



Mémoire de Master

Présenté par :

- M^{lle} Benaïssa Meriem
- M^{lle} Meddour Rahma

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : analyses chimiques

Thème :

Caractérisation et traitement par
Stabilisation/Solidification au liant hydraulique
d'un résidu pétrolier

Soutenu le : 29/06/2016

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
BOUKERUOI A. Hamid	Chimie	Président
ZIDANE Yousef	Chimie	Examineur
MOUSSACEB Karim	Téchnologie	Encadreur
BELLACHE Dihia	Genie des procédés	Co-Promotrice

2015-2016

Remerciement

Louange à ALLAH qui nous a donné la volonté, la force et la patience d'achever ce modeste travail de recherche.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements et notre profonde gratitude à monsieur MOUSSACEB KARIM, de nous avoir encadré dans notre mémoire de fin d'étude.

Nous remercions également Mlle BELLACHE DIHIA notre Co-promotrice pour tous ses efforts son aide et ses conseils.

Nous tenons également à remercier tous le personnel du laboratoire de chimie de la faculté des sciences exacte.

Nous tenons à remercier les membres de jury d'avoir accepté de jugé notre travail.

Finalement, nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chères,

A la mémoire de mon père.

A ma chère mère qui n'a pas cessé de m'entourer de son affection et son amour tout au long de mes études et fournir le nécessaire pour que je puisse arriver à ce que je suis aujourd'hui.

A la mémoire de ma grande mère

A ma sœurs ASSIA, son époux A. HAMID et leurs enfants : ADAM, A HADI, IDRIS et SAAD

A mes chers frères : MOHAMED et ABDELJALIL

A mon oncle NACER, sa femme SOUAD et leurs enfants : BADIS et LINA

Mon binôme MEDDOUR RAHMA

Tous mes amis sans exception.

A tous les membres de ma famille.

A tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

BENAISSA MERIEM

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

Mes très chers parents, que nulle dédicace ne puisse exprimer mes sincères sentiments, pour leurs patiences illimitées, leur encouragement continu, leur aide, en témoignage de mon profond amour et respect pour leurs grands sacrifices.

Mes chers frères et sœurs pour leur grand amour et leur soutien qu'ils trouvent ici l'expression de ma haute gratitude.

Mon binôme BENAÏSSA MERIEM

*Mes chers amis qui sans leur encouragement ce travail n'aura jamais vu le jour.
Et à toute ma famille et à tous ceux que j'aime.*

MEDDOUR RAHMA

LISTE DES AREVIATIONS

AFNOR : Assiciation Française de Normalisation ;

CDS : Centre De Stockage ;

CET : Centre d'Enfouicement Technique ;

CPA : Ciment Portland Artificiel ;

CPJ : Ciment Portland aux ajoux ;

DIS : Déchets Industriels Spéciaux ;

DN1 : Dépôt Nord n°1 ;

DRX : Diffraction des Rayon X ;

EP : Eau de Pore ;

FMM : Fraction Maximal Mobilisable ;

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques ;

IpH : Influence du pH ;

IRTF : Infra-Rouge à Transformer de Fourier ;

L/S : Rapport de Liquide / Solide ;

OMS : Organisation Mondiale de la Santé ;

pH : Potentiel d'Hydrogène ;

SAA : Spectroscopie d'Absorption Atomique ;

TCLP: Toxicity Characteristic Leaching Procedure;

TLM : Test de lixiviation sur Monolithe ;

S/S : Stabiliser/Solidifié.

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE II

Figure II.1. Schéma d'un spectromètre de diffraction des rayons X pour les échantillons.....	23
Figure II.2. Spectroscopie infrarouge.....	24
Figure II.3. Extracteur soxhlet.....	26

CHAPITRE III

Figure III.1. Diffractogramme DRX pour le déchet DN1.....	36
Figure III.2. Spectres IR du déchet (DN1) entre 400 et 4000 cm^{-1}	37
Figure III.3. Résistance à la flexion en fonction du pourcentage de déchet à 7 et à 28 jours.....	39
Figure III.4. Résistance à la compression en fonction du pourcentage de déchet à 7 et à 28 jours.....	39
Figure III.5. Diffractogramme DRX pour la formulation témoin.....	40
Figure III.6. Diffractogramme DRX pour la formulation F _{5%DN1}	41
Figure III.7. Diffractogramme DRX pour l'échantillon F _{DN1 7.5%}	42
Figure III.8. Diffractogramme DRX pour l'échantillon F _{10%DN1}	43
Figure III.9. Spectre IR pour l'échantillon témoin à 28 jours.....	44
Figure III.10. Superposition de spectre infrarouge du matériau à 28 jours.....	46
Figure III.11. Evolution du pH en fonction du temps de contact.....	49
Figure III.12. Evolution de la conductivité en fonction du temps de contact.....	49
Figure III.13. Evolution de la concentration de zinc en fonction du temps de contact dans le milieu neutre et sulfaté.....	50
Figure III.14. Evolution de concentration de fer en fonction du temps de contact dans le milieu neutre et sulfaté.....	50
Figure III.15. Evolution de concentration de plomb en fonction du temps de contact dans le milieu neutre et sulfaté.....	51
Figure III.16. Evolution de concentration de chlore en fonction du temps de contact dans le milieu neutre et sulfaté.....	51
Figure III.17. Evolution de concentration de sodium en fonction du temps de contact dans le milieu neutre et sulfaté.....	52
Figure III.18. Evolution de concentration de potassium en fonction du temps de contact dans le milieu neutre et sulfaté.....	52

Figure III.19. Evolution de concentration de calcium en fonction du temps de contact dans le milieu neutre et sulfaté.....53

Figure III.20. Evolution de concentration de phosphate en fonction du temps de contact dans le milieu neutre et sulfaté.....53

Figure III.21. Evolution de concentration de sulfate en fonction du temps de contact dans le milieu neutre et sulfaté.....54

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I.1. Liste des DIS ultimes à Stabiliser/Solidifier.....	4
Tableau I.2. Rapport entre le flux lié à l'activité humaine et le flux naturel.....	7
Tableau I.3. Flux des métaux lourds dans l'environnement.....	7
Tableau I.4. Quelques impacts des métaux lourds sur la santé humaine.....	9
Tableau I.5. Critères d'admissibilité des déchets au centre de stockage.....	11
Tableau I.6. Proportion et rôle des constituants du ciment portland.....	15
Tableau I.7. Liste des principaux hydrates formés lors de l'hydratation du ciment.....	16
Tableau I.8. Comportement de As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb et Zn dans les matrices cimentaires.	19

CHAPITRE II

Tableau II.1. Formulation des matériaux à étudier.....	30
Tableau II.2. Présentations des quantités de matériaux nécessaires pour l'élaboration des tests EP et FMM.....	33

CHAPITRE III

Tableau III.1. Teneur en eau, en huile et solide de la boue pétrolière.....	35
Tableau III.2. Phases identifiant pour la boue (DN1).....	36
Tableau III.3. Groupements fonctionnels associés à chaque vibration de l'IRTF.....	37
Tableau III.4. Concentrations de Pb^{2+} , Fe^{2+} et Zn^{2+} dans la boue (DN1).....	37
Tableau III.5. présente le taux d'humidité pour les différentes formulations.....	38
Tableau III.6. Les phases identifiant pour la formulation témoin.....	39
Tableau III.7. Les phases identifiant pour la formulation $F_{5\%DN1}$	40
Tableau III.8. Les phases identifiant pour l'échantillon $F_{7.5\%DN1}$	41

Tableau III.9. Les phases identifiées pour l'échantillon F _{10%DN1}	42
Tableau III.10. Les bandes identifiées par IR du formulation sans déchet.....	43
Tableau III.11. Les bandes identifiées pour les trois formulations avec déchets.....	44
Tableau.III.12. Résultats d'analyses chimique de test TCLP.....	45
Tableau III.13. les concentrations des métaux lourds après S/S.....	46
Tableau III.14. Résultats d'analyses chimique de test IpH.....	46
Tableau III.15. Evolution du pH, la conductivité et les concentrations des espèces chimiques en fonction de L/S.....	47

SOMMAIRE

LISTE DES ABREVIATIONS	
LISTE DES FIGURES	
LISTE DES TABLEAUX	
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I. RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. GENERALITE SUR LES DECHETS.....	3
I.1.1. Définition du déchet.....	3
I.1.2. Déchets ultimes.....	3
I.1.3. Risques et impacts	4
I.2. HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP).....	4
I.2.1. Définition des HAP.....	4
I.2.2. Origines des HAP.....	5
I.2.3. Propriétés physico-chimiques.....	5
I.2.4. Toxicité des HAP.....	5
I.2.5. Pollution des sols par les HAP.....	6
I.2.6. Effets des HAP sur la santé.....	6
I.3. METAUX LOURDS.....	6
I.3.1. Définition des métaux lourds.....	6
I.3.2. Origine des métaux lourds.....	7
I.3.2.1. Origine naturelle.....	7
I.3.2.2. Origine anthropique.....	7
I.3.3. Toxicité des métaux lourds.....	8
I.3.4. Effets des métaux lourds sur l'environnement et sur l'homme.....	8
I.3.4.1. Effets sur l'environnement.....	8
I.3.4.1. Effets sur l'homme.....	9
I.4. PROCEDE DE STABILISATION/SOLIDIFICATION DES DECHETS.....	9
I.4.1. Caractérisation des déchets Stabilisés/Solidifiés.....	9
I.5. CENTRE DE STOCKAGE.....	9
I.5.1. Critères d'admissibilité des déchets en centre de stockage.....	10
I.6. TRAITEMENT PAR STABILISATION/SOLIDIFICATION.....	11
I.6.1. Définition de la Stabilisation/Solidification.....	11
I.6.1.1. La stabilisation.....	11

I.6.1.2.La Solidification.....	11
I.6.2. Objectif de stabilisation/solidification.....	11
I.6.3. Différentes techniques.....	12
I.6.4. Stabilisation/solidification à base de liants hydrauliques.....	12
I.6.4.1. Généralité sur les liants hydrauliques.....	12
I.6.4.2. Principaux constituants du ciment.....	12
I.6.4.3. Fabrication du ciment.....	13
I.6.4.3.1. L'extraction.....	13
I.6.4.3.2. Le concassage.....	13
I.6.4.3.3. Préparation de la matière première.....	13
I.6.4.3.4.La cuisson du Cru.....	13
I.6.4.3.5. Broyage.....	14
I.6.4.4. Les type du ciment.....	14
I.6.4.5. Hydratation du ciment portland.....	15
I.7.COMPORTEMENT DES METAUX LOURDS DANS LES MATRICES CIMENTAIRES.....	16
I.7.1. Cas de plomb.....	17
I.7.2. Cas du zinc.....	18
I.7.3. Cas de Chrome.....	18
I.7.4. Cas du cadmium.....	18
I.7.5. Cas du l'arsenic.....	18
I.8. COMPORTEMENT A LA LIXIVIATION.....	20
I.8.1. Test de lixiviation.....	20
I.8.2. Objet des tests de lixiviation.....	20
I.9. EVALUATION DE L'INFLUENCE DES PARAMETRES SUR LE COMPORTEMENT A LA LIXIVIATION DES METAUX.....	21
I.9.1. Facteur physiques.....	21
I.9.2.Facteur chimiques.....	21
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES	
II.1. ECHANTILLONNAGE.....	22
II.2. CARACTERISATION DES BOUES.....	22
II.2.1. Analyse par DRX.....	22
II.2.2. Analyse spectrophotométrie infrarouge.....	23

II.2.3. Détermination de la teneur en eau, huile et solide: méthode gravimétrique.....	24
II.2.3.1. Teneur en eau.....	24
II.2.3.2. Teneur en huile.....	25
II.2.3.3. Teneur en solide.....	25
II.2.4. Composition chimique des boues.....	25
II.2.4.1. Extraction soxhlet.....	25
II.2.4.2. Test de lixiviation TCLP.....	26
II.2.4.2.1. Spectrométrie d’Absorption Atomique à flamme (SAA).....	27
II.2.4.2.2. Spectrophotométrie UV-Visible.....	28
II.2.4.2.3. Dosage du chlore - Méthode de Mohr.....	28
II.2.4.2.4. Dosage du calcium - Méthode titrimétrique.....	29
II.3. STABILISATION / SOLIDIFICATION PAR LIANT HYDRAULIQUE.....	30
II.3.1. Formulation.....	30
II.3.2. Résistance à la traction et à la flexion.....	31
II.3.2.1. Essai de traction par flexion.....	31
II.3.2.2. Essai de compression.....	31
II.3.3. Tests de lixiviation sur matériaux S/S.....	31
II.3.3.1. Test de TCLP.....	31
II.3.3.2. Test de l’influence du pH sur la solubilisation des polluants (IPH)	31
II.3.3.3. Test de l'eau de pore (EP) et de la fraction maximale mobilisable (FMM)	32
II.3.3.4. Tests de lixiviation sur monolithe (TLM)	33
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	
III.1. CARACTERISATION DE LA BOUE PETROLIERE.....	35
III.1.1. Teneur en eau, huile et solide.....	35
III.1.2. Diffractomètre aux rayons X (DRX)	35
III.1.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	36
III.1.4. Test de lixiviation TCLP.....	37
III.2. CARACTERISATION DES MATERIAUX STABILISE/SOLIDIFIE.....	37
III.2.1. Paramètres physiques.....	37
III.2.1.1. Taux d'humidité.....	38
III.2.2. Essais mécaniques.....	38
III.2.2.1. Résistance mécanique.....	38
III.2.3. Caractérisation des matériaux par des rayons X (DRX).....	39

III.2.3.1. Matériau sans déchet.....	39
III.2.3.2. Matériaux avec déchet.....	40
III.2.4. Caractérisation des matériaux par spectrophotométrie d'infra-rouge.....	42
III.2.4.1. Matériau sans déchet.....	42
III.2.4.2. Matériaux avec déchet.....	43
III.3. COMPORTEMENT DES MATERIAUX A LA LIXIVIATION.....	45
III.3.1. Caractérisation par le test TCLP.....	45
III.3.2 Test influence du pH (IPH).....	46
III 3.3. Test de l'eau des pores (EP) et fraction maximal mobilisable (FMM).....	47
III 3.4. Test de lixiviation sur monolithe (TLM).....	48
III.3.4.1. Paramètres physiques.....	48
III.3.4.2. Paramètres chimique.....	49
CONCLUSION.....	55
REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE	
ANNEXES	

INTRODUCTION GENERALE

La protection de l'environnement occupe une place importante dans les préoccupations prioritaires nationales et internationales. La santé humaine et la qualité des milieux naturels sont menacées par la quantité croissante des déchets solides générés. Cette dernière est devenue une question de plus en plus préoccupante dans le monde que les populations urbaines continuent d'augmenter et les habitudes de consommation changent [1].

L'évolution réglementaire concernant le stockage des déchets ultimes a entraîné le développement des procédés de stabilisation. Parmi eux, la Stabilisation/Solidification par liants hydrauliques est une filière déjà largement industrialisée à cause de ses avantages technico-économiques [2] et son faible coût justifie qu'il soit actuellement le plus utilisé parmi les différents procédés de Stabilisation existants (fixation physique, chimique, solidification et vitrification) et le plus utilisé dans le monde pour le traitement des déchets ultimes [3].

Les objectifs de la stabilisation étant de réduire les contacts déchet- environnement d'une part, et d'améliorer la rétention physico-chimique des polluants afin de limiter leur rejet dans l'environnement d'autre part, il est nécessaire de tester la qualité des produits obtenus par ces procédés [2].

La technique de traitement par Stabilisation/Solidification par les liants hydrauliques est la plus prometteuse, elle est employée pour diminuer la surface à travers laquelle se font les transferts ou les pertes de polluants et de limiter la solubilité et/ou la mobilité des polluants.

L'objectif de notre travail est d'étudier la caractérisation des propriétés physico-chimique du déchet ultime ainsi que l'impact de Stabilisation/Solidification des rejets pétroliers (boue) de terminale marin de Bejaia par une pâte à ciment sur la cinétique de relargage des métaux lourds présent en trace dans notre déchet.

La cinétique de relargage des métaux lourds présent en trace dans le déchet Stabiliser/Solidifier par une pâte à ciment, pour atteindre cette objectif une méthodologie de travail a été suivie, elle comporte essentiellement trois parties à savoir :

Dans le premier chapitre nous présenterons une revue bibliographique sur la méthodologie d'évaluation environnementale des résidus pétroliers Stabilisés/Solidifiés à base de liant hydraulique.

Dans le deuxième chapitre nous présenterons l'ensemble des protocoles expérimentaux et méthodologie suivie dans la caractérisation des matériaux (Stabilisés/Solidifiés ou non) à savoir : méthode d'analyse physico-chimique de comportement des déchets S/S.

Le troisième chapitre sera consacré à l'exposition discussions des résultats obtenus par des différentes techniques utilisées. Enfin, en termine par une conclusion générale.

CHAPITRE I

RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. GENERALITE SUR LES DECHETS

I.1.1. Définition du déchet

Tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement ,tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon [4].

I.1.2. Les déchets ultimes

Sont des déchets qui ne sont plus susceptible d'être traités dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux [4].

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. Pour être au 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 les critères d'admission. En dessous des performances requises, 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 [3].

Le tableau I.1 présente les deux catégories (A et B) de Déchets Industriels Spéciaux (DIS) ultimes à Stabiliser/Solidifier respectivement depuis le 30 mars 1995 et 1998.

Tableau I.1. Liste des DIS ultimes à Stabiliser/Solidifier [5]

Déchets de la catégorie A (30/03/1995)	<ul style="list-style-type: none"> -Résidus de l'incinération (cendres, déchets de l'épuration des fumées...etc); -Résidus de la métallurgie (poussières, scories et crasse de seconde fusion, boues d'usinage); -Résidus de forage (suite à l'utilisation de fluides de forage à base hydrocarbures); - Déchets minéraux de traitement chimique (tels que les oxydes et les sels métalliques, les sels minéraux, les catalyseurs usés).
Déchets de la catégorie B (30/03/1998)	<ul style="list-style-type: none"> -Résidus de traitements d'effluents industriels, d'eaux industrielles de déchets ou de sols pollués (boues et résidus d'épuration d'effluents, résidus de traitement de sols pollués, résines échangeuses d'ions); -Résidus de l'incinération (mâchefers); -Résidus de peinture; -Résidus de la métallurgie (scories, crasse, sable de fonderie); -Résidus d'amiante; -Réfractaires et autres matériaux minéraux usés; -Résidus de recyclage d'accumulateurs des batteries.

I.1.3. Risques et impacts

Les centres de stockage de déchets sont des sources potentielles d'émissions d'effluents gazeux ou liquides, de qualité et quantités très diverses, selon les catégories de stockage, les conditions climatiques et les dimensions et modes d'exploitation.

Pour évaluer les impacts potentiels, il faut bien évidemment considérer en définitive les expositions et non pas seulement les émissions brutes ou nettes après traitement. A cette fin, il est nécessaire de quantifier en flux les différentes sources d'émission qui, après transfert dans les divers milieux, produiront les doses susceptibles d'engendrer des effets significatifs en termes d'impacts [6].

I.2. HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP)

I.2.1. Définition des HAP

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont des composés à base de carbone et d'hydrogène qui possèdent au moins deux cycles benzéniques condensés. Ils se présentent sous forme de mélanges plus ou moins complexes incluant des dérivés de HAP tels que les nitro-HAP, les composés oxygénés et les composés hétérocyclique [7].

I.2.2. Origine des HAP

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont des contaminants organiques persistants dans l'environnement [8] et sont générés pendant la pyrolyse ou la combustion incomplète de matières organiques. Ces procédés comprennent l'incinération des

déchets agricoles, la combustion du bois, du charbon ou des ordures ménagères, mais également le fonctionnement des moteurs à essence ou des moteurs diesels [7]. Ils peuvent être aussi trouvés dans certaines centrales électriques et de même de fond de la part des boues de station d'épuration [9].

I.2.3. Propriétés physico-chimiques des HAP

Les propriétés physico-chimiques des HAP varient selon la masse moléculaire, le nombre et l'assemblage des cycles qui composent la molécule. Le devenir et la mobilité des HAP dans l'environnement sont principalement contrôlés par leur faible solubilité, leur hydrophobicité et leur pression de vapeur saturante [10].

- **La solubilité**

La solubilité correspond à la concentration du produit en phase aqueuse à l'équilibre et elle augmente avec la température. La plupart des HAP sont pratiquement insolubles dans l'eau [11], la solubilité des HAP est faible pour les plus légers (1 à 30 mg/l), voire très faible pour les plus lourds (1µg/l à 1mg/l) [12].

- **La densité**

La densité est généralement supérieure à 1, et ils sont immiscibles à l'eau. Les HAP sont généralement biodégradables dans les sols, les molécules les plus légères étant les plus rapidement dégradées. Le milieu doit toutefois être suffisamment aérobie. Ils peuvent être fixés par la matière organique du sol [12].

- **La pression de vapeur**

Ce paramètre sert à estimer la tendance d'un produit à se volatiliser et donc à passer en phase gazeuse à partir d'une phase aqueuse, du sol ou de la phase organique. Les tensions de vapeurs sont modérément élevées à faibles. A partir de 10^{-5} Kpa, les composés sont considérés comme volatils.

I.2.4. Toxicité des HAP

Les HAP ont un fort pouvoir cancérigène, mutagène et ont, par conséquent, des effets nocifs pour la santé humaine aux HAP peut se faire via l'alimentation, par voie pulmonaire ou par voie cutanée. Une partie des HAP inhalés pénètre dans l'organisme par l'intermédiaire des cellules alvéolaire.

Les HAP avalés sont rapidement absorbés au niveau intestinal et métabolisés au niveau du foie et les HAP absorbés par voie cutanée sont, en quelques minutes, distribués à l'ensemble de l'organisme [10].

