

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés
Option : Génie de l'environnement



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

Option : Génie de l'Environnement

Présenté par

M^{elle} BELAKHDAR Amel

M^{elle} BENHIDJEB Célia

Thème

*Caractérisation et Solidification/stabilisation par des résidus
pétroliers par liant hydraulique*

Les membres du jury :

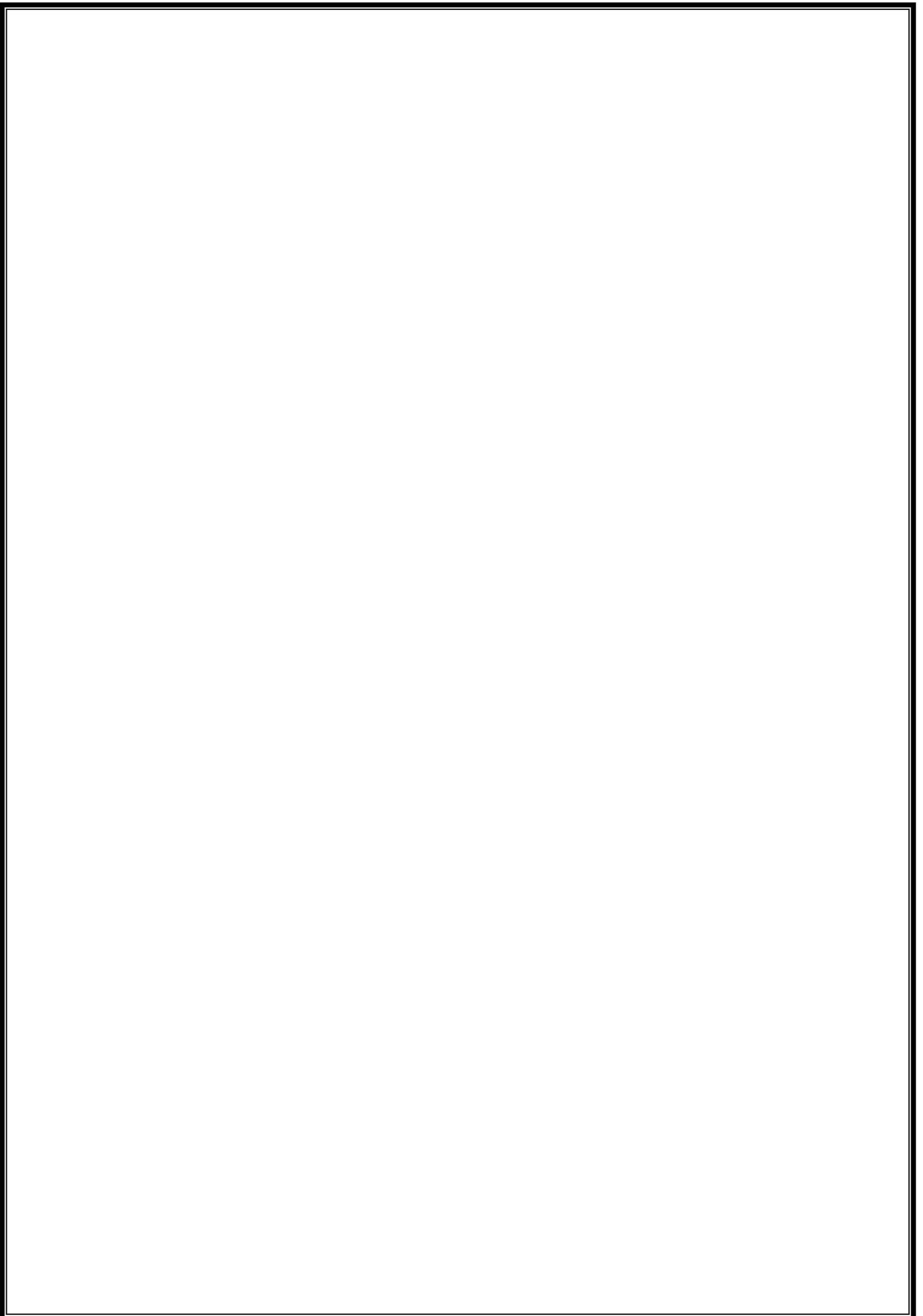
Président : Dr. A. BOUKAROUI

Examineur : Dr. F. BOUDRAHEM

Promoteur : Dr. K. MOUSSACEB

Co-promotrice : M^{elle}. D. BELLACHE

Année Universitaire 2015-2016



REMERCIEMENT

Remerciement

Nous tenons tout à remercier tout d'abord le dieu tout puissant pour la force et la patience pour mener à bien notre travail.

