leur élimination. (B.O. n° 5480 du 7 décembre 2006).
- [6] Fantozzi-Merk Catherine Thèse en sciences et Technique du déchet, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003.
- [7] BENNAMA TAHAR, Les bases de traitements des déchets, master Génie des procédés et environnement, 2016
- [8] CLIP, étude prospective du potentiel de déchets mobilisables à des fins énergétiques en France à l'horizon, les cahiers du club d'ingénierie prospective Energie et environnement, 2020.
- [9] Rebouh Samia, impact de la pollution de l'air provoquée par la cimenterie, 75, 10, 2013.
- [10] ROBERT LEYGONIE, les métaux lourds dans l'air: Sources, émission, mercure, p 64, 2004
- [11] SAMIR BEN AMMAR , thèse de doctorat, Les enjeux de la caractérisation des déchets ménagers pour le choix de traitement adaptés dans les pays en développement résultats de la caractérisation dans le grand tunis mise au point d'une méthode adaptée, 2006.
- [12] Fantozzi-Merk Catherine Thèse en sciences et Technique du déchet, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003.
- [13] GRIDI-BENNADJI. F « Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblages muscovite – kaolinite ». Thèse de doctorat, Université de Limoge. Département Matériaux Céramiques et Traitements de Surface, 2007.
- [14] HILMI M.A « Métallurgie », Ed. Angelot, Egypte, P100-300, 1977.
- [15] MICHOT. A « Caractéristiques thermo physiques de matériaux à base d'argile : évolution avec des traitements thermiques jusqu'à 1400°C ». Thèse de Doctorat. (GEMH). ENSCI Limoges, 2008.

- [16] DETEUF.C Séminaire Géopolymères Market Manager AGS-IMERYYS 17270 CLERAC Nîmes, 2012.
- [17] Manoharan.C, Suthrsan.P, DhanapandianS. Venkatachalapathy.R, Spectroscopic and thermal analysis of redclay for industrial applications fromTamilnadu. Indian Journal of Molecular Structure, vol. 1027, p. 99-103,2012.
- [18] Brindley G.W, Nakahira.W, The kaolinite-mullite reactionseries: I Survey of out standing problems. II Metakaolin. III The high temperature phase. Journal of American Ceramic Society, vol. 42, p.311-324,1959.
- [19] Brindley G.W, Sharp, J. Patterson.H, A. Narahari, Kinetics and mechanism of Dehydroxylation processes. American Mineralogy, vol. 52, p. 201-211,1967.
- [20] Horvath.I, Kranz.G, thermoanalyticalstudy of hightemperaturedehydration ofkaolinites withvarious structural arrangements. Silikaty, vol. 24, p. 149-156,1980.
- [21] Balek.V, Murat.M, The emanation thermal analysis of kaolinite claysminerals. Thermochemica Acta, vol. 282, p. 385-397,1996
- [22] Mc Conville CJ, W.E. Lee, Microstructural development on firing illite and smectite clayscompared with that in kaolinite. Journal of the American Ceramic Society, vol. 88, p. 267-2276,2005.
- [23] Millot.G , Géologie des argiles, Altérations, sédimentologie, géochimie, édition Masson et Cie, p. 13-44, 1964.
- [24] Grim.E, BradleyF.W, Investigation of the effect of heat on the clayminerals illite and montmorillonite. Journal of the American Ceramic Society, vol. 23, p. 242-248, 1940.
- [25] Van Deventer J.S.J.,Provis J.L., Duxson P., Lukey G.C. Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganicwaste to usefulproducts. Journal of HazardousMaterials 139, 506-513,2007.
- [26] Mackenzie K.J.D, Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymeric of alumina and silica: Sodium polysialate polymers. International Journal of Inorganic Materials, 309-317, 2005.
- [27] Barbosa VFF, Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. International Journal of InorganicMaterials2, 309-17,2000.
- [28] Rahier H., Simon W., Mele V. B., Biesemans M. Low-temperature synthesized aluminosilicate glass: Part III Infuence of the composition of the silicate solution on production, structure and properties. Journal of Materials Science 32, 2237-2247,1997.
- [29] Davidovits J,Geopolymers. Journal of thermal analysis, 37, 1633-56,1991.