I.2.5. Pollution des sols par les HAP

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont des substances organiques relativement hydrophobes. Leur tendance à se lier à la matière organique, à la surface des particules et aux lipides biologiques (et à quitter les milieux aqueux tels que la nappe phréatique) croît en général avec le nombre de cycle benzéniques du noyau aromatique. Les HAP dont le poids moléculaire est élevé ceux-ci demeurent bien fixés au sol. Les HAP à cinq ou six cycles peuvent présenter une très faible biodisponibilité pour les organismes terrestres (contact avec le sol) ou pour les organismes aquatiques (transfert des substances s'effectuant par l'intermédiaire de la nappe phréatique) [13].

La pollution des sols par ces composés est un problème important car :

- Les HAP sont toxiques (cancérogènes) ;
- Les HAP sont omniprésents dans l'environnement : ils ont été produits en grande quantité dans des procédés tels que la fabrication de produits chimiques, le raffinage du pétrole, la métallurgie,... etc;
- Les HAP sont persistants [13].

I.2.6. Effets des HAP sur la santé

Le principal risque que présentent les HAP sur la santé, est leur capacité à induire le développement de cancer dans les organismes vivants exposés ainsi que chez l'homme. En effet, le benzopyrène est potentiellement le plus cancérigène. D'autres HAP sont également reconnus comme étant fortement cancérigènes, comme le fluoranthène, le benzofluoranthène, le chrysène, le benzopérylène et l'indénopyrène [14].

I.3. METAUX LOURDS

I.3.1. Définition des métaux lourds

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, dotée d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie, l'orfèvrerie...etc.

On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une masse volumique élevée, supérieur à 5 gramme par cm³.

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faible. On dit que les métaux sont présents en traces. Ils sont aussi la trace du passé géologique et de l'activité de l'homme [15].

I.3.2. Origine des métaux lourds

I.3.2.1. Origine naturelle

Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma. (Tableau I.2).

Tableau I.2. Rapport entre le flux lié à l'activité humaine et le flux naturel [16].

Elément	Flux lié à l'homme/Flux naturel (%)
Cadmium	1.897
Mercure	27.500
Chrome	2.610
Arsenic	2.786
Plomb	34.583

I.3.2.2. Origine anthropique

L'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes de métaux lourds. Il n'y ni création, ni suppression. Elle a surtout changé la répartition des métaux, les formes chimiques (ou spéciation) et les concentrations par l'introduction de nouveaux modes de dispersion (fumées, égouts, voitures, etc.). Si une partie des métaux lourds part directement dans le sol et les eaux, l'essentiel est d'abord émis dans l'atmosphère avant de rejoindre les deux autres compartiments [17]. Les origines anthropiques des métaux lourds sont diverses.

Le tableau I.3 nous renseigne sur les flux naturels (altération des roches,...) et anthropogénique (lié aux activités humaines).

Tableau I.3. Flux des métaux lourds dans l'environnement [18].

Eléments	Flux anthropogénique (1)	Flux naturel (2)	Rapport (1)/ (2)
As	150	90	1.7
Cd	43	4.5	9.6
Cr	7810	810	9.6
Cu	9162	375	24.4
Pb	3665	180	20.4
Hg	17.8	0.9	19.8
Ni	1134	255	4.4
Zn	7467	540	13.8

On constate que les rapports (flux anthropogénique/ flux naturel) sont tous supérieurs à 1 c'est-à-dire que le risque de contamination des cycles biogéochimiques par les activités humaines est très grand. L'influence de celles-ci est marquée par une augmentation de la concentration en métaux dans les sédiments des rivières et des lacs (liée à leur faible solubilité aux pH habituels des eaux (5 à 9)). Dans le sol, la pollution est plus sournoise puisque ce compartiment a la propriété de fixer les métaux. On risque donc d'observer des effets de bioaccumulation.

I.3.3. Toxicité des métaux lourds

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté, car une liste de métaux à surveiller varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques ; rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge. La contamination par les métaux lourds est due aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc des pesticides,... etc.) représente 25% de ces émissions dans la nature.

Tout élément est toxique quand il est absorbé en excès par rapport aux capacités d'assimilations de l'organisme.

La toxicité des métaux lourds est due essentiellement à :

- Leur non-dégradabilité ;
- Leur toxicité à faible concentration ;
- Leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaînes trophiques [19].

I.3.4. Effets des métaux lourds sur l'environnement et sur l'homme

Les métaux lourds sont dangereux pour l'environnement car, ils ne sont pas dégradables. Ils s'accumulent au cours de processus minéraux et biologiques. Les métaux lourds peuvent également être absorbés directement par le biais de la chaîne alimentaire entraînant alors des effets chroniques ou aigus.

I.3.4.1. Effets sur l'environnement

Les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants car :

- Ils sont non dégradables au cours du temps ;
- Ils sont toxiques à de très faible concentration ;

Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques [20].

I.3.4.2. Effets sur l'homme

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine qui ont un fort impact toxicologique. Les métaux toxiques sont nombreux, mais on peut citer surtout l'arsenic, le cadmium, le plomb et le mercure. Ils ont des impacts sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme [16].

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) déclarait qu'environ 80% des maladies chroniques comme l'arthrite, le diabète, l'asthme, le cancer pouvaient être causés directement ou indirectement par la pollution environnementale. (Tableau I.4)

Tableau I.4. Quelques impacts des métaux lourds sur la santé humaine [16].

Particules	Toxicité
Plomb	Troubles du système nerveux, affection du foie et des reins.
Cadmium	Affections respiratoires, troubles rénaux.
Mercure	Troubles du système nerveux (mémoire, fonctions sensorielles de coordination).
Nickel	Maladies respiratoires, asthme, malformations congénitales, cancers.
Chrome	Cancers, troubles dermatologiques, anémie.

I.4. PROCEDE DE STABILISATION/SOLIDIFICATION DES DECHETS

Le terme "Stabilisation/Solidification" est le terme générique pour décrire les procédés qui transforment les déchets en matériaux solides moins problématiques d'un point de vue environnemental; ces procédés font appel à des techniques d'immobilisation physiques et/ou chimiques de ces déchets.

I.4.1. Caractérisation des déchets Stabilisés/Solidifiés

Il existe deux niveaux de caractérisation. Le premier concerne la vérification de la conformité du déchet Stabilisé/Solidifié avec les critères d'admission en centre de stockage. Il s'agit d'un contrôle réglementaire. Le second concerne une étude approfondie des phénomènes de solidification et surtout de stabilisation au sein du déchet Stabilisé/Solidifié. Cette étude, destinée à appréhender le comportement du déchet stabilisé à long terme, doit permettre de définir les performances de la stabilisation et de fixer ses limites. Elle doit aussi fournir des éléments de réflexion relatifs aux devenir possibles des déchets Stabilisés/Solidifiés, dans la perspective non plus de stockage mais de la réutilisation, en tant que matériaux de construction par exemple [21]

I.5. CENTRE DE STOCKAGE

Selon les risques pour la santé humaine et l'environnement représentés par les différents types de déchets ultimes, ils seront orientés et stockés dans des C.E.T (Centres d'Enfouissements Techniques) [22].

Un Centre d'Enfouissement Technique (C.E.T) ou Centre De Stockage (C.D.S) est une installation permettant de stocker les déchets acceptés en les isolants du milieu qui les entoure et d'éviter toute contamination du sol et de la nappe phréatique. Trois types de C.E.T existent :

- C.E.T de classe I : sont des installations classées soumises à autorisation préfectoral. Ils sont classés sous la rubrique 167 B de la nomenclature des Installations Classées Pour l'Environnement (ICPE). Ils sont habilités à recevoir les déchets dangereux ultimes résultant ou non d'un traitement d'un déchet.

Les résidus doivent être stables ou stabilisés par des procédés physico-chimiques. Ces centres de stockage ne peuvent être construits que sur des sols imperméables afin d'éviter le transfert vers le milieu naturel d'éléments toxiques.

- C.E.T de classe II : sont également des installations classées soumises à autorisation préfectoral. Ils sont classés sous la rubrique 322 B habilités à recevoir les ordures ménagères, les déchets industriels et commerciaux banals. Ces centres sont construits sur des sols semi-perméables. Le stockage se fait en casiers équipés de systèmes de trainage.

- C.E.T de classe III : ou installations de stockage des déchets inertes sont soumis à autorisation du maire et dépendent du code de l'urbanisme. Ils sont habilités à recevoir les déchets inertes : les terres, les déblais, les gravats...etc. Ce type de C.D.S peut être installé sur des terrains perméables [23].

I.5.1. Critères d'admissibilité des déchets en centre de stockage

Les critères d'admissibilité des déchets ultimes en centre de stockage sont fixés comme suit par l'arrêté du 18 décembre 1992:

Les déchets admissibles sont essentiellement solides, minéraux, avec un potentiel polluant constitué de métaux lourds peu mobilisables. Ils sont très peu réactifs, très peu évolutifs, très peu solubles. De plus, ces déchets doivent être stabilisés à court terme. Un déchet est considéré comme stabilisé quand sa perméabilité à l'eau et sa fraction lixiviable ont été réduites et quand sa mécanique a été améliorée de façon que ces caractéristiques satisfassent aux critères d'acceptation des déchets stabilisés fixés (...) [24].

Le tableau I.5 nous représente les différents critères d'admissibilité des déchets au centre de stockage.

Tableau I.5. Critères d'admissibilité des déchets au centre de stockage [25].

Caractéristique	Critère d'acceptation
PH	4 < PH < 13
Fraction soluble	< 10 %
Siccité	> 35 %
DCO	< 2000 mg/kg
phénols	< 100 mg/kg
Cr ⁶⁺	< 5 mg/kg
Cr	< 50 mg/kg
Pb	< 50 mg/kg
Zn	< 250 mg/kg
Cd	< 25 mg/kg
CN	< 5 mg/kg
Ni	< 50 mg/kg
As	< 10 mg/kg
Hg	< 5 mg/kg

I.6. TRAITEMENT PAR STABILISATION/SOLIDIFICATION

I.6.1. Définition de la Stabilisation/Solidification

I.6.1.1. La stabilisation

La stabilisation désigne l'ensemble de mécanismes conduisant à la transformation de certaines espèces polluantes en espèces plus stables, en particulier au regard de la solubilisation. Il s'agit d'améliorer la rétention physico-chimique des polluants.

I.6.1.2. La solidification

La solidification se traduit par la formation d'une matrice solide peu perméable par réaction (ou non) avec un ou plusieurs réactifs intervenant dans le procédé. La solidification peut être considérée comme une encapsulation (micro ou macro) qui a pour conséquence principale de réduire la solubilité des espèces et de diminuer l'interface entre le déchet et le milieu extérieur. Il s'agit, en outre, d'améliorer les caractéristiques physiques et mécaniques du produit final qui se présente alors comme un solide massif [26].

I.6.2. Objectif de Stabilisation/Solidification des déchets

L'objectif principal du procédé de Stabilisation/Solidification est de réduire les caractéristiques dangereuses de la matrice en diminuant le potentiel de lixiviation des contaminants qu'elle contient. Il s'agit donc de diminuer la quantité de contaminants qui peut atteindre un milieu récepteur et que la concentration de ces contaminants ne dépasse pas la capacité d'assimilation de ce milieu [27].

I.6.3. Différentes techniques de Stabilisation

La stabilisation regroupe plusieurs techniques telles que la vitrification, la fixation physique, la fixation chimique et la solidification qui peuvent ou non être associées.

Les quatre techniques de stabilisation existantes visent l'amélioration de la rétention physico-chimique des polluants donc la réduction du transfert de polluants du déchet vers le milieu extérieur ainsi que l'amélioration des propriétés physiques du déchet pour faciliter sa manipulation et son stockage.

- **La vitrification** consiste à retenir physico-chimiquement des polluants dans une matrice vitreuse obtenue par traitement à haute température du déchet des ajouts peuvent éventuellement être faits.
- **La fixation physique** consiste à encapsuler c'est-à-dire à enrober les polluants du déchet.
- **La fixation chimique** permet d'immobiliser les polluants dans une matrice grâce à la formation de liaisons chimiques entre les polluants et les composés de la matrice (exemple : complexations d'ions, insolubilisation des cations sous forme de silicates...etc).
- **La solidification** vise à donner aux déchets une certaine structure physique [3].

I.6.4. Stabilisation/Solidification à base des liants hydrauliques

I.6.4.1. Généralité sur liant hydraulique

Un liant hydraulique est une poudre minérale qui forme avec l'eau une pâte faisant prise et durcissant progressivement, même à l'abri de l'air et notamment sous l'eau. Les ciments sont des liants hydrauliques, formés de constituants anhydres, cristallisés ou vitreux, renfermant essentiellement de la silice, de l'alumine et de la chaux, et dont le durcissement est principalement dû à la formation par combinaison de ces constituants anhydres avec l'eau, de silicates et d'aluminates de calcium hydratés très peu solubles dans l'eau [28].

I.6.4.2. Principaux constituants du ciment

Les principaux constituants des ciments sont :

- ❖ **Le clinker Portland (K°)** : 80% de calcaire et 20% d'argile cuit à 1450°C ; après cuisson, il est composé de silicates et d'aluminate de calcium et de petites quantités de chaux libre ; il contient également à titre d'impuretés des traces de chrome hexavalent, de cobalt et de nickel.
- ❖ **Le laitier granulé de haut fourneau (S)** provient de la partie supérieure de la fusion de minerai de fer ; il entre en pourcentage important dans le ciment de haut fourneau (CEM III).
- ❖ **La pouzzolane naturelle (P) et naturelle calcinée (Q)** : substances siliceuses ou silico-alumineuses d'origine volcanique ou de roches sédimentaires composés de SiO₂ et de Al₂O₃.

- ❖ **Les cendres volantes siliceuses (V) ou calciques (W)** en provenance des fumées des chaudières au charbon pulvérisé [29].
- ❖ **Les Calcaires (L):** les fillers calcaires entrant dans la composition des ciments (CPJ pour la plupart) contiennent au moins 75% de calcaire. Le reste étant composé d'argile et de matières organique en faibles proportion.
- ❖ **Les Schistes calcinés (T):** sont produits dans des fours spéciaux à une température de 800°C. Finement broyés, les schistes calcinés ont de fortes propriétés hydrauliques et pouzzolaniques.
- ❖ **Les Fumées de Silice (D):** sont des particules très fines et sphériques de silice amorphe (85% en masse) [28].

I.6.4.3. Fabrication du ciment

Le constituant principal des ciments est le clinker qui est obtenu à partir de la cuisson d'un mélange approprié de calcaire et d'argile, en proportion moyenne 80 % / 20 %.

Les différentes étapes de la fabrication sont les suivantes :

I.6.4.3.1. L'extraction

Les matières premières nécessaires à la fabrication du ciment, notamment le calcaire, sont extraites de carrières.

I.6.4.3.2. Le concassage

Les matériaux sont ensuite réduits par un concasseur en éléments dont la taille ne doit pas dépasser 80 mm. Pour produire un ciment de qualité, toutes les matières premières doivent être soigneusement dosées et mélangées. Le but est d'obtenir une composition parfaitement régulière [30].

I.6.4.3.3. Préparation de la matière première

Les grains de calcaire et d'argile sont intimement mélangés par broyage dans des proportions définies, en un mélange très fin, le cru.

Le calcaire apporte le calcium et l'argile, le silicium, l'aluminate et le fer.

I.6.4.3.4. La cuisson du cru (fabrication du clinker)

Le cru est introduit sous forme de farine en amont dans le four. La matière circule dans le four rotatif, ce dernier est légèrement incliné pour favoriser l'avancement de la matière vers la flamme.

La cuisson se déroule selon 4 grandes étapes :

- **1^{ère} étape : Décarbonatation**

Le calcaire (CaCO_3) se décompose à une température d'environ 900 à 1000 °C en oxyde de calcium (CaO) + gaz carbonique (CO_2). Ce dernier est évacué à la cheminée.

Pour 1 tonne de CaCO_3 , on évacue à la cheminée 440 kg de CO_2 , du simple fait de la décarbonatation.

- **2^{ème} étape : Phase de transition**

Combinaison de CaO avec :

- Si pour former du silicate bicalcique ;
- Al pour former une solution solide d'aluminates de calcium.

Les réaction ont lieu a l'état solide.

- **3^{ème} étape : Phase de cuisson**

La température de la matière monte jusqu'à 1450 °C. A partir de 1300 °C, le silicate bicalcique se transforme en silicate tricalcique en réagissant avec une partie du CaO non combiné. La réaction est fortement endothermique et nécessite un apport d'énergie important.

L'alumine et le fer, combinés à CaO , sont sous forme liquide : c'est la phase interstitielle, qui sert de fondant.

- **4^{ème} étape : Trempe**

La matière est refroidie brusquement de 1450 à environ 100 °C en quelques minutes. On obtient le clinker. La trempe a pour but de figer les espèces minérales qui seraient instables à la température ambiante : le silicate tricalcique se décomposerait en silicate bicalcique et en CaO .

I.6.4.3.5. Broyage

Le ciment portland est obtenu en broyant le clinker avec du sulfate de calcium (environ 5%). Les autres catégories de ciment sont obtenues en ajoutant d'autres constituants tels que laitier de haut fourneau, matériaux pouzzolaniques, cendres volantes de charbons, calcaires...etc.

La fonction du sulfate de calcium est de bloquer momentanément la prise du ciment pour permettre la fabrication et le transport du béton sans gêner le développement ultérieur des résistances mécaniques [31].

I.6.4.4. Types du ciment

Les ciments conformes sont subdivisés en cinq types principaux :

- a. Ciment portland (CEMI) contient 95% de clinker, et au maximum 5% de constituants secondaires ;
- b. Ciment portland (CEMII et CPJ 35) contient entre 65 et 94% de clinker, le reste sont des constituants principaux (calcaire, schiste calciné, cendres volantes, pouzzolane naturelle, laitiers de haut-fourneau, fumées de silice ;
- c. Ciment de haut fourneau (CEMIII) contient entre 36 et 95% de laitier, le reste des constituants étant du clinker, avec éventuellement un filler dans la limite de 5% de l'ensemble des constituants ;
- d. Ciment pouzzolanique (CEMIV) contient entre 45 et 89% de clinker, le reste étant de la pouzzolane, des fumées de silice, des cendres volantes avec éventuellement un filler dans la limite de 5% de l'ensemble des constituants [28].
- e. Le ciment au laitier et aux cendres (CEM V) contient 20 à 64% de clinker et 18 à 50% de cendres volantes ou de laitier provenant des fumées des chaudières au charbon pulvérisé [32].

Tableau I.6. Proportion et rôle des constituants du ciment portland [33]

Constituant et notation	Alite C_3S	Bélite C_2S	Célite C_3A	Célite II C_4AF
Formule chimique	$3CaO.SiO_2$	$2CaO.SiO_2$	$3CaO.Al_2O_3$	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$
Proportion dans le clinker	50 -70%	15 -30%	5 -10%	5 -15%
Rôle dans l'hydratation, la prise et le durcissement du ciment.	-prise initiale et contribution à la résistance initiale.	- résistance au delà d'une semaine.	-dégagement de chaleur lors de l'hydratation, -prise rapide en l'absence de gypse.	-diminution de la température de clinkérisation ; -hydratation rapide mais faible contribution à la résistance.

I.6.4.5. Hydratation du ciment portland

Le ciment a la particularité de durcir (c'est le phénomène de prise) en présence d'eau. Après durcissement, le ciment hydraté conserve sa résistance et sa stabilité même au contact de l'eau. Les matériaux qui possèdent cette propriété sont appelés liants hydrauliques [34].

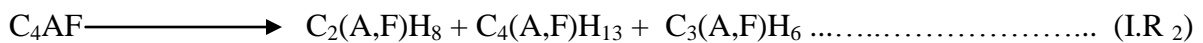
Dans le tableau I.7, On présente les principaux hydrates formés lors de l'hydratation du ciment.

Tableau I.7. Liste des principaux hydrates formés lors de l’hydratation du ciment [3]

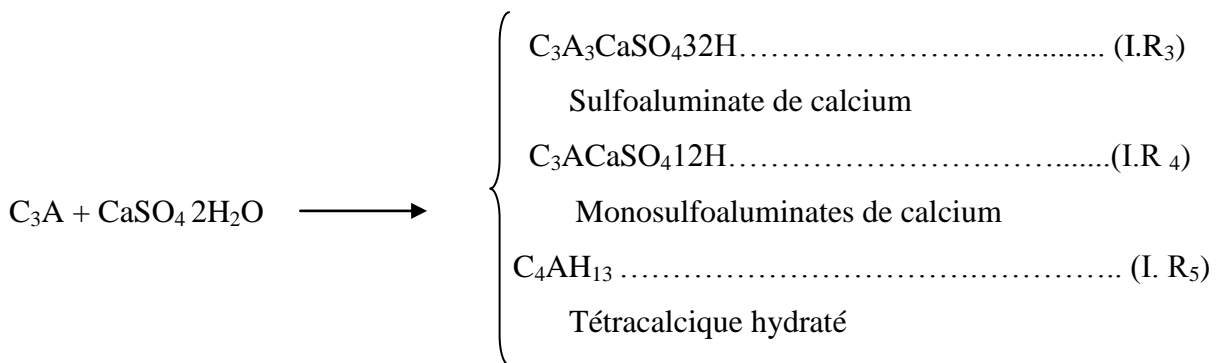
Dénomination	Formule chimique	Notation
Portlandite	Ca(OH) ₂	CH
Silicate de calcium hydraté (C-S-H)	(CaO) _x ·SiO ₂ ·(H ₂ O)	CSH
Trisulfoaluminate de calcium hydraté	3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaSO ₄ ·32H ₂ O	C ₃ A·(CS) ₃ ·H ₃₂
Monosulfoaluminate de calcium hydraté	3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaSO ₄ ·12H ₂ O	C ₃ A·CS·H ₁₂
Aluminate dicalcique hydraté	(CaO) ₂ ·Al ₂ O ₃ ·(H ₂ O) ₈	C ₂ AH ₈
Aluminate tricalcique hydraté	(CaO) ₃ ·Al ₂ O ₃ ·(H ₂ O) ₆	C ₃ AH ₆
Aluminate tétracalcique hydraté	(CaO) ₄ ·Al ₂ O ₃ ·(H ₂ O) ₁₃	C ₄ AH ₁₃

Le mélange du ciment Portland et de l’eau s’apparente à un système dispersé constitué d’un réseau de particules dans une phase aqueuse. Les atomes de ces particules (alite(C₃S), bélite (C₂S), célite I(C₃A), célite II(C₄AF)) présentent des liaisons insaturées qui, au contact de l’eau, sont le siège ou l’origine de nombreuses réactions d’adsorption, d’hydrolyse, de dissolution, de solvation ou de cristallisation. Les mécanismes d’hydratation sont résumés ci-après par les évolutions des principaux constituants.