Nos remerciements les plus sincères vont à notre promoteur Dr MOUSSACEB et plus particulièrement à notre Co-promotrice M^{elle} BELLACHE qui a su nous conseiller, guider et surtout qui a toujours répondu présente même en son absence.

Nous tenons sans oublier de remercier les laboratoires « animalerie » et « biologie des sols » de la Faculté de Science de la Nature et de la Vie qui nous a laissé utiliser leurs laboratoires.

Nous remercions les membres du jury M^r BOUKAROUI le président, M^r BOUDRAHEM l'examineur d'avoir accepté de nous examiner.

DEDICACES

Dédicace

Je dédie ce travail

A la mémoire de mon père

A ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mes frères et sœurs, Yasmine Yacine Camila et Kamel qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.

A mon, très cher Karim qui a été un pilier pour moi.

A mes très chères tantes Fadila et Saida ainsi qu'à mon oncle Moussa pour toute l'affection qu'ils m'ont donnée et pour leurs précieux encouragements.

A la famille Ferdjallah, la famille Belakhadar, la famille Kerkar et la famille Agher.

A ma très chère amie et collègue sans qui je n'aurais pu tenir et finir ce travail.

Amel

Dédicace

Je dédie ce mémoire

A mes parents pour leur amour inestimable, leur confiance, leur soutien,

Leurs sacrifices et toutes les valeurs qu'ils ont su m'inculquer.

A mes sœurs et frères pour, leur complicité et leur présence malgré la distance qui nous
sépare.

A toute ma famille ainsi qu'à mes amis.

A ma très chère amie et collègue pour sa patience et son soutien sans qui je n'aurai pu finir ce
travail.

Célia

SOMMAIRE

Sommaire

Liste des Abréviations.....	I
Liste des Tableaux.....	II
Liste des Figures.....	III

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I. REVUES BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. CONTEXTE REGLEMENTAIRE CONCERNANT LA GESTION DES CHETS.....	1
I.1.1.Déchets Ultimes.....	1
I.1.2.Critères d’admissibilité des déchets au centre de stockage.....	2
I.2. Les grandes classes de polluants organiques et inorganiques rencontrés dans les sols et les déchets.....	2
I.2.1.Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP).....	3
I.2.1.1.Origine des HAP.....	3
I.2.1.2.Pollution des sols et des eaux par les HAP.....	3
I.2.1.3.Devenir des HAP dans les sols et déchets.....	4
I.2.1.4.Propriétés des HAP.....	5
I.2.1.5.Effets sur la santé et réglementation.....	6
I.2.2.Caractéristiques du naphtalène et du phénanthrène.....	7
I.2.3.Les métaux lourds.....	8
I.2.3.1.Généralité sur les métaux lourds.....	8
I.2.3.2.Hydrolyse des métaux lourds.....	9
I.2.3.3.Spécificité de la pollution par les métaux lourds.....	9
I.2.3.3.Toxicologie des métaux lourds.....	10
I.3.LA STABILISATION/SOLIDIFICATION À BASE DE LIANTS HYDRAULIQUES.....	12
I.3.1. Les ciments.....	13
I.3.1.1. Les différents types de ciments.....	14
I.3.1.2.Classe de résistance du ciment.....	16
I.3.1.3. Hydratation des ciments.....	17
I.3.1.4. Principales caractéristiques de la matrice cimentière.....	20