- [30] Weng.L, Sagoe-Crentsil.K , Dissolution processes, hydrolysis and condensation reaction during geopolymer synthesis: Part I - Low Si/Al ratio systems. *Journal of Materials Science*, vol. 42, p. 2997-3006; 2007.
- [31] Glukhovskiy V.D , Soil silicates, Gosstroyizdat USSR, Kiev, p.154,1959.
- [32] Xu.H, J.S.J. Van Deventer, The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. *International Journal of Mineral Processing*, vol. 59, p. 247-266, 2000.
- [33] Yao.X, Zhang.Z, Zhua.H, Chena.Y, Geopolymerization process of alkali–metakaolinite characterized by isothermal calorimetry. *Thermochimica Acta*, vol. 943, p. 49-54,2009.
- [34] van Deventer, J.S.J., et al., Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products. *Journal of Hazardous Materials*, 139(3): p. 506-513,2007.
- [35] Duxson P, Provis JL, Lukey GC, Mallicoate SW, Kriven WM, Van Deventer JSJ Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and Mechanical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 269, 47-58, 2005.
- [36] H. Rahier, B. Van Mele, J. Wastiels, Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses.2. Rheological transformations during low-temperature cure and high-temperature properties of a model compound. *Journal of Materials Science*, b.vol. 31, p. 80-85,1996.
- [37] Murat, J. Ambroise, J. Pera, Investigation on synthetic binders obtained by middle Temperature thermal dissociation of clay minerals. In: 87th Annual meeting of the American ceramic society, Cincinnati, Ohio; May 5–9, 1985.
- [38] Golden D.C. Dixon J.B., Silicate and phosphate influence on kaolin- ironoxide interactions soil. *Journal of American chemical Society*, vol. 49, p. 1568-1576b, 1985.
- [39] Prud'homme.E Michaud.P, Joussein.E, Rossignol.S Influence of raw materials and potassium and silicon concentrations of the formation of zeolite phase in a geopolymer network during thermal treatment. *Journal of Non –Crystalline Solids*, vol. 358, p. 1908-1916, 2012.
- [40] CHAABANE Loubna, « Méthodologie d'évaluation environnementale des déchets ultimes stabilisés/solidifiés par des liants hydrauliques ». Mémoire de magister. Université de Bejaia. 2014.
- [41] HASNAOUI Rabah, « Analyses physiques et chimiques des sols par spectrophotométrie d'absorption atomique ». Mémoire de magister. Services Scientifiques CentralL de l'O.R.S.T.O.M. Bondy – France. 1982.
- [42] Wirth E, Guitteny F, Mathonat C Thermogravimétrie. Les techniques de l'ingénieur Doc. P 1260, 2014.

- [43] Martin JL et George.A « Traité des matériaux- caractérisation expérimentale des matériaux II ». Presses polytechniques et université de Romandes. 2000.
- [44] BELEBCHOUCHE Cherif, Etude expérimentale du comportement des matériaux cimentaires exposés à des environnements chimiquement agressifs et modélisation de la lixiviation, thèse doctorat,199, 2014-2015, p121
- [45] CHAABANE Loubna, Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les matrices cimentaires, thèse doctorat, 178, 2018-2019, p93-112.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette étude est de proposer une formulation adéquate pour le piégeage des métaux lourds dans les matrices à ciment/géopolymères. .

➤ Le kaolin montre un comportement similaire vis à vis du traitement thermique qui induit essentiellement la disparition de la phase kaolinitique au profit de la formation du métakaolin qui est la phase la plus réactive de la série des transformations thermiques de la kaolinite.

➤ La présence des minéraux secondaires, tels que le quartz, feldspaths, micas et..., jouent un rôle important dans les propriétés mécaniques des géopolymères En outre, en ajoutant les particules de sable signifie également ajouter des particules solides à la matrice de géopolymère, qui agissent comme des renforts.

➤ Les résultats obtenus montrent que la réactivité du métakaolin et la solution alcaline a des effets cruciaux sur la formation de géopolymère et les propriétés finales des matériaux.

➤ Selon les résultats obtenus de l'expérience à base des liants hydrauliques (pâte à ciment) on constate que les matériaux stockés pour une même durée, possèdent des résistances mécaniques différentes car ces dernières sont influencées par la présence du déchet.

➤ Les résultats obtenus par l'application de ce procédé montrent que le déchet incorporé dans les matrices cimentaires est stabilisé/solidifié avec efficacité.

➤ Il a été montré que les géopolymères à base du métakaolin pouvaient être considérés comme des fluides Newtoniens. En ce sens qu'on vise l'améliorer en diminuant le seuil des liants cimentaires qui ne sont pas de grandes utilités car les matériaux cimentaires présentent un potentiel environnemental intéressant.

PERSPECTIVES

Les principales perspectives qui apparaissent à l'issue de ce mémoire sont :

- Réalisation d'une caractérisation complémentaire aux déchets industriels ultimes pourrait permettre de mieux comprendre les raisons que le choix d'un géopolymère à base d'argiles calcinée est meilleur que celui du ciment ;
- Suivre du comportement des déchets à la lixiviation à long terme des enrobés modifiés ;
- L'ajout d'un autre additif aux matériaux S/S comme l'oxyde de fer, les géopolymères améliorent leurs caractéristiques ;
- Afin de compléter l'évaluation environnementale, il serait intéressant de modéliser les essais de lixiviation par la discipline de la rhéologie.

Résumé

Ce travail est basé sur la formulation d'un liant hydraulique de type géopolymère à partir du ciment et du métakaolin.

Afin de comprendre les mécanismes de formation à l'origine de la consolidation des matériaux.

La première étape concerne à la présentation des déchets industriels puis la caractérisation des géopolymères; car cette formulation sert à découvrir le comportement de déchets ultimes pour pouvoir déclasser les déchets dangereux. La caractérisation des matières argileuses par différentes méthodes d'analyses ainsi que leur comportement vis-à-vis de l'environnement.

La faisabilité des matériaux consolidés a été étudiée, dans un second temps, afin de mettre en exergue le rôle des minéraux associés et le taux d'amorphisation sur les propriétés des produits obtenus.

L'élaboration d'un matériau modèle à base du kaolin calciné et l'oxyde de fer a permis d'appréhender le rôle des minéraux associés (oxyde de fer) sur les réactions de polycondensation.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser les matériaux au cours de leur formation à savoir spectroscopie infrarouge et diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage. Leurs propriétés mécaniques ont été testées par des résistances mécaniques.

Mots clés : liant hydraulique, argile, ciment, déchets industriels, déchet ultime, traitement thermique, oxyde de fer, réaction de polycondensation, spectroscopie infrarouge, microscopie électronique à balayage, environnement.