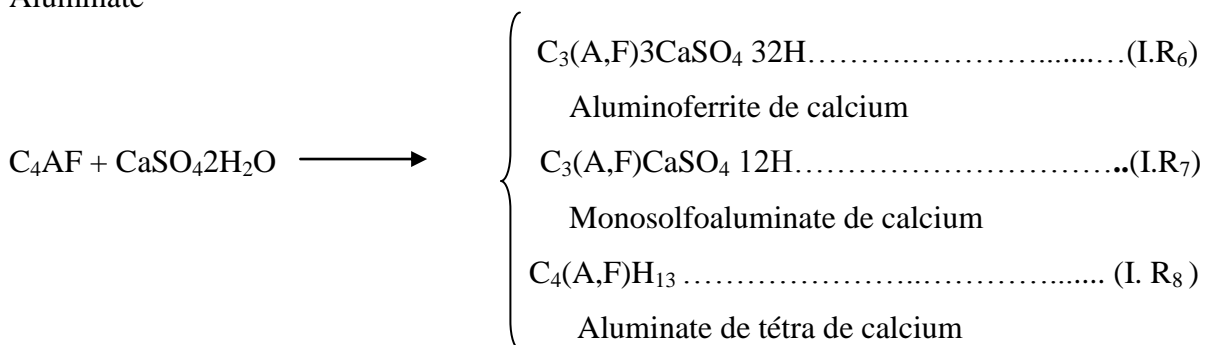
Les réactions d’hydratation



Céliste II aluminate de calcium



Aluminate



hydroxyde pour former un ion complexe $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$, et les sels de cet ion complexe sont plus solubles dans l'eau que PbO ou $\text{Pb}(\text{OH})_2$; Il est possible aussi que le $\text{Pb}(\text{II})$ forme des ions complexes contenant jusqu'à six atomes de Pb , par exemple $[\text{Pb}_6\text{O}(\text{OH})_6]^{4+}$ à haute valeur de pH. Dans l'environnement cimentier, ce cation peut s'adsorber à la surface des silicates et/ou précipiter sous forme de sulfates [35].

I.7.2. Cas du Zinc

Le zinc (degré d'oxydation +2) est présent particulièrement dans les gâteaux de filtration de traitement des eaux usées issues des procédés de galvanisation ainsi que dans les résidus d'incinération des déchets et de la métallurgie. Le ZnO arrête grandement l'hydratation du ciment et le Zn^{2+} retarde la formation de la Portlandite pendant le premier jour de l'hydratation [36].

I.7.3. Cas du Chrome

On le trouve sous les formes +3 et +6, la forme +6 étant la plus toxique pour l'environnement. Son rôle sur la prise du ciment est encore mal cerné. Le chrome peut se substituer à l'aluminium, au calcium ou à la silice dans les hydrates ; dans les C-S-H, CrO_4^{5-} , il peut se substituer à SiO_4^{4-} . Au cours de l'hydratation, le Cr^{3+} est oxydé en Cr^{6+} . Pour stabiliser le chrome avec du ciment Portland, il faut donc utiliser des agents réducteurs pour favoriser la forme +3, la forme +6 n'étant pas stabilisée avec du ciment Portland. La présence de chrome augmente la formation d'ettringite [37].

I.7.4. Cas du cadmium

Le cadmium est présent au seul degré d'oxydation +2. Il se trouve souvent dans les résidus de l'industrie de dépôt des métaux sous forme de boues de cyanure de cadmium, d'hydroxydes et sous forme de solide CdO . Au cours de l'hydratation du ciment, la formation de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ est possible, Cd peut se déposer également à la surface des grains du ciment sous forme d'hydroxydes mélangés $\text{CaCd}(\text{OH})_4$ [38].

I.7.5. Cas de l'arsenic

Les composés de l'arsenic sont très toxiques. Ses états d'oxydation sont +3, +5 et -3. Il se trouve souvent dans des résidus de fabrication de pesticides, provenant de la préservation du bois et de la métallurgie. La spéciation de l'arsenic, mis en solution lors de la préparation du solidifiât, est peu connue car sa chimie est complexe (variation de l'état d'oxydation, espèces anioniques et cationiques, et composés inorganiques et organiques). Toutes ces espèces sont présentes dans les déchets contenant de l'arsenic. Il est possible que l'arsenic

puisse former un complexe de calcium-arsénite $[\text{Ca-AsO}_3^{3-}]$ et augmenter la prise du ciment [39].

Tableau I.8. Comportement de As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb et Zn dans les matrices cimentaires [39].

Élément	État d'oxydation	Effet sur l'hydratation	Précipitation	Substitution dans les hydrates	Notes
As	-3, +3, +5	Augmente la prise sous forme +3. Retarde l'hydratation sous forme +5	Complexe calcium-arsénite, arséniate de calcium et de fer	L'arséniate peut se substituer au sulfate des ettringites	As^{3+} peut être adsorbé de manière significative par les CSH, l'adsorption dépend du rapport Ca/si.
Cd	+2	Augmente la formation d'ettringite	$\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{CaCd}(\text{OH})_4$	Peut se substituer au calcium	–
Cr	+3, +6	Accélérateur ou retardateur de prise selon les auteurs. Augmente la formation d'ettringite.	$\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{CaCrO}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	CrO_4^{5-} peut se substituer à SiO_4^{4-} , Cr^{3+} à Ca^{2+} et Si^{4+} .	–
Pb	+2, +4	Retarde l'hydratation	Sulfate, carbonate, PbO , $\text{Pb}(\text{OH})_2$, ions complexes en environnement très basique (ex : $[\text{Pb}_6\text{O}(\text{OH})_6]^{4+}$)	Peut se substituer au calcium.	–
Zn	+2	ZnO ralentit l'hydratation, Zn^{+2} retarde la formation de portlandite. Augmente la formation d'ettringite.	$\text{Zn}(\text{OH})_2$, dans des conditions très basiques on peut aussi trouver $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ et $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$.	Peut se substituer au calcium	$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ et $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ ne peuvent pas être adsorbés

I.8. COMPORTEMENT A LA LIXIVIATION

I.8.1. Tests de lixiviation

Le test de lixiviation du déchet est considéré actuellement comme un outil indispensable pour la prédiction du comportement à long terme des déchets stockés et/ou valorisés.

Il permet de caractériser des déchets granulaires ou des blocs de déchets Stabilisés/Solidifiés et d'identifier les paramètres essentiels contrôlant le relargage. Certains tests sont employés pour simuler le comportement à la lixiviation de matériaux en conditions réelles d'utilisation. De nombreux tests existent, leurs principes se ressemblent [40].

L'ensemble de ces tests est mis en œuvre dans des conditions qui sont prédéfinies: durée de lixiviation, pH de la solution de lixiviation, rapport quantité Solution/Matériau (L/S), durée d'agitation et les résultats dépendent par conséquent du choix relativement arbitraires de celles-ci. Aussi, la représentation et l'interprétation des résultats des tests sont différentes d'un pays à l'autre. Chaque test doit être ainsi appliqué en fonction du but recherché [41]

Tous les tests existants peuvent être classés généralement en trois catégories selon leurs objectifs d'après l'European committee for standardisation, 2000:

1. Tests de « Caractérisation de base » ayant pour but l'obtention des informations sur le comportement à la lixiviation à court et à long terme et sur les caractéristiques des matériaux. Sont considérés dans ces tests ; les rapports Liquide/Solide (L/S), les paramètres physiques et la durée de vie des matériaux, la composition chimique du lixiviant, et les facteurs contrôlant la lixivabilité tels que pH, potentiel redox, pouvoir de complexation.

2. Tests de « Conformité » étant utilisés pour déterminer si les déchets se conforment à des valeurs de référence. Ces tests sont basés sur les tests de caractérisation.

3. Tests de « Vérification sur site » visant à confirmer rapidement que le comportement des déchets sur le terrain est semblable à celui des tests de conformité [40].

I.8.2. Objet des tests de lixiviation

La présente méthode permet de déterminer par un essai de lixiviation des substances solubles contenues dans un échantillon de sols, de déchets fragmentés, de sédiments ou de boues dans les conditions opératoires précises. Cette détermination, d'après la nature de l'échantillon, doit donner des indications sur les préjudices ou les risques potentiels liés à la mise en décharge ou susceptibles d'entrer en contact avec l'eau. Cette procédure peut, en effet, fournir des valeurs qui, dans les conditions réelles de dépôt, ne seront pas atteintes ou ne seront atteintes seulement qu'après des laps de temps très longs [42].

I.9. Evaluation de l'influence des paramètres sur le comportement à la lixiviation des métaux

Les facteurs qui influencent l'étendue du relargage des espèces contenant dans une matrice solide peuvent être regroupés en facteurs physiques, chimiques et biologiques. Nous n'énumérerons ci-après que les facteurs physiques et chimiques car les facteurs biologiques sont le plus souvent dépendants des facteurs chimiques (effet du pH). Les déchets étudiés sont à caractère minéral et dans les conditions physico-chimiques imposés par le matériau (pH élevé), l'activité biologique est réduite, voire nulle [43]

I.9.1. Facteurs physiques

Les facteurs physiques qui influencent la lixiviation sont:

- La taille des particules, qui conditionne la surface du matériau exposée;
- L'homogénéité ou l'hétérogénéité de la matrice solide en termes de phases minérales;
- La température;
- La porosité de la matrice solide;
- La perméabilité du milieu;
- L'échelle de temps visé;
- La vitesse d'écoulement du lixiviant;
- Les conditions hydrogéologiques.

I.9.2. Facteurs chimiques

Les facteurs chimiques susceptibles d'influencer le relargage sont:

- Le contrôle par l'équilibre thermodynamique;
- Le contrôle par la cinétique;
- Le potentiel lixiviable des constituants;
- Le pH du matériau ou imposé par l'environnement;
- La complexation avec des composés inorganiques ou organiques;
- Les conditions d'oxydo-réduction du matériau ou de l'environnement;
- Les processus de sorption [44].

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

II.1. ECHANTILLONNAGE

L'échantillonnage est une opération importante qui dépend des valeurs des résultats effectués sur les prises d'essais. Les opérations indispensables pour prélever un échantillon de boue exactement représentatif dépendent principalement :

- De la nature du produit à échantillonner.
- De l'homogénéité du produit à échantillonner.
- De la forme du récipient d'échantillonnage, de son transport et de son stockage avant les analyses.
- De la méthode de l'échantillonnage mise en œuvre.

C'est dans cette optique que s'inscrit notre étude réalisée sur les rejets pétroliers (boue) de Terminale marin de Bejaia.

L'échantillon a été prélevé manuellement d'un bournier DN1 avec une masse de 10 kg.

II.2. CARACTERISATION DES BOUES

II.2.1. Analyse par DRX

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse minéralogique des matériaux cristallisés. Elle s'applique sur des poudres ou des échantillons massif pour déterminer la nature des phases minérales et de les quantifier. Actuellement la diffraction des rayons x intervient dans la quasi-totalité des thématiques et constitue un complément indispensable aux observations optiques, microscopiques ou spectroscopiques.

Toutes les techniques de diffraction des rayons X est basée sur la loi de Bragg qui décrit la diffraction d'un rayon X monochromatique incident à la surface d'un plan constitue d'atomes :

$$n \cdot \lambda = 2d \sin(\theta) \dots \dots \dots \text{Eq II.1}$$

n : Ordre du réseau de diffraction ;

λ : Longueur d'onde du faisceau incident ;

d : Distance entre les plans cristallins ;

θ : Angle du faisceau de diffraction.

➤ Principe

La méthode générale consiste à bombarder le matériau par un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle de longueur d'onde 1.54051 \AA , produit par une anticathode de cuivre et à mesurer l'angle par rapport au rayonnement incident des rayons X diffractés et l'intensité des rayonnements X diffractés au moyen d'un compteur à scintillation. Celui-ci tourne autour du même axe que l'échantillon mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence θ , l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc de 2θ .

Le traitement des diffractogrammes ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les fiches d'une base de données faisant correspondre les distances interréticulaires d'aux angles 2θ enregistrés. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présente et donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé.

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 [3].

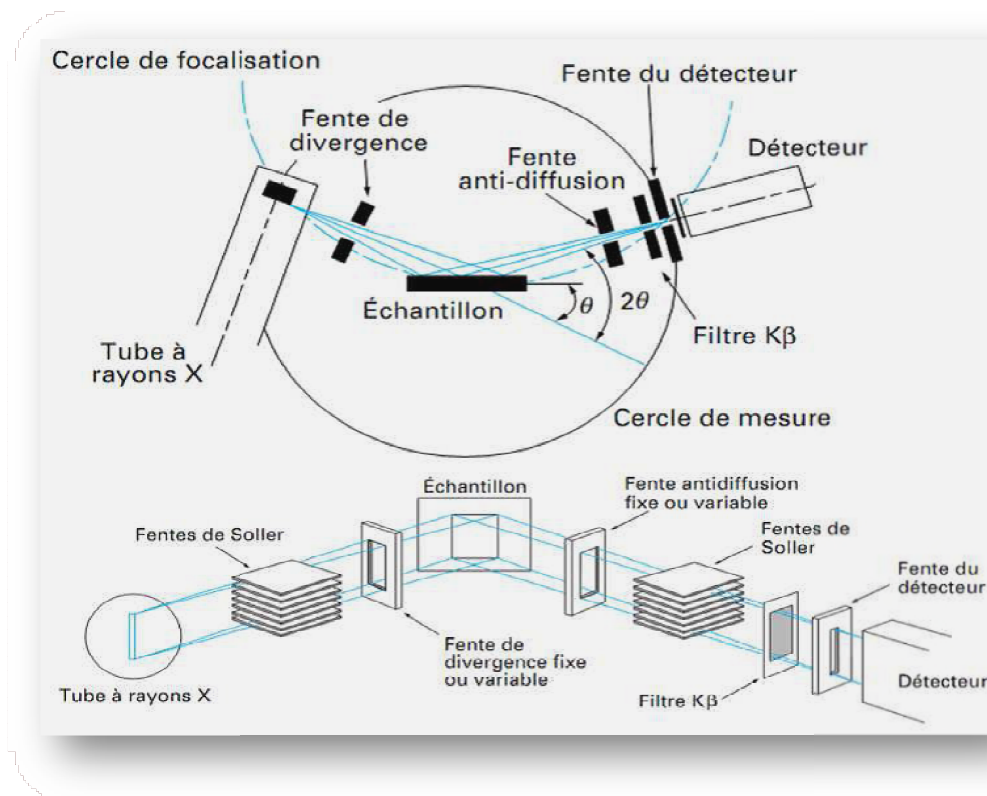


Figure II.1. Schéma d'un spectromètre de diffraction des rayons X pour les échantillons.

II.2.2. Analyse spectrophotométrie infrarouge

L'utilisation de la DRX permet d'étudier les principales phases minérales cristallisées présente dans la matrice mais ne donne aucune information concernant les phases amorphes présentes dans le matériau. L'analyse des matériaux par IRTF peut nous permettre d'accéder à des informations concernant les phases amorphes. La spectrométrie infrarouge à transformée de fourrier est une méthode d'analyse non destructive pour l'échantillon, elle est 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.

L'analyse s'effectue sur des pastilles de KBr (80 mg de KBr et 2 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 longueur d'ondes aux quelles le matériau absorbe et les intensités d'absorption [3].



Figure II.2. Spectroscopie infrarouge

II.2.3. Détermination de la teneur en eau, huile et solide: méthode gravimétrique

II.2.3.1. Teneur en eau

Le taux d'humidité est le poids en eau contenu dans un échantillon rapporté à sa masse sèche, sa détermination permet de:

- Calculer la masse sèche des échantillons;
- Supprimer l'étape de séchage des échantillons soumis aux tests de lixiviation qui peut induire des transformations physico-chimiques (ex : volatilisation, oxydation, carbonatation, transformation de phase ... etc).

Le principe de la détermination de l'humidité consiste à sécher une masse connue de matériau humide (m_0) à $T = 103^\circ\text{C}$ pendant 24 heures. On considère que le matériau est sec

(m_1) si le taux d'humidité est inférieur à 0.1 % de la masse. L'humidité est exprimée en pourcentage massique par la relation suivante:

$$H (\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \dots \text{Eq II.2}$$

Avec:

m_0 : La masse de l'échantillon avant séchage;

m_1 : La masse de l'échantillon après séchage.

II.2.3.2. Teneur en huile

Après élimination de l'humidité de la boue, la détermination de la quantité en huile se fait par la perte au feu dans un four à 600° C pendant cinq heures. Le poids perdu représente le poids de la matière organique existant dans les boues.

- On a prélevé 5 g de boue et on le place dans un creuset, on porte le creuset à l'étuve à 105° C pendant 24h. On retire le creuset et on le laisse refroidir dans un dessiccateur puis on le pèse.

- On porte le creuset au four à 600° C pendant 5h, on retire le creuset et on le laisse refroidir dans un dessiccateur puis on le pèse à nouveau. La teneur en huile est exprimée en pourcentage massique par la relation suivante:

$$(\%) \text{ en huile} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \dots \text{Eq II.3}$$

Avec:

m_1 : Masse de l'échantillon avant calcination.

m_2 : Masse de l'échantillon après calcination.

II.2.3.3. Teneur en solide

La teneur en solide est exprimée par la relation suivante:

$$(\%) \text{ en solide} = 100 - \left(\frac{m_0 - m_2}{m_0} \right) \times 100 \dots \text{Eq II.4}$$

II.2.4. Composition chimique des boues

II.2.4.1. Extraction soxhlet

L'extracteur de Soxhlet permet le traitement des solides de toutes tailles, avec des solvants en phase liquide ou partiellement vaporisés.

L'extraction Solide-Liquide est l'opération fondamentale qui a pour but d'extraire, de séparer, de dissoudre soit par immersion soit par percolation d'un liquide, un ou plusieurs composants (liquide ou solide) mélangés à un solide. C'est une opération de transfert ou

d'échange de matière entre une phase solide, qui contient la matière à extraire et une phase liquide, le solvant d'extraction.

➤ **Principe**

L'extracteur Soxhlet est représenté sur la figure II.3. Le solide est placé dans une cartouche poreuse. Le solvant, contenu dans le ballon, est porté à ébullition, ce qui le transfère dans la partie supérieure. Là, il est condensé grâce à un réfrigérant situé en haut de l'installation et s'accumule autour et à l'intérieur de la cartouche. Lorsque le solvant atteint le niveau supérieur du siphon, le mélange est renvoyé dans le ballon par différence de pression, où il est à nouveau évaporé.

Plusieurs cycles d'extraction sont ainsi effectués, la durée de l'opération est laissée libre à l'utilisateur. On considère avoir alors atteint l'épuisement total en soluté du substrat solide et avoir concentré l'extrait.

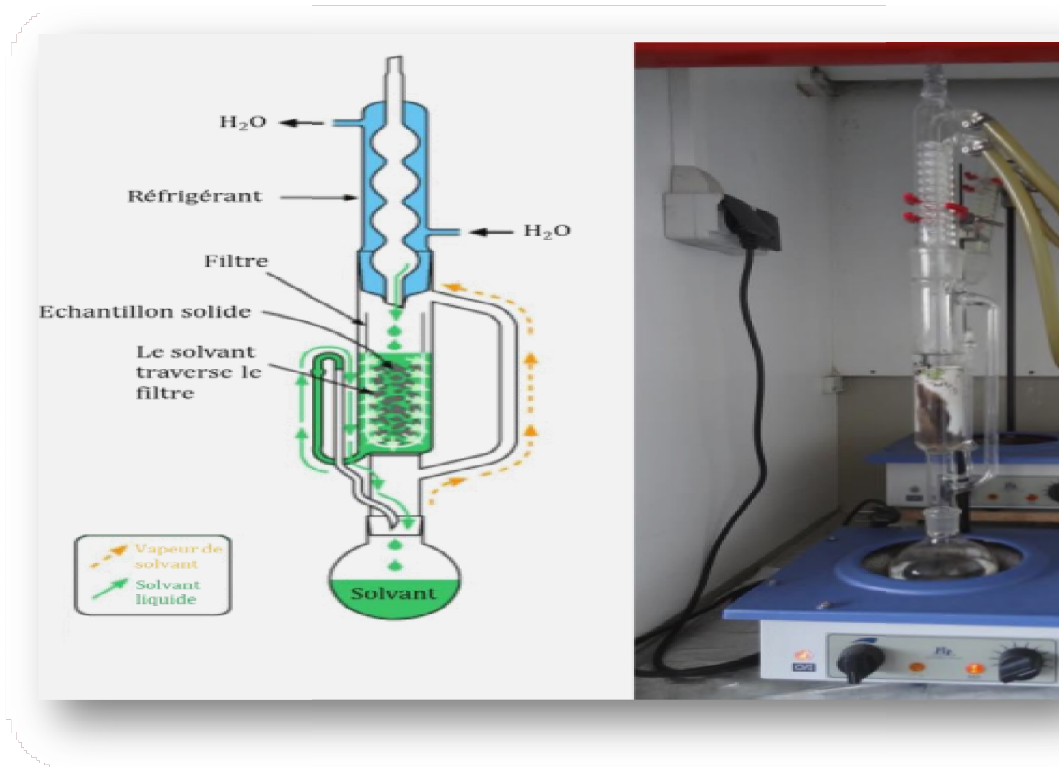


Figure II.3. Extracteur soxhlet

II.2.4.2. Test de lixiviation TCLP

➤ **Principe**

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

caractéristiques du comportement à lixiviation de déchet. Ces tests sont effectués sur un déchet sous forme d'une boue.