I.4.EVALUATION DU PROCÉDÉ DE STABILISATION/SOLIDIFICATION PAR LIANT HYDRAULIQUE.....	20
I.4.1.Généralités concernant l'évaluation environnementale.....	20
I.4.2.Tests de lixiviation.....	21
I.4.3. Facteurs influençant la lixiviation.....	22
I.5.ETAT DES CONNAISSANCES SUR LE COMPORTEMENT DEMOLÉCULES ORGANIQUES INCORPORÉES DANS UNE MATRICE CIMENTAIRE.....	23
I.5.3. La Stabilisation/Solidification de déchets contenant des polluants organiques.....	24
I.5.3.1.Les études académiques.....	24
I.5.3.2.Effet des polluants organiques sur les propriétés des matrices Cimentaires.....	25
I.5.3.3.Comportement à la lixiviation des polluants organiques dans les Matériaux Stabilisés/Solidifiés.....	26
I.5.3.4.Influence de la Matière Organique sur la lixiviation des polluants organiques.....	27
REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE	
CHAPITRE II. ECHANTILLONAGE, FORMULATIONS ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX	
II.1. ECHANTILLONNAGE.....	28
II.2. CARACTERISATION DES BOUES.....	28
II.2.1. Caractérisation des phases minéralogique par Diffraction des rayons X (DRX).....	28
II.2.2. Analyse par Spectrométrie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR).....	29
II.2.3. Analyse Calorimétrie Différentielle Couplés (DSC).....	30
II.2.4.Approche de la structure des matériaux par analyse au Microscope Electronique à Balayage Environnemental (MEBE-EDX).....	30
II.2.5. Détermination de la teneur en eau, huile et solide : méthode gravimétrique.....	30
II.2.5.1. Teneur en eau.....	30
II.2.5.2. Teneur en huile.....	31
II.2.5.3. Teneur en solide.....	31
II.2.6. Teneur en Asphaltènes, Maltènes et sédiment.....	31
II.2.7. Composition chimique des boues.....	32
II.2.7.1.Extraction SOXHLET.....	32
II.2.7.2.Test TCLP.....	33
II.2.7.2.1. Spectrométrie d'Absorption Atomique à flamme (SAA).....	33

II.2.7.2.2. Spectrophotométrie UV-Visible.....	34
II.3. STABILISATION SOLIDIFICATION PAR LIANT HYDRAULIQUE.....	34
I.3.1. Formulations des matériaux.....	34
II.3.2. Temps de début et fin de prise.....	35
II.3.3. Résistance à la traction et à la flexion.....	36
II.3.4. Tests de lixiviation sur matériaux S/S.....	36
II.3.4.1. Test de l'influence du pH sur la solubilisation des polluants (IpH).....	36
II.3.4.2. Test de l'influence de co-solvant sur la solubilisation des polluants.....	37
II.3.4.3. Test de l'eau des pores.....	37
II.3.4.4. Tests de lixiviation sur monolithe (TLM).....	38

CHAPITRE III RESULTAT ET DISCUSSION

III.1. CARACTERISATION DES BOUES PETROLIERES.....	40
III.1.1. Teneurs en eau, hydrocarbure volatile, huile et solide.....	40
III.1.2. Teneur en asphaltènes, Maltènes et sédiment.....	41
III.1.3. Caractérisation physico-chimique des boues.....	41
III.1.3.1. Propriétés physico-chimiques.....	41
III.1.3.2. Composition chimique élémentaire.....	42
III.1.4. Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB).....	42
III.1.4. Analyse minéralogique par Diffractomètre au rayon X (DRX).....	44
III.1.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	46
III.1.5. analyse calorimétrique (DSC).....	48
III.2. RESULTATS DU PROCEDE DE STABILISATION SOLIDIFICATION.....	50
III.2.1. Temps de prise.....	50
III.2.2. Résistance mécanique.....	51
III.2.3. Teneurs en eau (Taux d'humidité).....	52
III.2.4. Microscopie Electronique A Balayage (MEB).....	53
III.2.5. Analyse minéralogiques par diffractométrie à Rayon X.....	54
III.2.6. Analyse Infrarouge.....	55
III.2.7. Caractéristique chimiques élémentaire pour les matériaux S/S.....	56
III.2.7.1. Propriétés physico-chimiques.....	56
III.2.7.2. Composition chimique élémentaire.....	57
III.2.8. Etude de L'influence Du pH sur la Solubilisation (Test CNA).....	58
III.2.9. Tests de l'eau de pores (EP) et de la fraction maximale mobilisable (FMM)....	59
III.2.9.1. Evolution du pH en fonction du ratio Liquide/Solide.....	59
III.2.9.2. Solubilisation des éléments chimiques en fonction du ratio L/S.....	60