Le test TCLP a été développé afin d'évaluer la mobilité de certains constituants dans le contexte des sites d'enfouissements. Le liquide d'extraction du TCLP est un tampon d'acide acétique [45].

➤ Mode opératoire

- Préparation de la solution de lixiviation
 - Dans une fiole de 1000 ml on verse 5.7 ml d'acide acétique;
 - On dissout 2.572 g de NaOH dans l'acide acétique, et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
 - On mesure le pH du mélange il doit être égale à 4.93 ± 0.05 .
 - On pèse 10 g de boue (la boue broyé à moins de 1mm);
 - On place le dans un erlenmayer de 250 ml, on verse 200 ml de la solution de lixiviation puis on couvre le avec de para-film;
 - On porte l'erlenmayer sur un agitateur et on laisse le sous agitation pendant 18 heures;
 - Après la lixiviation, on mesure le pH et la conductivité;
 - On filtre le mélange avec un papier filtre ayant une porosité de $0.45\mu\text{m}$;
 - On acidifiée la moitié avec l'acide nitrique concentré à $\text{pH} < 2$ pour l'analyse des cations et la moitié neutre pour l'analyse des anions.

II.2.4.2.1. Spectrométrie d'Absorption Atomique à flamme (SAA)

La Spectrométrie d'Absorption Atomique est une des méthodes la plus répandues pour l'analyse minérale des éléments en solution [46] ainsi que de mesurer les concentrations d'autres éléments présents.

Dans son principe, la spectrométrie SAA consiste à chauffer et à vaporiser l'échantillon liquide à l'aide d'une flamme ou d'un four. La flamme est dirigée vers une lumière émise par une lampe appropriée émettant les longueurs d'ondes caractéristiques de l'élément recherché. En traversant la flamme, les ondes lumineuses, dont les longueurs d'onde correspondent à l'élément dosé, sont absorbées par les ions excités. L'absorption est mesurée à l'aide d'un prisme dispersif et d'une cellule photoélectrique : elle est directement proportionnelle à la concentration de l'élément selon la loi de Beer Lambert :

$$A = \epsilon l C = - \log I_0 / I \dots \dots \dots \text{Eq II.5}$$

Avec :

A : Absorbance (sans unité) ;

ϵ : Coefficient d'absorptivité molaire (appelé également coefficient d'extinction molaire), il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité, la température, la pression et du solvant (1/mole cm) ;

L : Longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (cm) ;

C : Concentration molaire de la solution (mol/l) ;

I_0 : Intensité de la radiation incidente ;

I : Intensité de la radiation transmise au détecteur.

II.2.4.2.2. Spectrophotométrie UV-Visible

Le principe de l'appareillage est basé schématiquement sur un ensemble formé par une source lumineuse, un système optique dispersif est un détecteur. Cet ensemble nous permet d'obtenir un spectre UV Visible sous forme de courbe d'absorbance **A** en fonction de la longueur d'onde λ , et de réaliser un dosage en faisant varier l'absorbance en fonction de la concentration. La limite peut atteindre parfois une valeur en concentration estimée à quelque ppm seulement. L'intensité de cette absorbance est en fonction de la concentration de l'espèce absorbée, elle est exprimée par la loi Beer-Lambert :

$$\mathbf{A = \log I_0/I = \epsilon l C \dots \dots \dots Eq II.6}$$

Avec :

A : Absorbance ;

I_0 : Intensité initiale ;

I : Intensité transmise ;

ϵ : coefficient d'extinction ou d'absorptivité des particules dissoutes ;

L : épaisseur de la cellule de mesure ;

C : Concentration de la solution en particule considérées.

• Validité de la loi de Beer-Lambert

- La lumière utilisée doit être monochromatique ;
- Domain de concentration doit être faible ($< 10^{-3}M$) ;
- La solution ne doit pas être hétérogène ou fluorescente ;

Cette analyse dépend de la construction d'une courbe d'étalonnage qui doit être linéaire dans le domaine des concentrations choisies, à partir des solutions de concentration

connue des composés à doser. Cette courbe est une droite d'équation $A = aC + b$, permet de déduire la concentration de la solution inconnue.

II.2.4.2.3. Dosage du chlore - Méthode de Mohr

➤ Principe

Les chlorures sont dosés par la méthode de Mohr en milieu neutre par une solution titrée de nitrate d'argent en présence de chromate de potassium. La fin de la réaction est indiquée par l'apparition de la teinte rouge, caractéristique du chromate d'argent [47]

➤ Protocole expérimental

- Préparation de la solution de nitrate d'argent (AgNO_3) à 0.1 mol/l
 - On pèse 16.987g de nitrate d'argent;
 - On dissocie le dans une fiole de 1000 ml avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
- On prélève 10 ml de chaque solution non acidifié;
- On ajoute quelques gouttes d'indicateur coloré de chromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) à 10% et un peu de la chaux;
- On titre avec la solution de nitrate d'argent jusqu'à obtention d'une teinte rougeâtre, qui doit persister 1 à 3 minutes.

La concentration de chlorures est ensuite calculée par la formule suivante:

$$[\text{Cl}^-] = V_{\text{AgNO}_3} \times 10 \times 3.55 \dots \text{Eq II.7}$$

Avec :

$[\text{Cl}^-]$: Concentration de chlorures en (mg/L);

V_{AgNO_3} : Volume de nitrate d'argent nécessaire pour l'apparition de la teinte rougeâtre (ml).

II.2.4.2.4. Dosage du calcium - Méthode titrimétrique

Cette méthode sert à déterminer la concentration du calcium dans des échantillons liquides. L'essai consiste à introduire un volume connu de la solution à analyser (20 ml) dans erlenmayer de 250ml, on ajoute quelques gouttes d'hélianthine; L'ensemble du mélange est titré par l'HCl (0.1N) jusqu'à l'apparition d'une couleur jaune clair. La concentration du calcium exprimée en (mg/L) est donnée par la formule:

$$[\text{CaCO}_3] = \frac{V(\text{HCl}) \times N(\text{HCl})}{V(\text{échantillon})} \times 1000 \dots \text{Eq II.8}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{[\text{CaCO}_3]}{100} \times 40 \dots \text{Eq II.9}$$

Avec :

$[Ca^{2+}]$: est la concentration du calcium en mg/l;

$[CaCO_3]$: est la dureté calcique en $CaCO_3$;

V échantillon : est le volume de la solution à analyser;

N_{HCl} , V_{HCl} : sont respectivement la normalité et le volume versé de l HCl.

II.3. STABILISATION / SOLIDIFICATION PAR LIANT HYDRAULIQUE

II.3.1. Formulation

Les formulations retenues pour chaque matériau à base de liant hydraulique (CPA) dont les proportions de polluants, eau et le ciment étaient acceptables d'un point de vue mécanique sont déterminées d'après le protocole expérimental qui est conforme à la norme CEN 196-1.

Un rapport Eau/Ciment égal à 0.5 est utilisé dans cette étude pour favoriser le relargage des éléments chimiques. Chaque matériau est préparé dans un malaxeur de 3 kg. Le ciment et le déchet sont mélangés en premier à vitesse moyenne afin d'obtenir un mélange homogène pendant quelques minutes. L'eau déminéralisée a été utilisée pour éviter l'ajout éventuel des espèces polluantes (métaux lourds) en traces supplémentaires dans les échantillons, il est alors nécessaire de stopper l'agitation pour racler le fond du malaxeur à l'aide d'une spatule afin d'assurer l'hydratation de tout le mélange.

Ensuite, les formulations à base de ciment sont moulés pour préparer des éprouvettes avec des dimensions de $(4*4*16)$ cm³.

pour les essais mécaniques à 7 jours ainsi qu'à 28 jours. Des éprouvettes de $(4*4*4)$ cm³ ont été confectionnées pour préparer les blocs monolithiques pour le test de lixiviation sur monolithe TLM. Les matériaux S/S fabriqués sont protégés autant que possible de l'air ambiant pour éviter la précipitation de la calcite ($CaCO_3$) sur les faces extérieures (phénomène de carbonatation) car cette dernière contribue à la réduction de la porosité des matériaux S/S en superficie ce qui modifie la dynamique de relargage des éléments. Les formulations confectionnées dans cette étude sont présentées dans les tableaux II.1.

Tableau II.1. Formulation des matériaux à étudier .

Formulation des pâtes				
Nom de l'échantillon (g)	F 0%DN1	F 5%DN1	F 7.5%DN1	F 10%DN1
Ciment CPA (g)	1350	1350	1350	1350
Eau distille (g)	675	675	675	675
Déchet (g)	0	101.25	141.75	202.5
Rapport déchet/ciment	0	0.075	0.105	0.15
Rapport eau/ciment	0.5	0.5	0.5	0.5

II.3.2. Résistance à la traction et à la flexion

➤ Objectif de l'essai

Il s'agit de définir les qualités de résistance; c'est-à-dire de déterminer la contrainte de rupture à la traction par flexion et la contrainte de rupture à la compression des pâtes en fonction du pourcentage des fines.

II.3.2.1. Essai de traction par flexion

L'essai de rupture par flexion est effectué sur une éprouvette prismatique de $(4*4*16)$ cm³ en pâte placé sur deux roulants distant de 100 mm. En veillant à ce que l'axe longitudinal de l'éprouvette soit dans le plan de flexion de l'appareil. On actionne la machine qui va appliquer une charge progressive et continue et sans chocs à vitesse constante sur l'éprouvette jusqu'au moment de rupture. Ensuite, on récolte les résultats de la charge de rupture F_f et de la contrainte R_f correspondantes qui sont données directement par la machine d'essai. Cette contrainte est appelée résistance a la traction par flexion et si F_f est exprimée en Newton, R_f est exprimée en MPa.

II.3.2.2. Essai de compression

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

II.3.3. Tests de lixiviation sur matériaux S/S

II.3.3.1. Test de TCLP

Dans le but de vérifier l'efficacité de procédé de S/S on a refait le test TCLP pour comparer les teneurs en métaux relarguées avant et après S/S ainsi que l'analyse par diffraction au rayon-X sur matériaux S/S. Le liquide d'extraction du TCLP est un tampon d'acide acétique.

II.3.3.2. Test de l'influence du pH sur la solubilisation des polluants (IPH)

Ce test a pour but la détermination de la capacité a neutraliser les solutions acides ou basiques du matériau ainsi que la solubilisation des polluants en fonction du pH.

➤ Principe

Le matériau est fragmenté et mis en contact, pendant un certain laps de temps, avec des solutions contenant un acide fort ou une base forte pour un rapport L/S fixé. Les

paramètres expérimentaux sont choisis afin d'atteindre un état stationnaire dans les transferts de masse en fin de période de lixiviation pour des valeurs de pH stabilisées. Les valeurs de pH en fin de test estimées par un titrage préliminaire et doivent être comprises entre 2 et 13 selon la quantité d'acide ou de base introduite au départ.

Après une période de 48 heures, le pH de la solution de lixiviation est mesuré (c'est le pH naturel du matériau a $L/S = 10$)

➤ **Protocole expérimental**

Le test consiste en une mise en contact en parallèle de divers échantillons d'un matériau avec des solutions acides ou basiques de concentration différentes. Le matériau utilisé est broyé à 1 mm mais non séché. Cependant, on prend en compte son humidité pour obtenir précisément un ratio $L/S = 10$ ml/g.

Le pH est mesuré au bout de 2 jours (48h), quand l'état stationnaire est considéré atteint les solutions acides sont préparées avec de l'acide nitrique (HNO_3) 1M et les solutions basiques avec de la soude (NaOH) 1M. Afin de couvrir une large gamme de pH (les valeurs de pH en fin de test se situent entre 2 et 13).

Les flacons de lixiviation sont soumis a une agitation mécanique continue de 10 retournements/min pendant toute la durée du test.

Après 7 jours, les éluats obtenus sont filtrés a $0,45 \mu m$ et on mesure leur pH, conductivité et potentiel redox [48]. La solution est ensuite divisée en deux parties l'une sera utilisée pour l'analyse des anions et l'autre sera acidifiée à $pH < 2$ avec de l'acide nitrique concentré (65%) pour l'analyse des cations et des métaux lourds.

II.3.3.3. Test de l'eau de pore (EP) et de la fraction maximale mobilisable (FMM)

La détermination de la composition de l'eau des pores nécessite son extraction a des pressions élevées (> 1 atm) et est par conséquent difficile a réaliser. Le test propose reproduit des rapport L/S décroissants nous permettant d'extrapoler les résultats pour une quantité de matériau et un volume de liquide correspondant a la porosité du bloc monolithique : c'est l'estimation de la composition de l'eau des pores du matériau. Par le même principe, la reproduction des ratios L/S croissants nous permet d'estimer la fraction maximale mobilisable des espèces considérées.

➤ **Principe**

Le test consiste en une mise en contact du matériau finement broyé (dont on suppose qu'on pourra extraire toute l'eau par une installation de filtration) avec des volumes différents

d'eau déminéralisée. L'analyse physico-chimique des éluâts nous permet de déterminer l'évolution des concentrations des espèces chimiques en fonction de la variation des rapports L/S. Si le nombre de points expérimentaux est suffisant pour déterminer une telle tendance, une extrapolation de la composition de l'eau des pores est alors possible.

➤ **Protocole expérimental**

Comme pour l'IpH, le matériau est broyé à 1 mm. Des échantillons solides sont mis en contact avec de l'eau déminéralisée. Les rapports L/S sont déterminés en tenant compte de l'humidité du matériau. Les rapports L/S proposés sont 200, 100, 50, 10, 5, 2 ml/g de matériau sec. Les flacons sont soumis à une agitation mécanique par retournements pendant 7 jours (10 retournements/min) à température ambiante (23 ± 3 °C). Les éluâts obtenus sont filtrés à $0,45 \mu\text{m}$ et on mesure leur pH, conductivité et potentiel redox. Ils sont ensuite divisés en 2 parties : l'une est acidifiée à $\text{pH} < 2$ avec de l'acide nitrique concentré (65 %) pour être soumise à l'analyse des métaux, tandis que l'autre sert à analyser les anions.

Tableau II.2. Présentations des quantités de matériaux nécessaires pour l'élaboration des tests EP et FMM.

	Rapport L/S	La masse du matériau en (g)
Test EP	2	100
	5	40
	10	20
Test FMM	50	4
	100	2
	200	1

II.3.3.4. Tests de lixiviation sur monolithe (TLM)

Les tests de lixiviation effectués sur les blocs monolithiques sont élaborés à partir de la procédure d'évaluation approfondie des procédés de Stabilisation/Solidification à base de liants hydrauliques proposée par l'ADEME [48]

➤ **Principe**

Le test TLM vise à caractériser les mécanismes de transfert de masse par l'observation des flux d'éléments chimiques relargués par les blocs monolithiques poreux. Le bloc est mis en contact avec un volume fixe de solution de lixiviation. La solution est renouvelée périodiquement et la dynamique du relargage de certains éléments est déterminée par l'analyse physico-chimique des éluâts obtenus. À chaque renouvellement de la solution de lixiviation, le rapport L/Sf est maintenu constant [48]

➤ Protocole expérimental

Deux cubes monolithiques de dimension $(4*4*4)$ cm³ sont mis en contact avec le lixiviant, eau déminéralisée (cas du milieu neutre) et une solution sulfatée de 5% de Na₂SO₄ (Équivaut à 33,8 g/L de SO₄²⁻, soit une concentration de 0,352 mol/L). Chaque bloc monolithique est placé dans une éprouvette en verre de volume d'un litre, suspendu par un fil permettant au lixiviant de circuler librement. De ce fait, le transfert de matière peut aussi s'effectuer par toutes les phases de bloc.

Les éprouvettes utilisées sont soigneusement fermés pour éviter au maximum l'admission d'air qui entraîne différents processus physico-chimiques tel que la carbonatation des solutions de lixiviation ce qui donne de mauvais résultats et l'évaporation des solutions. L'expérience est réalisée a température ambiante ($20 \pm 3C^\circ$) et à l'abri de la lumière

Le rythme de changement des solutions est imposée par les temps de contact matrice/solution qui sont successivement 6 heures, 18 heures, 1 jour, 2 jours, 5 jours, 7 jours et 20 jours. La durée totale du test est donc de 36 jours. A chaque renouvellement de solution, on veille a ce que le temps passe par les éprouvettes hors du lixiviant soit réduit au maximum. On prévoit également les étapes suivantes :

- la solution de lixiviation est récupérée après agitation du flacon et filtrée à 0.45µm, le précipité obtenu sur le papier filtre est mis pour sécher afin de déterminer les masses d'éventuelles particules retenues sur ce papier filtre;
- le nouveau volume de lixiviant est ajoute, le récipient fermé et la nouvelle séquence de lixiviation commence.

Dans un premier temps, on analyse les paramètres physicochimiques des éluâts : le pH et la conductivité. La solution est ensuite séparée en deux parties :

- la première est acidifiée a pH < 2 par l'acide nitrique 65 % pour le dosage des cations;
- la seconde est utilisée pour le dosage des anions.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats expérimentaux et leurs discussions. Les résultats de caractérisation de la boue pétrolière par l'utilisation de différentes analyses tels que : DRX, IRTF et SAA.

Les résultats du procédé Stabilisation/Solidification de la boue pétrolière par liants hydrauliques à savoir : formulation, résistance mécanique et les tests de lixiviations (TCLP, IPH, EP, FMM et TLM).

III.1. CARACTERISATION DE LA BOUE PETROLIERE

III.1.1. Teneur en eau, huile et solide

L'humidité du matériau représente la quantité d'eau libre qu'il contient. Les résultats obtenus en teneur en eau, huile et solide sont inscrits dans le (tableau III.1)

Tableau III.1. Teneur en eau, en huile et solide de la boue pétrolière

Echantillon	Teneur en eau %	Teneur en huile %	Teneur en solide %
DN1	17.4	75.3	7.3

D'après les résultats obtenus il est observé que la teneur en huile est élevée dans le déchet DN1 cela est dû à son taux élevés des hydrocarbures aromatique polycyclique qui ont un aspect très visqueux.

III.1.2. Diffraction aux rayons X (DRX)

Les principaux constituants de la boue pétrolière détectés après la diffraction au rayon X sont présentés sur la figure III.1 et le tableau III.2.

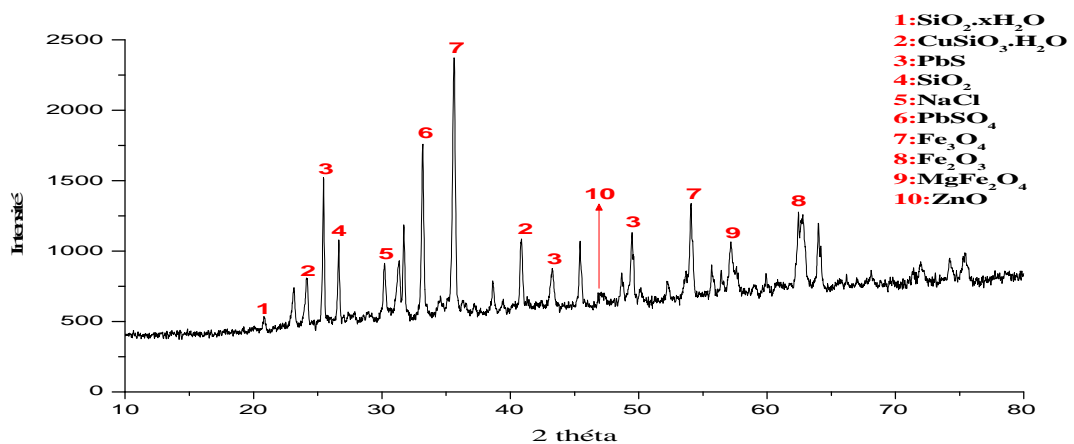


Figure III.1. Diffractogramme DRX pour le déchet DN1

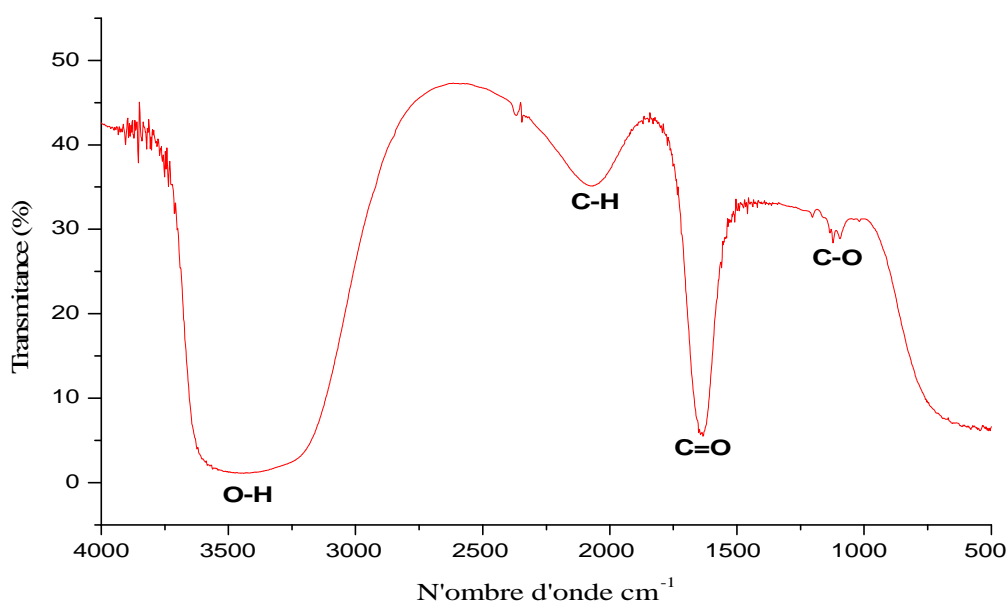
Tableau III.2. Les phases identifiées pour la boue (DN1)

	Phases	2 theta
1	SiO ₂ .xH ₂ O	20.805
2	CuSiO ₃ .H ₂ O	24.205- 40.869
3	PbS	25.452- 42.363- 49.484
4	SiO ₂	26.699
5	NaCl	30.10
6	PbSO ₄	33.161
7	Fe ₃ O ₄	35.654- 54.131
8	Fe ₂ O ₃	62.633
9	MgFe ₂ O ₄	57.192
10	ZnO	47.311

Le spectrogramme obtenu lors de cette caractérisation minéralogique montre la présence de plusieurs phases (mentionnée sur le spectrogramme) contenant les éléments chimiques tels que le cuivre, le plomb, le zinc et le fer.