III.2.10. ETUDE DU COMPORTEMENT A LA LIXIVIATION (TLM).....	62
III.2.10.1.Évolution du pH en fonction du temps.....	62
III.2.11. Comportement à la lixiviation des espèces chimiques.....	62
III.2.12. Test Pour L'étude De L'influence Du Co-Solvant Sur La Solubilisation Des Polluants (TICS).....	65
CONCLUSION GENERALE.....	68
ANNEXE	

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES ABREVIATIONS

ADEME : Agence De l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie

AFNOR : Association Française de Normalisation

BTEX : Benzène, Toluène, Ethylbenzène, xylène

CEN : Comité European de Normalisation

CIRC : Centre International de la Recherche sur le Cancer

CNA : Capacité de Neutralisation Acide

CSDU : Centre de Stockage des Déchets Ultimes

DN1 : Dépôt Nord 1

DN2 : Dépôt Nord 2

DRX : Diffraction des Rayons X

DS: Depot Sud

DSC: Differential Scanning Calorimetry

E/C : Rapport Eau/Ciment

EDX: Energy Dispersive X-ray

ENV: European Norms Values

ENTP : Entreprise National de Transport pétroliers

ES1 : Echantillon Stabilisé 1

ES2 : Echantillon Stabilisé 2

ES3 : Echantillon Stabilisé 3

F_C : Force à la compression

FTIR : Infrarouge à Transformé de Fourier

HAP: Hydrocarbure Aromatique Polycyclique

IARC: International Agency for Research on Cancer

IpH: Influence du pH

L/S: Liquide/Solide

MEB: Microscope Electronique à Balayage

OMS: Organisation Mondiale de la Santé

pH: potentiel en Hydrogène

R_C: Résistance à la compression

S/S: Stabilisation/ Solidification

SAA: Spectrométrie d'Absorption Atomique

SARA: Saturé Aromatique Résine Asphaltènes

TCLP: Toxicity Characteristic Leaching Procedure

TLM: Test de Lixiviation sur Monolithe

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Liste des DSI Ultimes à stabiliser/solidifier.....	1
Tableau I.2 : Critère d'admission des déchets dans les décharges.....	2
Tableau I.3 : Propriétés physico-chimiques des HAP.....	5
Tableau I.4 : Potentiel cancérigène des HAP.....	7
Tableau I.5 : Effet toxiques des métaux lourds.....	11
Tableau I.6 : Composition chimique du clinker.....	13
Tableau I.7 : Composition minéralogique du clinker.....	14
Tableau I.8 : Les cinq types de ciment.....	14
Tableau I.9 : Les différents types de ciment et leur composition.....	15
Tableau I.10 : Classes de résistance du ciment.....	17
Tableau I.11 : Incorporation cristalochimique des éléments toxiques.....	24
Tableau II.1 : Elaboration des mortiers avec des quantités de déchets différents.....	35
Tableau III.1 : Paramètres physico-chimiques des boues pétrolières.....	42
Tableau III.2 : Composition chimique élémentaire des lixiviats propre à chaque boue.....	42
Tableau III.3 : Quantification EDX des déchets pétroliers.....	44
Tableau III.4 : Identification des bandes observé dans les spectres IR pour les déchets.....	48
Tableau III.5 : identification des bandes des spectres IR pour les spectres IR pour les poudres S/S.....	56
Tableau III.6 Paramètres physico-chimiques des matériaux étudiés.....	57
Tableau III.7 Composition chimique élémentaire des lixiviats propres a chaque boue.....	57
Tableau III.8 : Evolution caractéristique physico-chimique en fonction du ratio L/S.....	60
Tableau III.9 : Résultats expérimentaux pour TLM en milieu neutre.....	63
Tableau III.10 : Résultats expérimentaux pour TLM en milieu sulfaté.....	64