III.1.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. L'IRTF permet de mesurer les absorbances d'énergie des liaisons chimiques (fonctions alcool, acides, méthyles, méthylène...etc.) de tous les composants présents dans les produits analysés et de les corrélérer à leurs concentrations, puisque l'intensité de l'absorption est directement proportionnelle à la concentration de la molécule considérée. La Figure III. 2 présente le spectre infrarouge de la de boue DN1.

**Figure III.2.** Spectres IR du déchet (DN1) entre 400 et 4000 cm⁻¹

Les groupements fonctionnels associés à chaque vibration sont illustrés dans le tableau III.3. La large des bandes présentent un maximum aux environs de 3416.81 cm^{-1} correspond aux groupements hydroxyles d'alcools ou d'acides. La bande d'absorption a environ de 1639 cm^{-1} correspond au cycle aromatique présent dans la boue, on a marqué la présence d'une bande de vibrations (C-H).

Les résultats obtenus sont configurés dans le tableau III.3.

Tableau III.3. Les groupements fonctionnels associés à chaque vibration de l'IRTF.

	Nombre d'onde cm^{-1}	Attributions
O-H	3100-3640	Elongation O-H
C-H	2000.98	Déformation C-H
C=O	1576-1660	Elongation C=O
C-O	1050-1125	Elongation C-O

III.1.4. Test de lixiviation TCLP

Le but de ce test est de déterminer les teneurs des éléments considérés comme polluants tels que le plomb, le zinc et le fer. Après caractérisation des lixiviats par la SAA on a abouti aux résultats illustrés sur le tableau III.4.

Tableau III.4. Concentrations de Pb^{2+} , Fe^{2+} et Zn^{2+} dans la boue (DN1)

Eléments	Concentration en mg/l	Concentration en mg/kg	Norme NF X31-21 (mg/kg)
Pb^{2+}	2.53	50.5	50
Zn^{2+}	27.29	545.8	250
Fe^{2+}	0.54	10.8	-

Les résultats enregistrés dans le tableau III.4 montrent que les concentrations moyennes des métaux lourds dangereux à savoir le plomb, le zinc et le fer sont importantes et dépassent la norme NF X31-21[49] ; de ce fait, ce déchet est classé comme déchet dangereux, toxique et ultime.

A cet effet, ce type de déchet doit subir un traitement de Stabilisation/Solidification par liant hydraulique afin de diminuer son potentiel polluant.

III.2. CARACTERISATION DES MATERIAUX STABILISE/SOLIDIFIE

III.2.1. Paramètres physiques

Les paramètres physiques des matériaux étudiés sont déterminés selon le protocole expérimental présenté dans le chapitre II.

III.2.1.1. Taux d'humidité

Le tableau III.5 présente le taux d'humidité pour les différentes formulations

Tableau III.5. Le taux d'humidité pour les différentes formulations

Formulations	F ₀ %DN1	F ₅ %DN1	F _{7.5} %DN1	F ₁₀ %DN1
% humidités	13.6	14.4	16.6	17.2

On enregistre une légère augmentation des taux d'humidité des matériaux formulés avec déchet par rapport au matériau sans déchet, cela est dû essentiellement à l'augmentation de la quantité de déchet dans les formulations. On constate aussi que le taux d'humidité est proportionnel à la quantité de déchet incorporé dans le matériau.

III.2.2. Résistance mécanique

La résistance à la flexion et à la compression des formulations confectionnées, a été suivie à 7 et à 28 jours de cure. Les figures III.3 et III.4 représentent l'évolution des résistances mécaniques des formulations confectionnées.

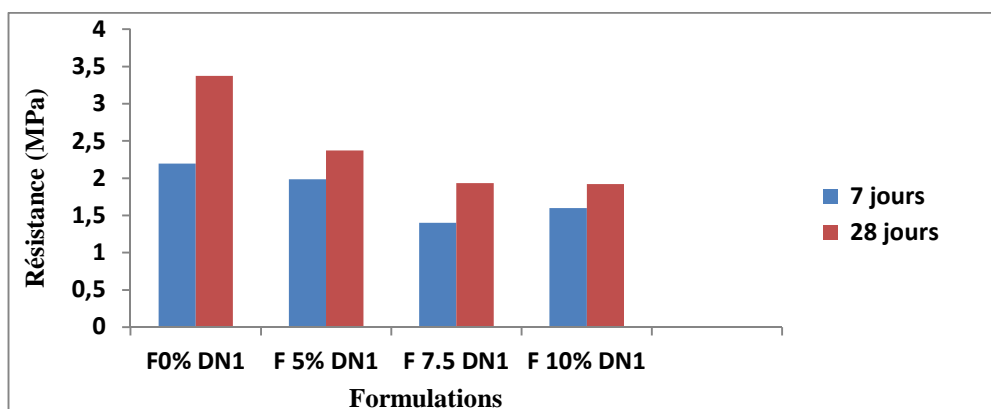


Figure III.3. Résistance à la flexion en fonction du pourcentage de déchet à 7 et à 28 jours

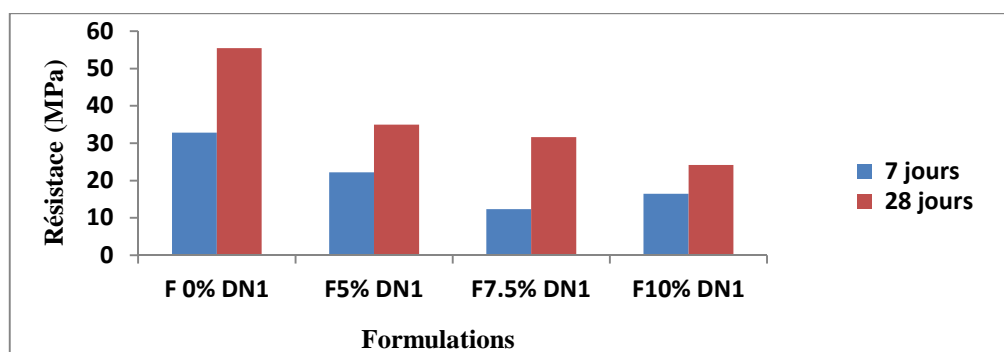


Figure III.4. Résistance à la compression en fonction du pourcentage de déchet à 7 et à 28 jours

D'après les résultats illustrés en figure III.4 on constate d'une part, les résistances mécaniques à la compression obtenues sont supérieures à la norme exigée qui est de l'ordre de 1MPa, et d'autre part les résistances mécaniques sont inversement proportionnelle au degré de contamination des formulations.

On conclut, que la résistance mécanique d'un matériau se distingue et dépend fortement de la quantité des polluants incorporée dans le matériau. Cette diminution est due à la formation des hydroxydes de zinc $Zn(OH)_2$ qui retardent l'hydratation du ciment.

III.2.3. Caractérisation des matériaux par des rayons X (DRX)

Afin de mieux illustrer les nouvelles phases formées dans la structure des matériaux S/S, une analyse minéralogique (DRX) a été réalisée sur nos formulations.

III.2.3.1. Matériau sans déchet

Les phases cristallisées obtenues lors de cet essai sont configurées dans la figure III.5 et le tableau III.6.

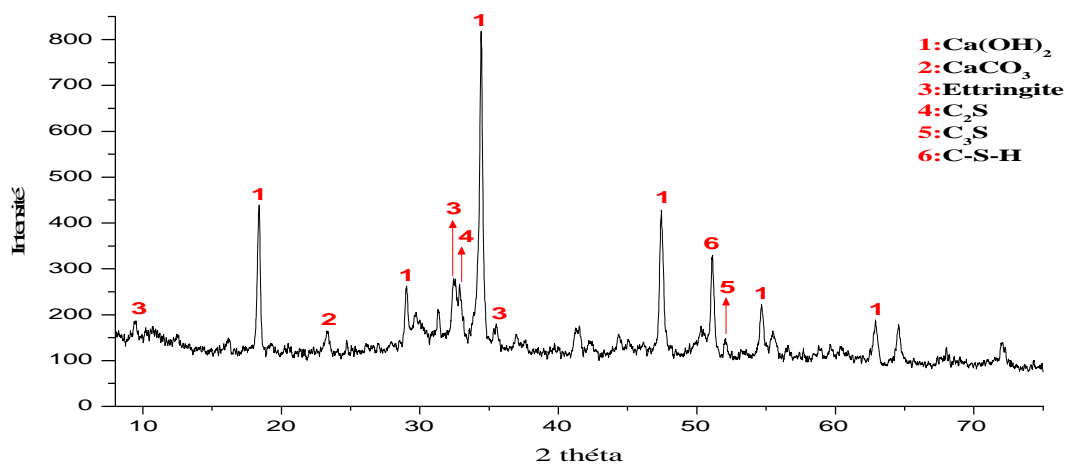


Figure III.5. Diffractogramme DRX pour la formulation témoin

Tableau III.6. Les phases identifiées pour la formulation témoin

	Phases	2 θ
1	Ca(OH) ₂	18.022- 28.697- 34.088- 47.270- 54.456- 62.628
2	CaCO ₃	23.321
3	Ettringite	9.056- 32.400- 35.115
4	C ₂ S	32.896
5	C ₃ S	52.092
6	C-S-H	50.18

L'analyse DRX de l'échantillon témoin montre la présence de la portlandite $Ca(OH)_2$ et de l'ettringite $Ca_6A_{12}(SO_4)_3OH_{12}.26H_2O$ qui sont le résultat de réactions d'hydratations.

L'alite C_2S et la bélite C_3S ont été observés indiquant la présence des grains de ciment anhydre dans le matériau.

III.2.3.2. Matériaux avec déchet

Les résultats obtenus sont présentés dans les figures III.6 à III.8. Les principaux constituants du déchet détectés à des valeurs d'angle de diffraction différentes sont illustrés aussi dans les tableaux allant de III.7 à III.9.

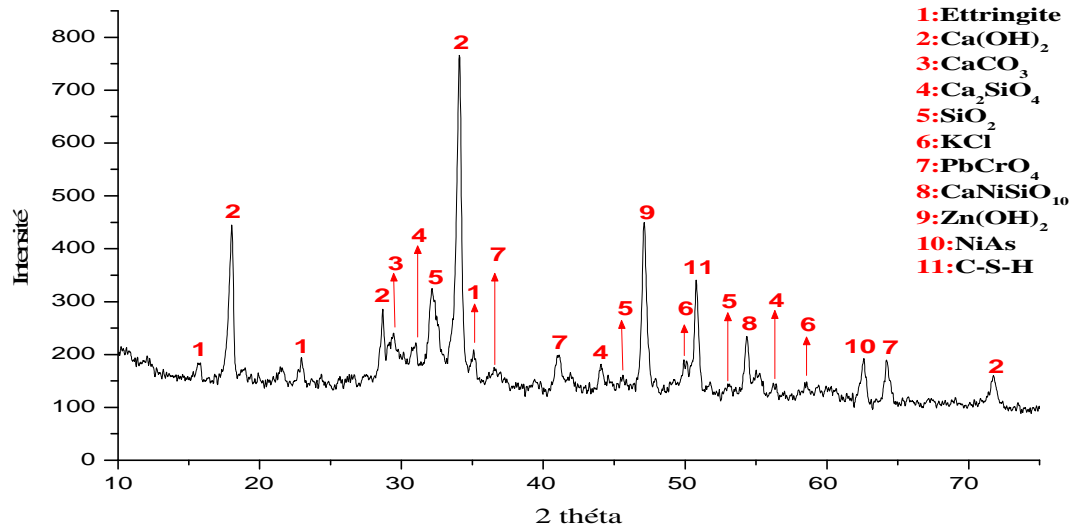


Figure III.6. Diffractogramme DRX pour la formulation F_{5%DN1}

Tableau III.7. Les phases identifiées pour la formulation F_{5%DN1}

	Phases	2 theta
1	Ettringite	15.860- 22.920- 35.115
2	Ca(OH) ₂	18.042- 28.697- 34.088- 71.829
3	CaCO ₃	29.449
4	Ca ₂ SiO ₄	31.10- 44.121- 56.205
5	SiO ₂	32.106- 45.715- 53.018
6	KCl	49.966- 58.603
7	PbCrO ₄	36.552- 40.934- 64.172
8	CaNiSiO ₁₀	54.2013
9	Zn(OH) ₂	47.042
10	NiAs	62.579
11	C-S-H	50.18

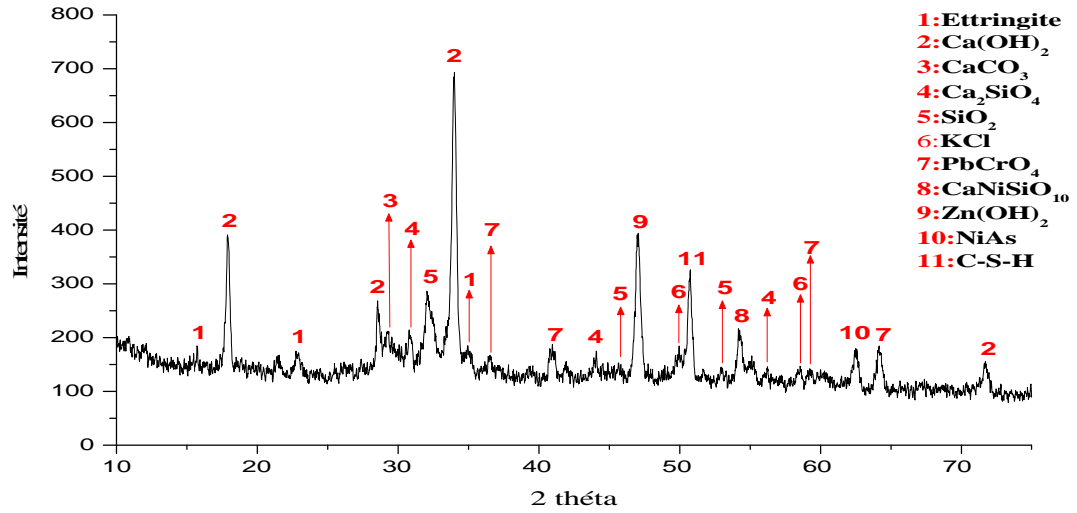


Figure III.7. Diffractogramme DRX pour l'échantillon $F_{DN1\ 7.5\%}$

Tableau III.8. Les phases identifiées pour l'échantillon $F_{7.5\%DN1}$

	Phases	2 θ
1	Ettringite	15.860- 22.920- 35.115
2	$Ca(OH)_2$	18.042- 28.697- 34.088-71.829
3	$CaCO_3$	29.447
4	Ca_2SiO_4	31.10- 44.121- 56.205
5	SiO_2	32.106-45.715-53.018
6	KCl	49.966-58.603
7	$PbCrO_4$	36.552- 40.934- 59.259- 64.172
8	$CaNiSiO_{10}$	54.213
9	$Zn(OH)_2$	47.042
10	NiAs	62.579
11	C-S-H	50.18

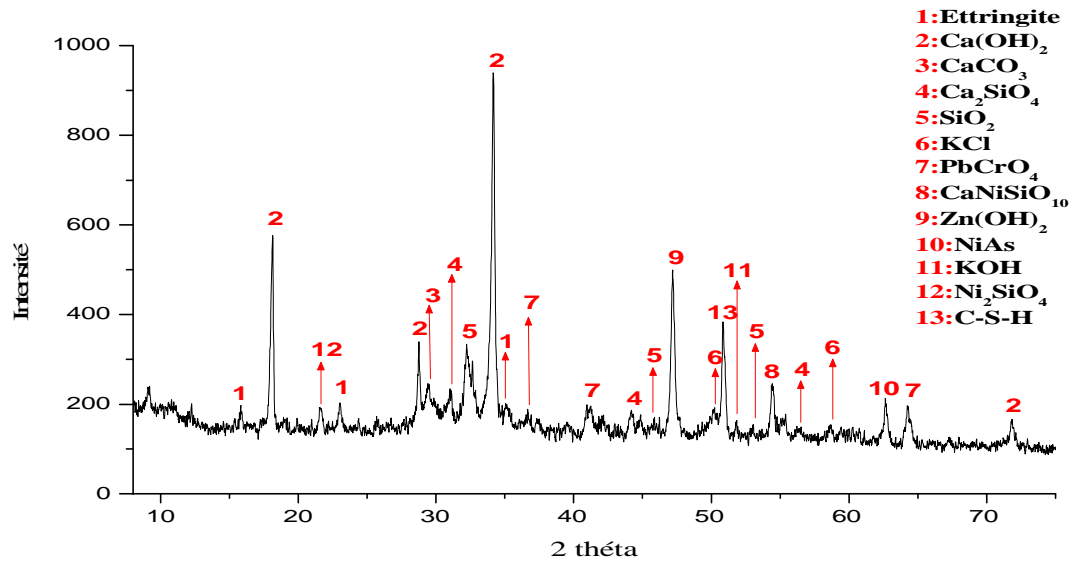


Figure III.8. Diffractogramme DRX pour l'échantillon F_{10%DN1}

Tableau III.9. Les phases identifiées pour l'échantillon F_{10%DN1}

	Phases	2 theta
1	Ettringite	15.860- 22.920- 35.115
2	Ca(OH) ₂	18.042- 28.697- 34.088- 71.829
3	CaCO ₃	29.447
4	Ca ₂ SiO ₄	31.10- 44.121- 56.205
5	SiO ₂	32.106- 45.715- 53.018
6	KCl	49.966- 58.603
7	PbCrO ₄	36.552- 40.934- 64.172
8	CaNiSiO ₁₀	54.213
9	Zn(OH) ₂	47.042
10	NiAs	62.579
11	KOH	51.847
12	Ni ₂ SiO ₄	21.25
13	C-S-H	50.18

L'étude des spectres obtenus par DRX pour les pâtes à ciment qui contiennent du déchet montre clairement la formation des phases cristallisées qui sont stimulées en métaux lourds, on cite essentiellement: le plomb (Pb²⁺), le chrome (Cr³⁺), le nickel (Ni²⁺), le zinc (Zn²⁺) et l'arsenic (As³⁺).

La phase Zn(OH)₂ a été détectée, elle est formée pendant l'hydratation du ciment par substitution du calcium par le zinc. Cette analyse comparative montre l'inexistence de ces phases dans la formulation témoin qui montre également l'efficacité du procédé dans le piégeage des métaux dans la structure du matériau. De ce fait, la source des métaux lourds est

bien confirmée et qui proviennent essentiellement du déchet incorporé dans les matrices cimentaires.

III.2.4. Caractérisation des matériaux par spectrophotométrie d'infrarouge

La technique IR nous apporte des réponses complémentaires intéressantes suite à l'analyse par DRX. Elle révèle différentes bandes de vibration de déformation et d'élongation dans nos formulations. L'identification des différentes bandes d'adsorption a été réalisée à l'aide des tables de vibration [50, 51, 52, 53].

III.2.4.1. Matériau sans déchet

La figure III.9 regroupe les différentes bandes de vibrations obtenues par infrarouge pour le matériau témoin.

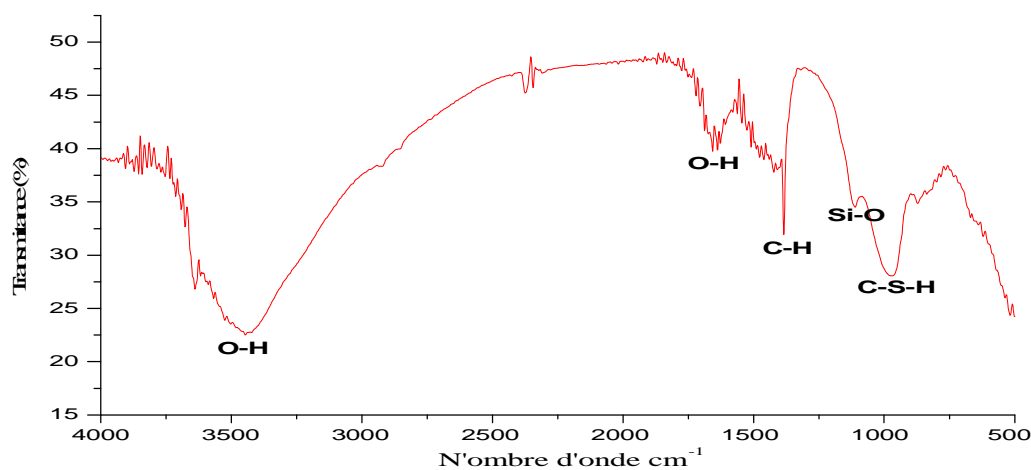


Figure III.9. Spectre IR pour l'échantillon témoin à 28 jours

Tableau III.10. Les bandes identifiées par IR du formulation sans déchet.