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Concentration des métaux lourds en fonction du Ph.....	9
Figure I.2 : Dégagement de chaleur au cours de l'hydratation d'un ciment portland.....	18
Figure II.1 : Extracteur Soxhlet.....	33
Figure III.1 : Variation des teneurs en eau volatile, huile et solide dans les échantillons DN1, DN2, DS, ENTP.....	40
Figure III.2 : Variation des teneurs en asphaltène, maltène et sédiment en fonction des déchets.....	41
Figure III.3 : Identification MEB-EDX DN1.....	43
Figure III.4 : Identification MEB-EDX DN2.....	43
Figure III.5 : Identification MEB-EDX DS.....	43
Figure III.6 : Identification MEB-EDX ENTP.....	43
Figure III.7 : Diffractogramme DRX des échantillons DN1, DN2, DS, ENTP sous forme brute.....	45
Figure III.8 : Diffractogramme DRX des échantillons DN1, DN2, DS, ENTP sous forme minérale.....	45
Figure III.9 : Spectre IR DN1.....	46
Figure III.10 : Spectre IR DN2.....	46
Figure III.11 : Spectre IR DS.....	47
Figure III.12 : Spectre IR ENTP.....	47
Figure III.13 : Thermogramme DN1.....	48
Figure III.14 : Thermogramme DN2.....	48
Figure III.15 : Thermogramme DS.....	49
Figure III.16 : Thermogramme ENTP.....	49
Figure III.17 : Variation du temps de début et de fin de prise pour les quatre matériaux.....	50
Figure III.18 : Variation de la compression mécanique en fonction des taux de déchets pour 7 et 28jours.....	51
Figure III.19 : Variation de la flexion mécanique en fonction des taux de déchets pour 7 et 28jours.....	51
Figure III.20 : Variation du taux d'humidité pour différent quantité de déchet « DN1 ».....	52
Figure III.21 : Image obtenu au MEB sur ES 5% 7jours.....	53
Figure III.22 : Image obtenu au MEB sur ES 5% 28jours.....	53
Figure III.23 : Image obtenu au MEB sur ES 7.5% 7jours.....	53

Figure III.24 : Image obtenu au MEB sur ES 7.5% 28jours.....	53
Figure III.25 : Image obtenu au MEB sur ES 10% 7jours.....	53
Figure III.26 : Image obtenu au MEB sur ES 10% 28jours.....	53
Figure III.27 :Diffractogramme DRX des echantillons de déchets « DN1 » stabilisé à 7jours.....	54
Figure III.28 : :Diffractogramme DRX des echantillons de déchets « DN1 » stabilisé à 28jours.....	54
Figure III.29 : Spectre IR pour les matériaux stabilisé/solidifié à 7jours.....	55
Figure III.30 : Spectre IR pour les matériaux stabilisé/solidifié à 28jours.....	56
Figure III.31 : Variation des concentrations en métaux lourd en fonction des pH.....	58
Figure III.32 : Variation des concentrations en anion en fonction des pH.....	59
Figure III.33 : Variation des concentrations en métaux alcalin en fonction des pH.....	59
Figure III.34 : Evolution des concentrations en métaux lourd en fonction du ratio L/S.....	60
Figure III.35 : Evolution des concentrations en métaux alcalin en fonction du ratio L/S.....	61
Figure III.36 : Evolution des concentrations en anion en fonction du ratio L/S.....	61
Figure III.37 : Evolution du pH en fonction du temps en heure pour le test TLM.....	62
Figure III.38 : Variation des concentrations des métaux lourds en fonction du taux méthanol ajouté.....	65
Figure III.39 : Variation des concentrations des anions en fonction du taux méthanol ajouté.....	65
Figure III.40 : Variation des concentrations des métaux alcalins en fonction du taux méthanol ajouté.....	66

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le développement qu'a vu l'industrie pendant le XIXe siècle et la première moitié du XXe s'est effectué tout en ignorant les conséquences environnementales des nouvelles pratiques de consommation et de production mises en œuvre. Le sens même du concept de «l'économie» perd de sa rationalité et est de moins en moins économes en matières premières et en énergie consommées et de plus en plus générateurs de déchets. Dans la seconde moitié du XXe siècle, les flux de produits matériels se sont intensifiés et globalisés à l'échelle de la planète. Les matières et matériaux utilisés se sont « artificialisés », avec des caractéristiques qui rendent plus difficile leur réinsertion dans les cycles biogéochimiques naturels. Depuis la fin des années cinquante, une prise de conscience écologique s'est développée; les évolutions démographiques, la raréfaction prévisible des ressources naturelles, les crises énergétiques, les catastrophes écologiques ont fixé des bornes à une croissance industrielle incontrôlée. Aujourd'hui, les préoccupations écologiques sont présentes dans la conception des procédés de tous les secteurs de l'activité économique et le management des entreprises intègre de plus en plus la composante environnementale. Les méthodes de gestion, de traitement et de valorisation des déchets sont au cœur de cette problématique et conditionnent souvent la pérennité des modes de production ou de consommation.