Fonction	Bande d'adsorption Cm^{-1}	Remarque
C-S-H	983.19	Vibration déformation d'une bande faible(C-H)
C-H	1383.11	Vibration déformation d'une bande moyenne (C-H)
O-H	1650.03	Vibration d'élongation d'une bande moyenne (O-H)
	3452.42	Vibration d'élongation d'une bande faible (O-H)
Si-O	1113.93	Vibration déformation d'une bande faible (Si-O)

D'après la figure III.9 et le tableau III.10 on remarque que le matériau à 28 jours a la présence des groupements fonctionnels tel que : le quartz, le silicate de calcium hydraté et la portlandite. La bande observée autour de 1650.03 cm^{-1} correspond à H_2O adsorbé.

III.2.4.2. Matériaux avec déchet

On constat aucune différence majeure dans la position et la forme des bandes pour les trois matériaux. Les différences d'intensités observées entre les trois matériaux sont dues à la nature et quantité du déchet incorporé dans les formulations pâtes a ciments. On présente dans la figure III.10 et le tableau III.11 les différents spectres infrarouge obtenus pour le matériau S/S.

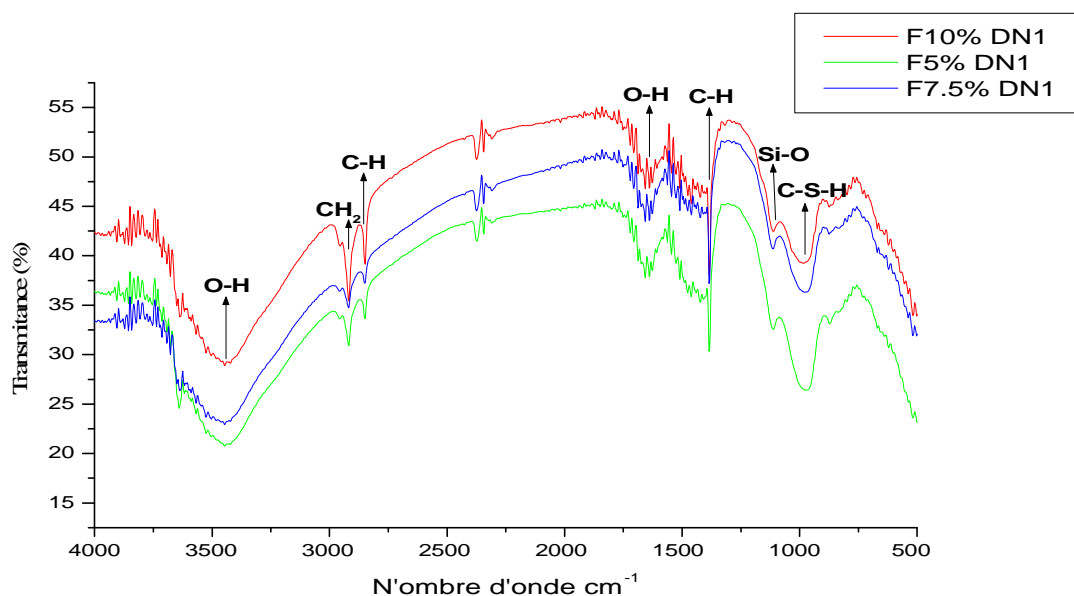


Figure III.10. Superposition de spectre infrarouge du matériau à 28 jours

Tableau III.11. Les bandes identifiées pour les trois formulations avec déchets.

Fonction	Bande d'absorption Cm-1	Remarque
C-S-H	983.19	Vibration déformation d'une bande faible (C-H)
Si-O	1113.93	Vibration déformation d'une bande faible (S-O)
O-H	1650.03	Vibration d'élongation d'une bande faible (O-H)
	3452.42	Vibration d'élongation d'une bande faible (O-H)
C-H	1384.11	Vibration déformation d'une bande moyenne (C-H)
	2850.66	Vibration déformation d'une bande faible (C-H)
CH2	2920.34	Vibration déformation d'une bande faible (C-H)

En premier lieu, aucune différence majeure dans la forme des bandes pour les trois matériaux n'apparaît sur les spectres de la figure III.10. Les différences d'intensité observées entre les matrices sont dues à l'épaisseur plus ou moins importante de la pastille analysée.

D'après les spectres IR, nous observons la présence des bandes correspondant à la vibration de la liaison Si-O, cette liaison peut provenir du quartz (SiO₂) des C-S-H. Nous constatons aussi l'apparition de la bande caractéristique des C-S-H qui est le résultat des réactions d'hydratation. La détection de la bande caractéristique de la portlandite autour de 3452.42 cm⁻¹ est confirmée par la DRX et une autre autour 1650.03 Cm⁻¹ correspond à H₂O adsorbé.

III.3. COMPORTEMENT DES MATERIAUX A LA LIXIVIATION

Pour caractériser quantitativement la mobilité des polluants, un ensemble de tests de lixiviation a été appliqué sur l'impact des déchets et des matériaux qui les incorporent sur l'environnement. Une lixiviation sur matériaux broyés, matériau âgé de 7 et 28 jours a été faite sur nos formulations.

III.3.1. Test TCLP

Les résultats obtenus pour le test TCLP sont illustrés dans le tableau.III.12 qui présente les valeurs de pH, de la conductivité et les concentrations du, Na⁺, K⁺, Cl⁻, Ca²⁺ SO₄²⁻, PO₄³⁻, Pb²⁺, Zn²⁺ et Fe²⁺ dans la solution de lixiviation.

Tableau.III.12. Résultats d'analyses chimiques obtenus sur le lixiviat obtenu par le test TCLP.

	TCLP					
	7 jours			28 jours		
	F 5%DN1	F7.5%DN1	F 10%DN1	F 5%DN1	F 7.5%DN1	F 10%DN1
pH	12.9	12.87	12.86	11.45	11.49	11.57
COND(ms/cm)	17.6	16.8	17.00	17.00	16.9	16.7
Na⁺(mg/kg)	1581.829	1744.068	1703.5084	1500.709	1622.948	1662.948
K⁺ (mg/kg)	24630.542	42692.939	42692.939	17241.379	24630.542	27093.596
Ca²⁺(mg/kg)	1280	1320	1400	1200	1240	1320
Cl(mg/kg)	3763	3479	3195	3550	3266	2982
SO₄²(mg/kg)	12000	13960	9680	15120	10520	14000
PO₄³(mg/kg)	0.829	4.223	0.226	3.393	0.075	0.980
Pb²⁺(mg/kg)	2.106	2.082	3.59	2.322	1.436	2.992
Zn²⁺(mg/kg)	5.748	5.6	4.838	6.864	5.742	6.536
Fe²⁺(mg/kg)	2.026	0.794	1.688	1.478	0.902	3.262

D'après les résultats enregistrés dans le tableau III.12 on constate que :

❖ Les valeurs des pH des lixiviats après TCLP, révèlent que les solutions de lixiviations obtenues sont des milieux fortement basiques, cela est dû essentiellement :

D'une part, à la dissolution de la portlandite au pH avoisinant 12.5 augmentant ainsi les cations Ca^{2+} et les anions OH^- dans le lixiviat et à la dissolution des silicates de calcium hydraté à $10.5 < \text{pH} < 12.5$.

La conductivité obtenue est très importante ce qui signifie une présence des métaux lourds dans le déchet étudié. En fait, la conductivité reflète la force ionique de la solution.

❖ Les concentrations des chlorures, plomb, sodium et potassium montrent que la lixiviation de ces éléments est moins élevée à 28 jours. Donc la quantité piégée dans la matrice cimentaire a été augmentée à 28 jours de cure.

➤ Pourcentage relargué

Afin de réaliser une comparaison entre les concentrations en métaux lourds avant et après S/S. On a représenté le pourcentage relargué de ces éléments dans le tableau III.13

Tableau III.13. Le pourcentage relargué en métaux lourds après S/S

Eléments	Pourcentage relargué (%)					
	7 jours			28 jours		
	F 5%DN1	F 7.5DN1	F 10%DN1	F 5%DN1	F 7.5%DN1	F 10%DN1
Pb²⁺	4.16	4.11	7.10	4.59	2.84	5.91
Fe²⁺	18.64	7.3	15.53	13.60	8.3	30.02
Zn²⁺	1.05	1.02	0.8	1.25	1.05	1.19

D'après les résultats portés sur le tableau III.13, on conclut que le traitement de la boue pétrolière par le procédé S/S est productif vu les pourcentages très bas de déchet relargué. Ce qui démontre l'efficacité de traitement des déchets par liant hydrauliques.

III.3.2 Test influence du pH (IPH)

La solubilisation des espèces chimiques contenues dans le matériau S/S est présentée dans le tableau III.14 ci-dessous.

Tableau III.14. Résultats d'analyse chimique de test IpH.

pH	IpH							
	2	4	6	7	8	10	12	13
COND(ms)	78	80.1	78.9	79.7	73.4	58.6	23.4	19.4
Na⁺(mg/kg)	10139.93	7604.94	12674	10139.93	10139.93	7604.94	7604.94	7604.4
K⁺(mg/kg)	4926.10	7389.16	7389.16	4926.10	4926.10	7389.16	4926.10	4926.10
Ca²⁺(mg/kg)	240	160	140	140	100	80	60	50
Cl⁻(mg/kg)	1384.5	1420	1491	1526.5	1775	2130	2485	2201
SO₄²⁻(mg/kg)	13588	4500	4960	5160	3480	5700	5480	6360
PO₄³⁻(mg/kg)	42.322	4.185	0.641	17.722	0.7541	18.099	1.055	0.641
Pb²⁺(mg/kg)	42.530	4.081	2.106	1.556	1.627	2.381	2.012	1.98
Zn²⁺(mg/kg)	60.72	42.00	26.26	2.649	2.184	1.048	1.156	1.321
Fe²⁺(mg/kg)	4.01	3.188	1.844	1.184	1.022	0.198	0.92	0.753

D'après les résultats regroupés dans le tableau III.14, on constate que :

❖ Les matériaux contiennent naturellement du sodium et du potassium qui proviennent principalement du ciment. Le sodium et le potassium donnent en présence d'eau des bases alcalines (NaOH et KOH), lesquelles contribuent à la basicité des matériaux.

❖ Les concentrations en sodium, potassium et chlorure sont indépendantes du pH des lixiviats.

❖ La concentration du calcium est fortement dépendante du pH elle diminue rapidement avec l'augmentation du pH. Le relargage semble être contrôlé par la dissolution des phases solides solubles contenant du calcium tel que le silicate de calcium hydraté (C-S-H), la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et les carbonates de calcium (CaCO_3).

❖ La concentration de Zn minimale est obtenue pour pH 10, alors que le maximum est obtenu dans la solution la plus acide (pH 2).

III 3.3. Test de l'eau des pores (EP) et fraction maximal mobilisable (FMM)

Les résultats obtenus pour les tests d'EP et FMM sont illustrés dans le tableau III.15 qui présente l'évolution de pH, la conductivité et les concentrations des espèces chimiques en solutions de lixiviations en fonction du rapport L/S.

Tableau III.15. Evolution du pH, la conductivité et les concentrations des espèces chimiques en fonction de L/S

L/S	EP			FMM		
	2	5	10	50	100	200
pH	11.87	11.84	11.79	11.70	11.64	11.52
COND (ms)	12.9	12.3	11.5	10.6	9.00	6.1
Na ⁺ (mg/l)	1267.23	113.78	760.34	56.77	34.46	24.33
K ⁺ (mg/l)	1724.13	985.22	492.61	78.81	39.40	24.63
Ca ²⁺ (mg/l)	48	42	38	34	30	28
Cl ⁻ (mg/l)	315.95	195.25	188.15	184.6	159.75	142
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	1468	896	3320	682	758	466
PO ₄ ³⁻ (mg/l)	0.030	0.224	0.682	0.086	0.088	0.316
Pb ²⁺ (mg/l)	23.04	18.22	7.18	1.187	0.478	0.462
Zn ²⁺ (mg/l)	2.086	1.056	0.917	0.872	0.18	0.1421
Fe ²⁺ (mg/l)	0.117	0.116	0.037	0.026	0.032	0.028

D'après le tableau III.15, on enregistre

❖ Une augmentation du pH et de la conductivité avec la diminution de rapport L/S. L'augmentation de la conductivité est indiquée par l'augmentation de la force ionique de la solution à analyser.

❖ La dépendance de la concentration du sodium et potassium du rapport L/S s'explique par le fait que ces éléments proviennent de la dissolution de phases fortement solubles. Les

concentrations de Na et K diminuent avec l'augmentation des rapports L/S. On peut déduire que l'eau des pores contient pratiquement toute la quantité disponible de ces éléments.

❖ Le comportement des chlorures et les sulfates est similaire à celui du sodium et du potassium. Dans ce cas on a enregistré des concentrations proches pour les faibles rapports L/S.

❖ Le plomb, métal amphotère, semble avoir une solubilité en accord avec la variation du pH. Les concentrations du plomb et du zinc plus élevées sont observées pour les rapports Liquide/Solide les plus faibles avec la diminution du pH.

❖ Les concentrations du calcium dépendent du contexte chimique (pH) et elle est liée à la solubilisation de la base de calcite telle que des phases silicate de calcium hydraté (C-S-H).

Le test de l'eau de pore (EP) et fraction maximal mobilisable (FMM) permet d'étudier l'évolution de la composition des solutions à l'équilibre avec la diminution de rapport L/S. de plus ce test permet d'estimer la concentration des éléments fortement solubles contenus initialement dans l'eau des pores saturés.

On conclut que la forte solubilisation des éléments chimiques est constatée dans les tests TCLP et IpH.

- La solubilité de Fe^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , PO_4^{3-} et Na^+ est remarquable dans le test IpH en comparaison avec les autres tests effectués, les éléments précédemment cités ont une forte solubilité dans la solution acide. Leurs concentrations sont respectivement 4.05, 60.72, 42.530, 42.322 et 12674 mg/kg pour un pH d'ordre 2 pour les espèces Fe^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , PO_4^{3-} et d'ordre 6 pour Na^+ .

- Le test TCLP présente des concentrations élevées en K^+ , Ca^{2+} , Cl^- et SO_4^{2-} qui sont d'ordre 42692.939, 1400, 3763 et 15120 mg/kg respectivement au pH très basique.

III 3.4. Test de lixiviation sur monolithe (TLM)

III.3.4.1. Paramètres physiques

Les figures III.11 et III.12 présentent l'évolution du pH et la conductivité des éluants obtenus après chaque séquence de lixiviation TLM réalisés sur matériau S/S dans les deux milieux. Les lixiviants utilisés sont l'eau déminéralisée et la solution sulfatée.

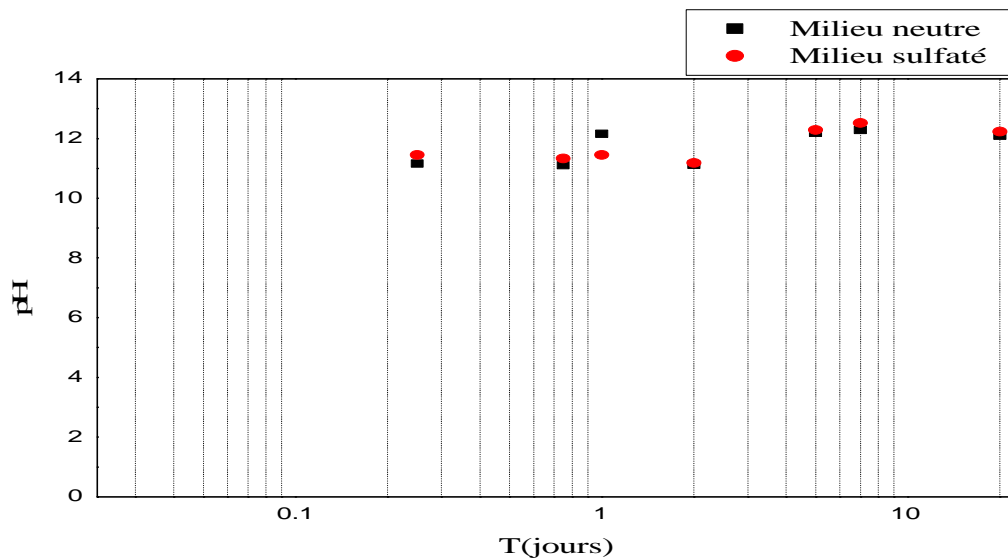


Figure III.11. Evolution du pH en fonction du temps de contact

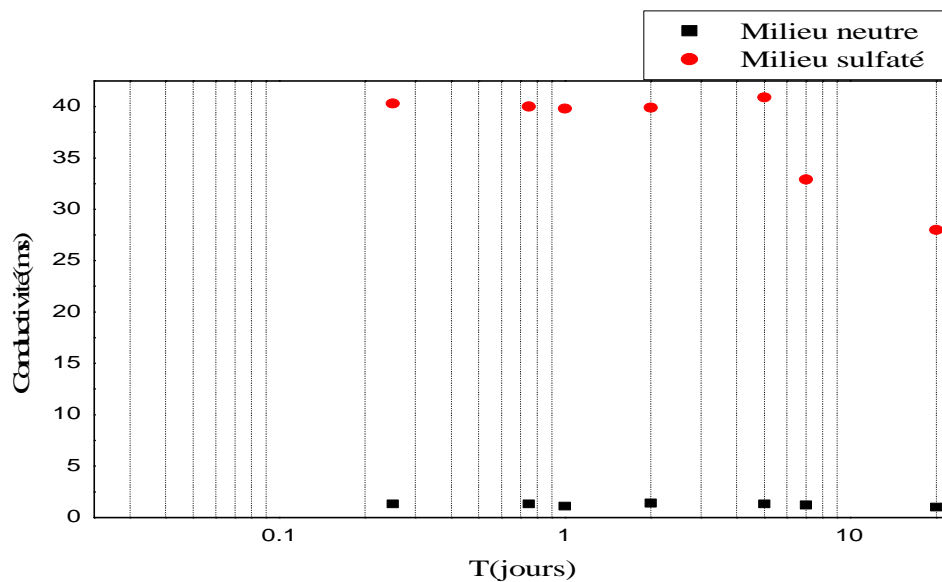


Figure III.12. Evolution de la conductivité en fonction du temps de contact.

D'après les résultats illustrés dans les figure III.11 et III.12 on constat que ;

- ❖ Le pH est élevé (très basique) d'environ $\text{pH}=12.3$ dans les deux milieux, cette basicité est due au relargage progressif et continu des espèces tels que le sodium et le potassium qui forment avec l'eau des bases alcalins de NaOH et KOH respectivement.
- ❖ L'évolution de la conductivité est plus importante dans le milieu sulfaté, elle reflète la force ionique entre les ions présents en solution (espèces chimiques relargués dans le milieu sulfaté).

III.3.4.2. Paramètres chimique

La solubilité des espèces chimiques sont présentés dans les figures III.13 à III.21

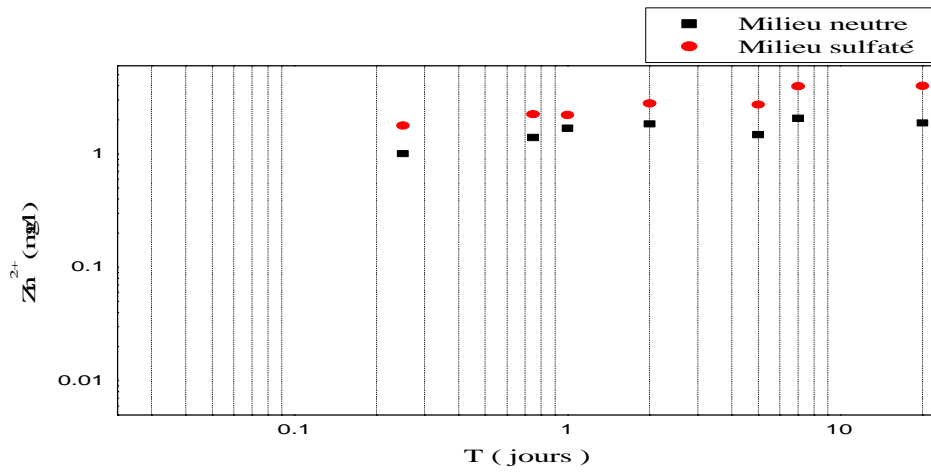


Figure III.13. Evolution de la concentration de zinc en fonction du temps de contact dans le milieu neutre et sulfaté

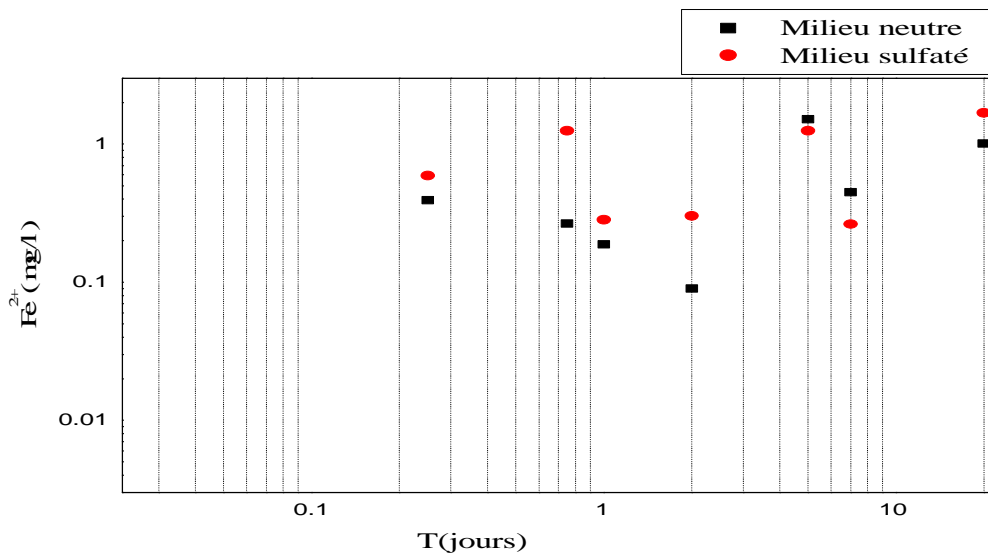


Figure III.14. Evolution de concentration de fer en fonction du temps de contact dans le milieu neutre et sulfaté

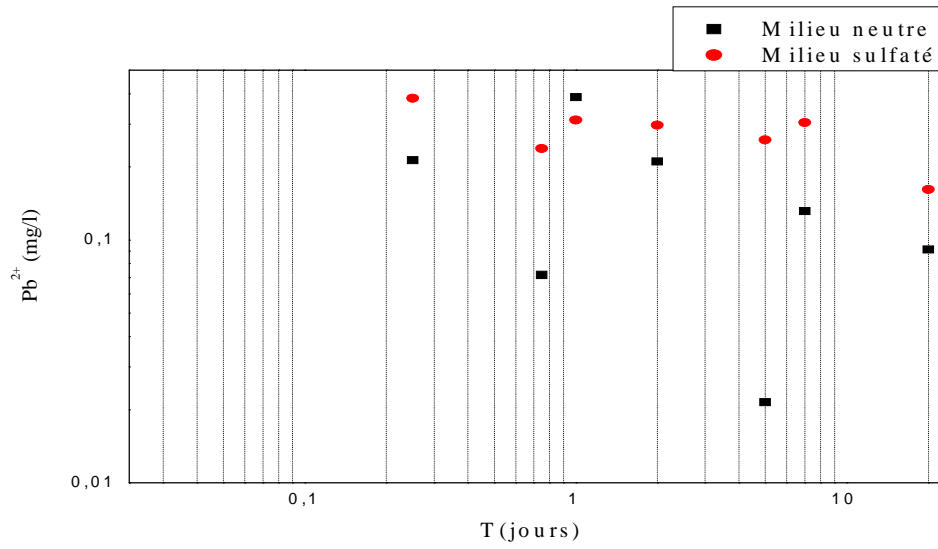


Figure III.15. Evolution de concentration de plomb en fonction du temps de contact dans le milieu neutre et sulfaté

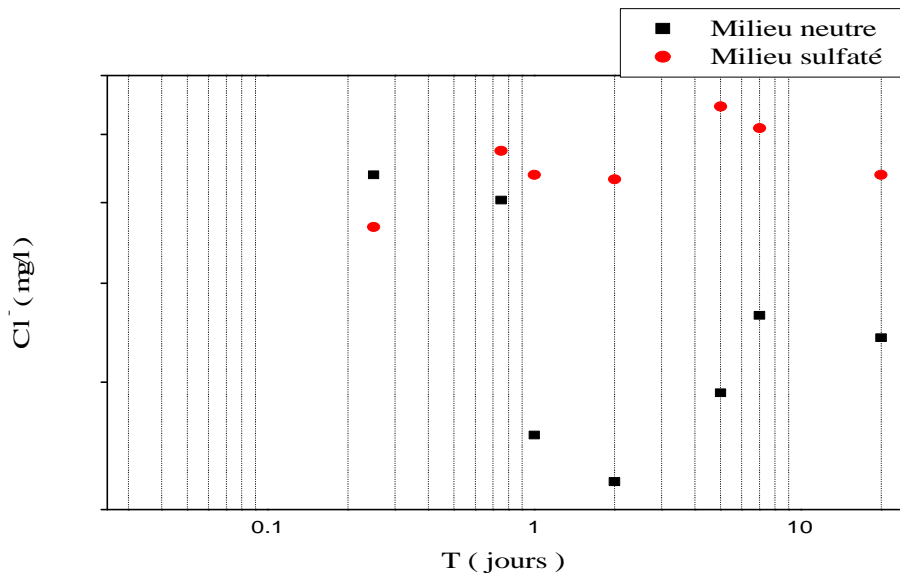


Figure III.16. Evolution de concentration de chlore en fonction du temps de contact dans le milieu neutre et sulfaté

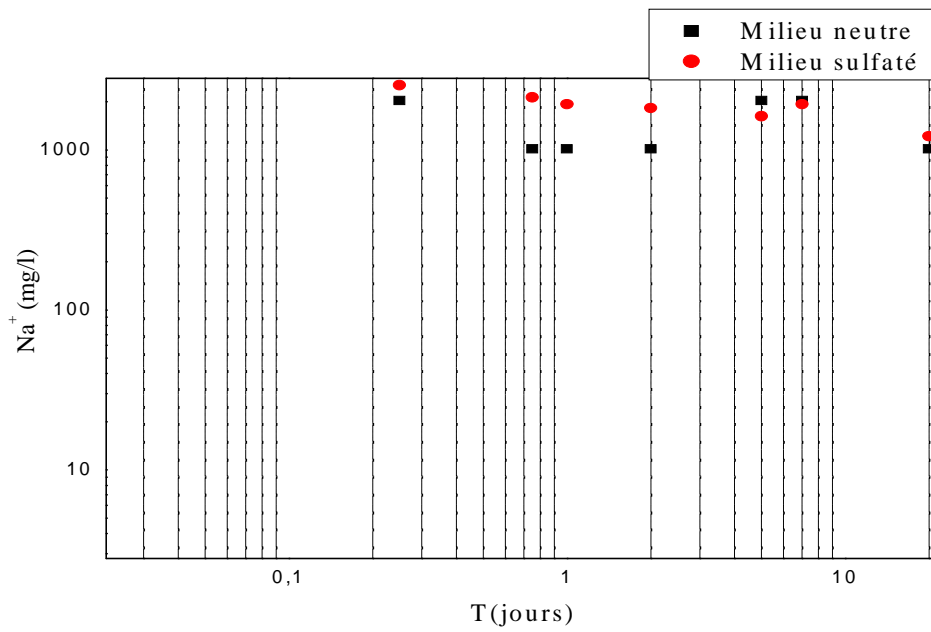


Figure III.17. Evolution de concentration de sodium en fonction du temps de contact dans le milieu neutre et sulfaté

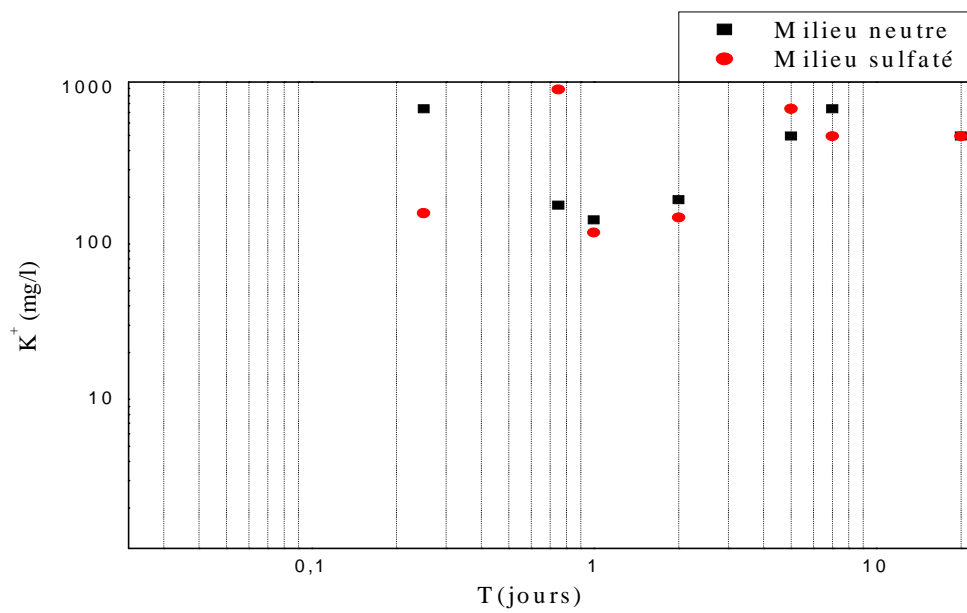


Figure III.18. Evolution de concentration de potassium en fonction du temps de contact dans le milieu neutre et sulfaté

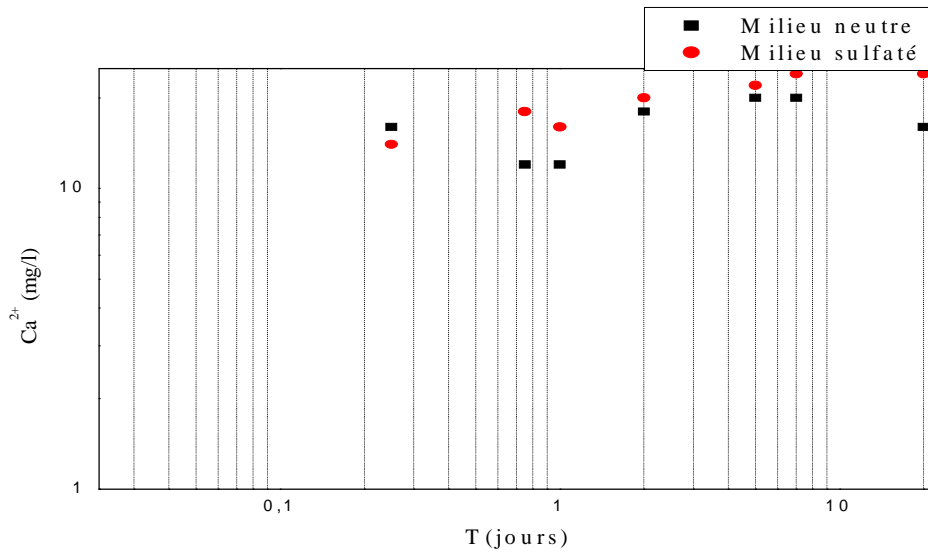


Figure III.19. Evolution de concentration de calcium en fonction du temps de contact dans le milieu neutre et sulfaté.

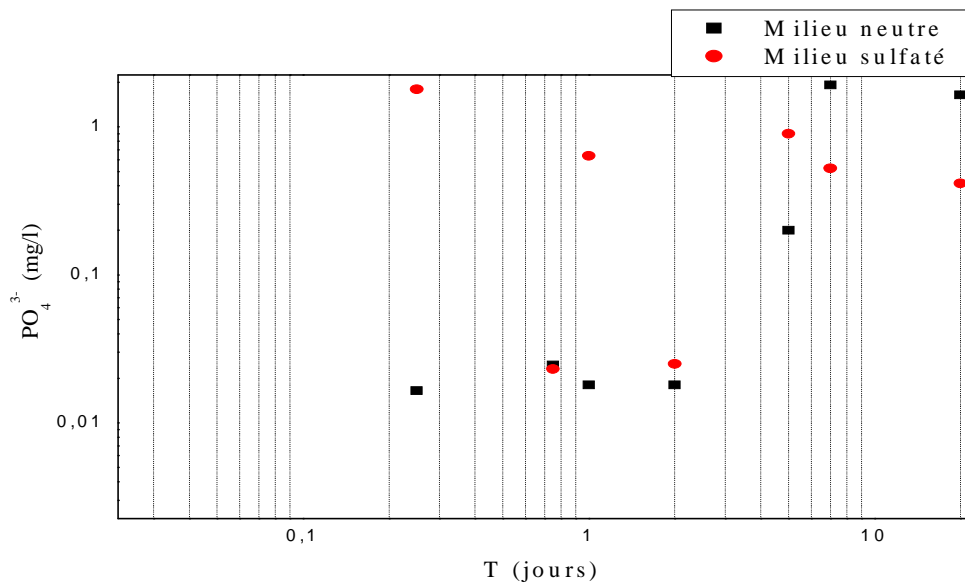


Figure III.20. Evolution de concentration de phosphate en fonction du temps de contact dans le milieu neutre et sulfaté

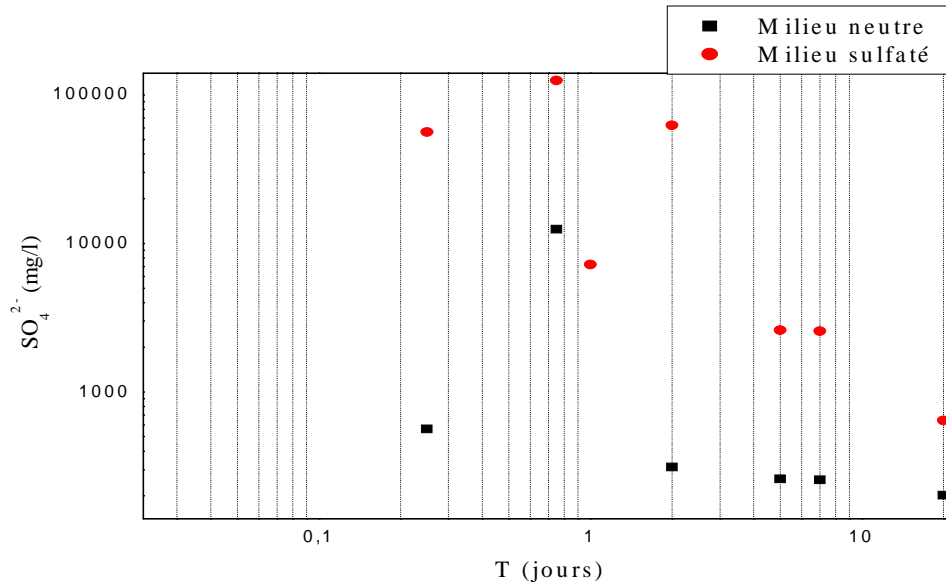


Figure III.21. Evolution de concentration de sulfate en fonction du temps de contact dans le milieu neutre et sulfaté

❖ Le relargage des espèces suivies dans le milieu sulfaté sont supérieurs à ceux du milieu neutre ceci est dû à la force ionique élevée de la solution sulfatée par rapport à celle de l'eau déminéralisée. Lorsque les blocs sont en contact avec la solution sulfatée plusieurs phénomènes peuvent être exécutés, une partie de la portlandite se dissout suivie par la diffusion des sulfates vers l'intérieur de la matrice cimentaire.

❖ Les concentrations du plomb diminuent en fonction du temps de contact du bloc monolithique avec la solution lixivante cela est dû au piégeage de cet élément par les phases formées pendant l'hydratation du ciment.

❖ d'après les figures 13, 17, 18, et 19, on constate que le taux de relargage de zinc, sodium, potassium et calcium respectivement presque stable dans les deux milieux.

CONCLUSION GENERALE

Notre étude s'inscrit dans une perspective de prédiction à moyen et à long terme du comportement à la lixiviation, obtenu par la Stabilisation/Solidification de déchet contenant des métaux lourds. L'objectif de cette étude est l'application d'une méthodologie simple permettant de caractériser le comportement de déchet à la lixiviation à moyen et long terme.

A travers cette étude, on tire les conclusions suivantes :

- Les résultats obtenus pour le déchet brut montrent que ce dernier est riche en métaux lourds. Les teneurs de ces espèces chimiques dépassent de loin la norme exigée pour la mise en CET;
- Il est recommandé de traiter ces déchets par un procédé adéquat, il s'avère que le procédé de stabilisation/solidification par liants hydrauliques est le mieux approprié vu sa facilité de mise en œuvre à froid et son bas prix de revient ;
- Les résistances mécaniques des formulations conçues sont satisfaisantes de bien de vue normes, ces dernières dépassent la norme autorisée qui est d'ordre de 1MPa ;
- La caractérisation par DRX a permis d'identifier des phases cristallisées dans les matériaux à savoir : la portlandite, ettringite et silicate de calcium hydraté dans la formulation sans déchet et $Zn(OH)_2$ dans les formulations avec déchets ce dernier retarde l'hydratation de ciment ;
- La caractérisation par IR a permis d'identifier les groupements fonctionnels dans les matériaux à savoir OH de la portlandite et C-S-C;
- Le taux d'humidité des matériaux formulés avec déchet est légèrement supérieur à ceux formulés sans déchet cela est due au taux d'humidité élevé dans la boue;
- Le test TCLP utilisé pour quantifier le caractère polluant du déchet incorporé dans les formulations révèle que ce dernier est piégé à l'intérieur des phases formées par S/S;
- Le test influence de pH sur la solubilisation des polluants (I_{pH}) a permis d'évaluer le pouvoir acido-basique du matériau et d'appréhender la résistance potentielle du matériau Solidifié/Stabilisé aux agressions acides;
- Le test eau de pore (EP) et fraction maximale mobilisable (FMM) réalisés sur nos matériaux broyés ont contribué à la détermination des propriétés intrinsèques des matériaux par rapport au comportement à la lixiviation en fonction du rapport L/S.

- Dans le test TLM les concentrations des espèces chimiques relarguées dans les deux milieux sont étudiées en fonction du temps et donnent des quantités cumulées petites par rapport au contenu initial du matériau en ces espèces dangereuses;

D'après ces résultats, on peut dire que le traitement de la boue par Stabilisation/Solidification est efficace.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : D. LOUATI, M. CHOURA. " Traitement par stabilisation/solidification de boues a l'huile de forages pétroliers génères par la compagnie agip bv tunisia." Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n°19, pp. 38. 2014.
- [2] : F. SANCHEZ, P. MOSZKOWICZ, R. BARNA, J. MEHU. " Modélisation des transferts de matière en milieu poreux : modèle couplé dissolution/diffusion." Déchets - Sciences Et Techniques - N° 4 - Décembre - 4 Trimestre, pp. 23. 1996.
- [3] : C. FANTOZZI-MERLE. "Etude de matériaux à base de liant hydraulique contenant des polluants organiques modèles : propriétés structurales et de transfert." L'Institut National Des Sciences Appliquées De Lyon, pp. 17-29. 2003.
- [4] : "Plan départemental d'élimination des déchets ménagers et assimilés de la sarthe." Conseil Générale De La Sarthe, Rev3, pp. 3-5. 2008.
- [5] : ADEME. "Les techniques de stabilisation des déchets industriels spéciaux". ADEME, pp. 105. 1996.
- [6] : H, BILLARD. "Centres de stockage des déchets - impacts et prospective - risques et impacts." Techniques De L'ingénieur, 2001.
- [7] : B. DOORNAERT, A. PICHARD. "Synthèse : Analyse et proposition de méthodes d'évaluation de la relation dose-réponse des effets cancérigènes induits par un mélange d'hydrocarbures aromatiques polycycliques." Environnement, Risques & Santé Vol. 4, N° 3 Institut National De L'environnement Et Des Risques Industriels (INERIS), pp. 206. 2005.
- [8] : L. BELKESSAM, P. LECOMTE, V. MILON. "Comparaison inter laboratoire de résultats d'analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans un sol." Déchets - Sciences Et Techniques N° 12 - 4- trimestre, pp. 41. 1998.

[9]: E. BARRIUSO, R. CALVET, M. SCHIAVON, G. SOULAS. "Les pesticides et les polluants organiques des sols- transformations et dissipation." Etude Et Gestion Des Sols, pp. 281.1996.

[10] : M.-P .NORINI. "Ecodynamique des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et des communautés microbiennes dans des sols à pollution mixte (HAP, métaux) avant et après traitement par biopile et par désorption thermique: Influence de la rhizosphère et de la mycorhization." Université Henri Poincaré, Nancy I – Géosciences, pp. 6. 2007.

[11]:N.T, EDWARDS. " Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans L'environnement- Terrestre." La Qualité Environnementale, pp.427. 1983.

[12] : B. LEMIERE, J.-J. SEGUIN, C. Le GUERN, D. GUYONNET, PH. BARANGER. "Guide sur le Comportement des Polluants dans les Sols et les Nappes". Bureau de Recherches Géologiques et Minières, pp.42. 2001.

[13] : "Hydrocarbures aromatiques polycycliques." Recommandations Canadiennes Pour La Qualité Des Sols: Environnement Et Santé Humaine, pp. 4. 2010.

[14]: M. DJELLOULI, V. ESPOSITO, S. TALEB, A. BENGHALEM, P. TUNDO. "Analyse préliminaire de la pollution de quelques sols par les HAPS (hydrocarbures aromatiques polycycliques) pour une agriculture durable." Agriculture Durable En Région Méditerranéenne, pp. 399. 2009.

[15]: M. L. Hasna, E. M. "Toxicologie : Les lourdes nuisances des métaux lourds." Mamouni Hasna Centre Anti Poison Et De Pharmacovigilance Du Maroc, pp. 3. 2014.

[16] : CENTRE SPIN, "Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation (les métaux lourds)." Axe " Génie Des Procédés" Ecole des Mines de Saint-Étienne, pp. 4-8. 1997.

[17] : M, DIETRICH. "Les métaux lourds et leurs effets sur la santé." Conférence, L'école Polytechnique De Zurich. 1998.

- [18] : J.BERTHELIN.PAUL-HENRI BOURRELIER. "Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Académie des sciences". Rappel n°42. Technique Et Documentation. 1998.
- [19] :M. CRINE. Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Turbune de l'eau, N°.561, pp. 3-19.1993.
- [20] : F. BELAIB. "Etude expérimentale de l'effet de la l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption." Thèse De Doctorat De L'université De Constantine. 2006.
- [21] : C. SING-TENIERE. "Etude des procédés de Stabilisation/Solidification (Des Déchets Solides Poreux) A Base De Liants Hydrauliques Ou De Liants Bitumineux". Thèse Doctorat : L'institut National Des Sciences Appliquées De Lyon, pp. 23. 1998.
- [22] : C. BRAZILLET, J. DOMAS. "Caractérisation des déchets". Institut National De L'environnement Industriel Et Des Risques, pp. 10. 2001.
- [23]: B. SAVARY, R. VINCENT, C. RODRIGUEZ, A. CHOLLOT. "Caractérisation des risques chimiques professionnels de la filière de gestion des déchets: analyse à priori des risques potentiels". Institut National De Recherche Et De Sécurité, pp. 24. 2004.
- [24] : Arrêté du 18 décembre 1992. "Relatif au stockage de certains déchets industriels spéciaux ultimes et stabilisés pour les installations existantes". Code Permanent Environnement Et Nuisances, pp. 94. 1994-1989B.
- [25] : Arrêté Du 18/12/92. "Relatif au stockage de certains déchets industriels spéciaux ultimes et stabilisés pour les installations nouvelles". NOR : ENVP9250386A. 2003.
- [26]: A. NAVARRO. "Déchets et environnement contribution de la stabilisation Contribution De La Stabilisation". Déchets - Sciences Et Techniques N° 16 – 4^{eme} trimestre, pp. 6. 1999.

- [27] : Y. BROUSSEAU, J-S. DUBE, É. HARDY. "La solidification/stabilisation Au ciment : un nouvel outil pour une gestion durable pur des sols contaminés." *Technique De L'ingénieur*, pp. 55. 2009.
- [28] : NORME CAMEROUNAISE NC 234. "Liants hydrauliques ciment : Les spécifications." pp. 4-11. 2005.
- [29] : P. TRILHE. "Ciments (mortiers, béton)." *Fiche De Risque Bossons Fute*. 2009.
- [30] : S. VUILLEMIN, S. MOREAU, F DELETANG, P. KOZLOWSKI, A TOUREAU, T. MAMBERTI - SHUTTERSTOCK. "Le ciment, un matériau d'avenir." *I-Nova*. 2014.
- [31] : A. VICHOT. "Chimie et habitat : Une science au service de l'innovation." *Olympiades Nationales De La Chimie*, pp. 2-3. 2005.
- [32]: L. DELABRE, A, THURET, C. PILORGET, J. FEVOTTE. "Matrice emplois-expositions aux poussières alvéolaires de ciment." *Institut De Veille Sanitaire*, pp. 5. 2007.
- [33] : C. SING-TENIERE. "Etude des procédés de stabilisation/solidification (des déchets solides poreux) à base de liants hydrauliques ou de liants bitumineux". *Thèse Doctorat : L'institut National Des Sciences Appliquées De Lyon*, pp. 36-37. 1998.
- [35]: D.L.COCKE, D. L., Mollah, M.Y.A. "The chemistry and leaching mechanisms of hazardous substances in cementitious solidification/stabilization systems". *Chemistry and Microstructure of solidified waste forms*, Edited by R.D. Spense. Boca Raton, the USA: Lewis Publishers, pp. 187-242. 1992.
- [34]: J-L. VIGNES. "Une vie de ciment: Expériences de chimie sur la mise en œuvre et les propriétés d'un matériau". *Bulletin De L'union Des Physiciens Vol. 90*, pp. 60. 1996.
- [36]: M. Y. A. MOLLAH, T. R. HESS, Y. N. T. SAI, EL AL. "An FTIR and XPS invertigations of the effects of carbonatation on the solidification/stabilisation of cement based systems-portland type V with zinc. *Cement and Concrete Reserarch*", vol. 28, n°3, pp. 335-340. 1993.

- [37]: T. DESCHAMPS, M. BENZAAZOUA, B. BUSSIÈRE, T. BELEM, M. MBONIMPA. " Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels ". Vertigo - la revue électronique en sciences de l'environnement [Online], Volume 7 Numéro 2. 2006.
- [38] :R. SEGNI. "Caractérisation structurale, propriétés d'échange et stabilité de matériaux de type hydrocalumite $[Ca_2M(OH)_6]^{+} [X_n^{1/n} X_h 2o]^{-}$ avec $M = Al, Fe$ et SC et $X = SO_4, cro_4, V_2O_7$ et sio_3 ." Thèse Doctorat, université blaise pascal école doctorale des sciences fondamentales, pp. 44. 2005.
- [39]: D. L. GRESS, T. EL-KORCHI. "Micro structural characterisation of cement-solidified heavy metal wastes". Chemistry and Microstructure of solidified waste forms, Edited By R.D. Spence, Boca Raton: The USA: Lewis Publishers, pp. 1992.
- [40]: A. IMYIM. "Méthodologie d'évaluation environnementale des déchets stabilisés/solidifiés par liants hydrauliques." Thèse Doctorat : l'institut national des sciences appliquées de Lyon, pp. 38. 2000.
- [41] : S. KAIBOUCHI. "Mâchefers d'Incinération d'Ordures Ménagères: contribution à l'étude des mécanismes de stabilisation par carbonatation et influence de la collecte sélective." Thèse Doctorat : Ecole doctorale : Chimie de Lyon (Chimie, Procédés, Environnement), pp. 50. 2004.
- [42] : "S-i-4v1 – essai de lixiviation de sols et déchets fragmentés, de sédiments et de boues méthode en batch." Institut Scientifique De Service Public, pp. 1. 2014.
- [43] : MEHU, J. ET. PERRODIN, Y. "Etude comparative et critique des normes et procédures retenues au plan international pour évaluer le potentiel polluant de déchets solidifiés." Villeurbanne(Fr):RE.CO.R.D, Rapport N°91-302, pp. 128. 1998.
- [44] :R. DUVAL, H. HORNAIN. "La durabilité des bétons vis-à-vis des eaux agressives. In : durabilité des bétons " J. baron et J.P. olivier (Eds), paris : presse de l'Ecole nationale des ponts et chaussées, pp. 351-394. 1992.

[45]:B. PLANTE, B. BUSSIERE, H. BOUZAHZAH, M. BENZAAZOUA, ISABELLE DEMERS, EL-HADJI BABACAR KANDJI. "Revue de littérature en vue de la mise à jour du guide de caractérisation des résidus miniers et du minerai." Institut De Recherche En Mines Et En Environnement, pp.31.2015.

[46]: J. VANDEGANS, A-M. DE KERSABIEC, M. HOENIG. "Spectrométrie d'absorption atomique." Technique De L'ingénieur. 1997.

[47]:F. DERRADJI1, N. KHERICI., M. ROMEO, R. CARUBA. "Aptitude des eaux de la vallée de la Seybouse à l'irrigation (Nord-Est algérien)." Sécheresse n° 4, vol. 15, pp.355. 2004.

[48]:IMYIM, P. MOSZKOWICZ, L. TIRUTA-BARNA, F. SANCHEZ, R. BARNA, J. MEHU. "Mise au point d'une boîte à outils de tests de lixiviation pour l'évaluation du flux de polluants émis d'un déchet solide." Déchets - Sciences Et Techniques N° 18 - 2ème trimestre, pp.16-17. 2000.

[49] : AFNOR "Caractérisation du déchet -Essai de lixiviation d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification NF X31-21." 2012.

[50]: R. YLMÉN, U. JAGLID, B-M STEENARI, I PANAS . "Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques." Cement And Concrete Research, pp. 434. 2009.

[51]: M. HORGNIÉS, P. WILLIEME, O. GABET. "Influence of the surface properties of concrete on the adhesion of coating: Characterization of the interface by peel test and FT-IR spectroscopy." Progress In Organic Coatings, pp.363. 2011.

[52]: A.M. Barberena-Fernández, P.M. Carmona-Quiroga, M.T. Blanco-Varela. "Interaction of teos with cementitious materials: chemical and physical effects." Institut De Ciencias De La Construcción Eduardo Torroja (Ietcc-CSIC), C/ Serrano Galvache 4, 28033.

[53]: A-S. BENOSMAN¹, M. MOULI, H. TAIBI, M. BELBACHIR, Y. SENHADJI, I. BEHLOULI, D. HOUIVET."Mineralogical Study of Polymer-Mortar Composites with PET Polymer by Means of Spectroscopic Analyses", pp. 142. 2012.

COURBES D'ETALONNAGES

Les différentes techniques utilisées (SAA et UV) pour l'analyse des différentes espèces étudiées se basent sur les données expérimentales présentées dans les figures suivant :

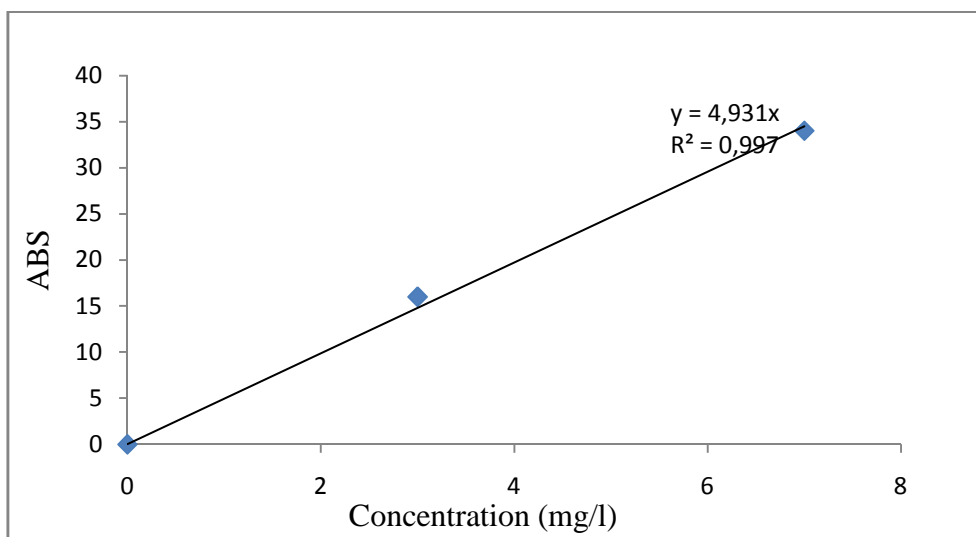


Figure I- la courbe d'étalonnage du sodium

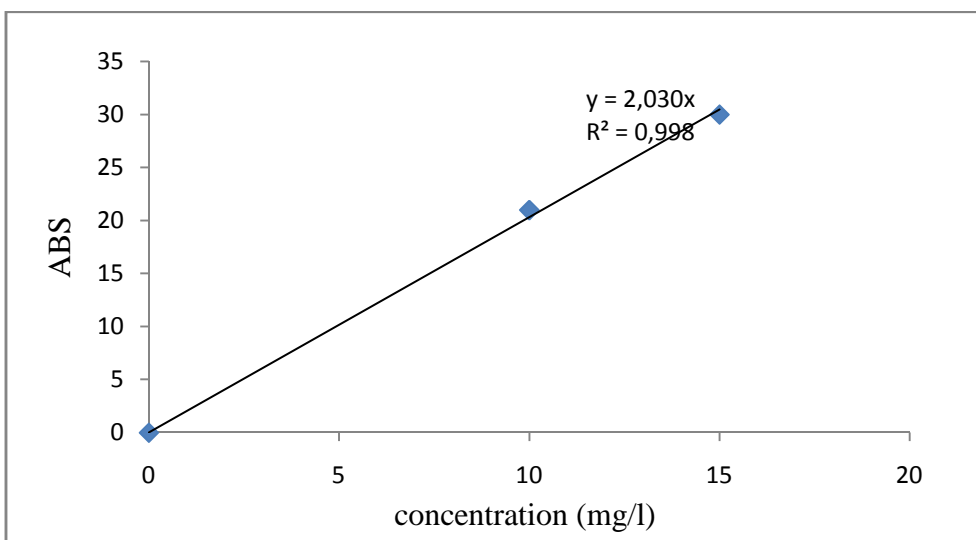


Figure II- courbe d'étalonnage du potassium

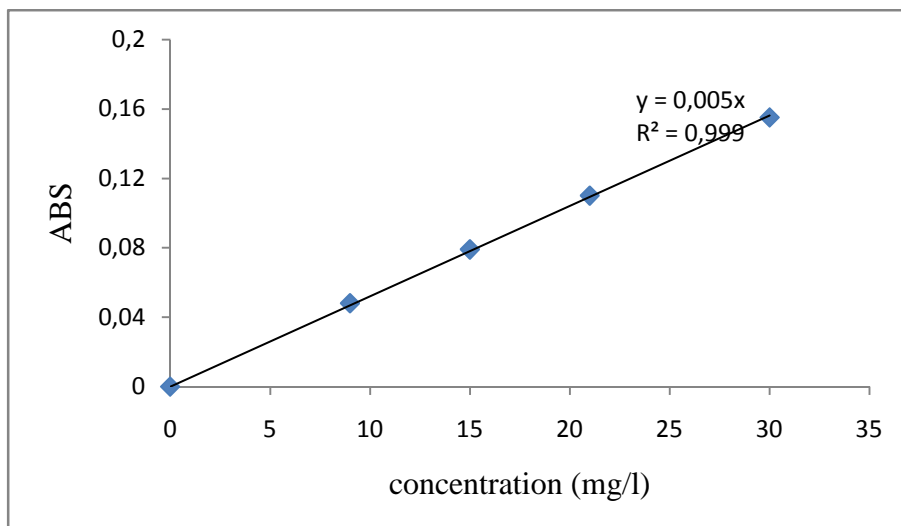


Figure III- courbe d'étalonnage des sulfates.

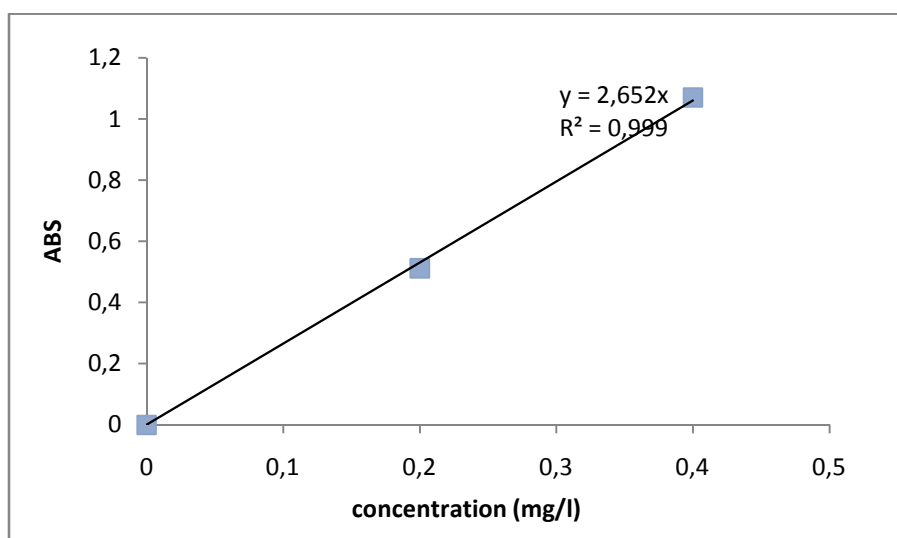


Figure IV- courbe d'étalonnage des phosphates

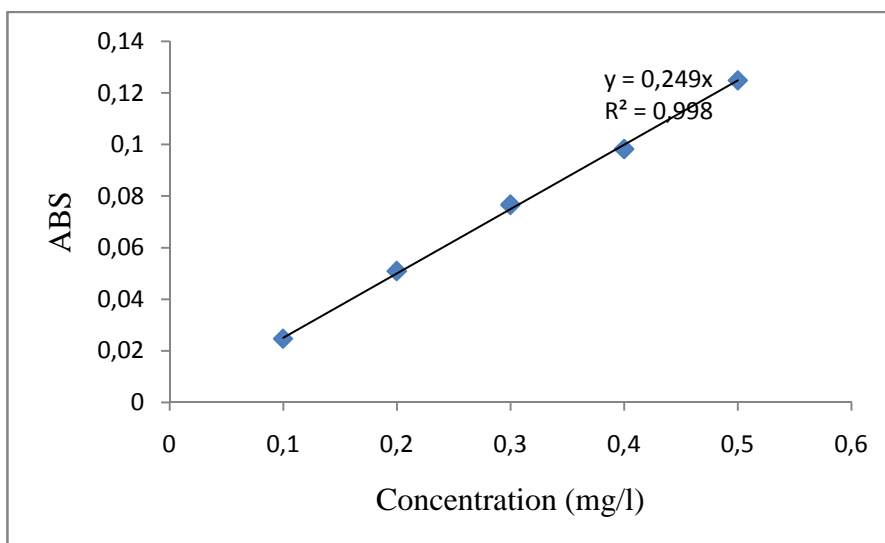


Figure V- courbe d'étalonnage de Zinc

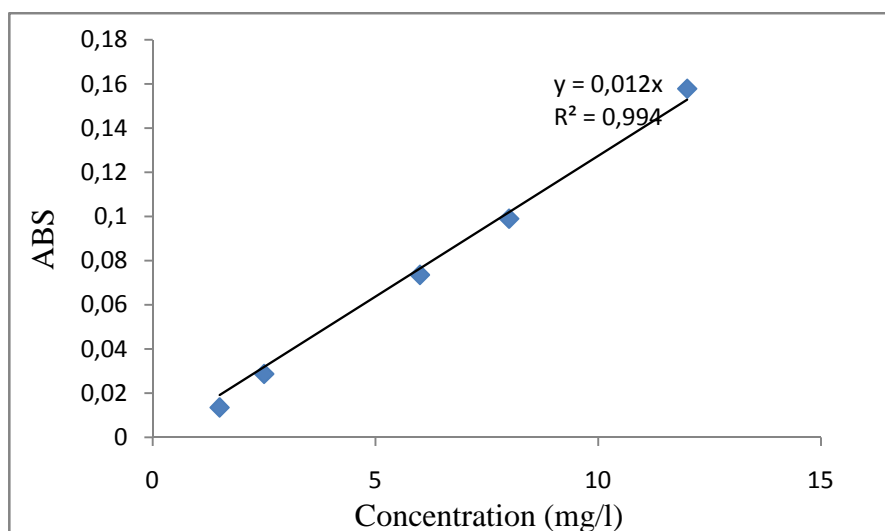


Figure VI- courbe d'étalonnage du Plomb

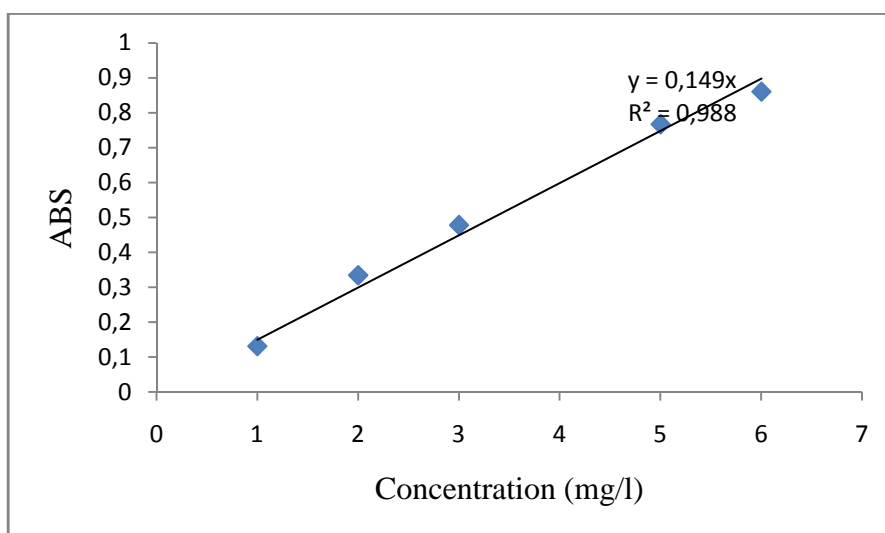


Figure VII- courbe d'étalonnage de Fer

RESUME

A travers l'étude réalisée sur la caractérisation et traitement par stabilisation/solidification aux liants hydrauliques d'un résidu pétrolier, il ressort que ce résidu est riche en matière organique et en métaux lourds. Cependant, ce résidu pétrolier est classé parmi les déchets ultimes.

En effet, la TCLP parmi les diverses techniques utilisées pour étudier la mobilité des polluants dans le liquide et le solide.

L'objectif visé dans cette étude consiste à déterminer certaines caractéristiques physico-chimiques du matériau étudié et l'influence d'un nombre restreint de paramètres sur le comportement à lixiviation.

Les analyses principales effectuées dans cette étude la DRX et IR qui nous a permis d'identifier les principales phases cristallisées et les fonctions chimiques du matériau et le TCLP pour évaluer le taux de relargage.

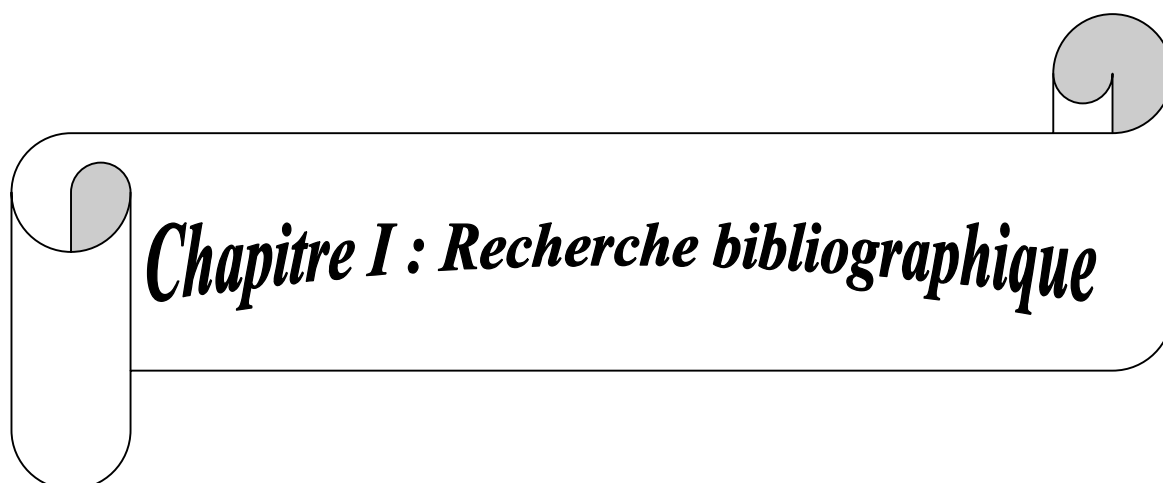
Les résultats obtenus montrent clairement l'efficacité de ce procédé dans le traitement par la réduction du caractère polluant de la boue.



Sommaire



Introduction générale



Chapitre I : Recherche bibliographique



Chapitre II : Matériels et méthodes

A decorative horizontal scroll graphic with a black outline and rounded ends. The scroll is partially unrolled, with the top edge curving upwards at both ends. The interior of the scroll is white, and the text is centered within it. The scroll is positioned horizontally across the middle of the page.

Chapitre III : Résultats et discussions



Conclusion générale



Références bibliographique