Les lois sur l'élimination et le traitement des déchets ultimes ont pour but de les stocker de manière définitive ou jusqu'à la mise au point de nouveaux procédés permettant une valorisation rentable dans le futur. La sévérité des nombreuses normes d'acceptation des Déchets Ultimes en centre de stockage ou en décharge a permis l'essor des procédés physico-chimiques d'inertage notamment par l'utilisation de la technique de Stabilisation/Solidification. La facilité de mise en œuvre du procédé de Stabilisation/Solidification par liant hydraulique et son faible coût justifient qu'il soit actuellement le plus utilisé parmi les différents procédés de Stabilisation existants (fixation physique, chimique, solidification et vitrification) et le plus utilisé en France pour le traitement de déchets minéraux ultimes.

Des équipes de recherche ainsi que des industriels mettent en avant le besoin d'étendre l'utilisation de la technique de Stabilisation/Solidification à des déchets inorganiques contenant un niveau plus ou moins important de polluants organiques. Toutefois, une validation préalable de ce procédé en termes d'immobilisation des polluants organiques et de stabilité du matériau issu du procédé s'avère nécessaire. En effet, dans de nombreux cas, les

polluants à risque (de nature organique ou inorganique) demeurant dans le déchet ultime peuvent être solubilisés au contact de l'eau circulant dans l'environnement. La dispersion des polluants dans l'environnement qui en résulte, dépendra de la solubilité des espèces polluantes mais également des qualités intrinsèques du matériau stabilisé/solidifié. Nous nous proposons d'évaluer l'impact de l'incorporation de polluants organiques modèles sur les propriétés physico-chimiques d'une matrice cimentaire et d'étudier sur le long terme, le relargage de ces polluants et de certains minéraux de la matrice en scénario de lixiviation.

La première partie de notre étude porte un regard bibliographique sur le sujet. Elle aborde les aspects réglementaires concernant les déchets ultimes ainsi que leurs classifications et leur impact sur l'environnement puis on développe le principe du procédé de Stabilisation/Solidification pour finir par les principales méthodes et tests abordé lors de l'évaluation environnementale du comportement de la matrice cimentaire contenant le déchet.

En deuxième partie on cite l'ensemble des pratiques utiliser lors de la partie expérimentale de notre étude ainsi que leurs principe et mode opératoire, ensuite on enchaîne par la troisième partie qui illustre les résultats obtenus lors de notre travail au laboratoire sur les boues de pétrole, les matrice cimentaire contenant différents pourcentage de ces dites boues de pétrole ainsi qu'une discussion sur la cinétique de relargage obtenue pour enfin conclure par un rappel des résultats obtenus et sur les perspectives qu'ils ouvrent.

CHAPITRE

I

CHAPITRE I. REVUES BIBLIOGRAPHIQUE

I.1.CONTEXTE REGLEMENTAIRE CONCERNANT LA GESTION DES DECHETS

Le déchet a été défini par la loi du 15 juillet 1975 comme étant tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit que son détenteur destine à l'abandon. Ce pendant cette définition a été modifiée par la loi n°92-646 du 13 juillet 1992 « Toute substance ou tout objet dont le détenteur se défait ou dont il a l'intention ou l'obligation de se défaire » [1].

I.1.1. Déchets Ultimes

Selon l'article L 541-1 du Code de l'environnement, un déchet ultime est considéré comme : « un déchet résultant ou non du traitement d'un déchet qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux » [2].

A ce titre, ils sont réglementairement les seuls à pouvoir être stockés (ou enfouis) dans un centre de stockage des déchets ultimes (CSDU). La gestion des déchets s'appuie donc désormais de plus en plus sur de nouvelles solutions et passe par un tri à la source, chez les particuliers comme dans les entreprises.

Le tableau I.1 présente la liste des déchets industriels spéciaux (DSI) ultimes à Stabiliser/Solidifier depuis le 30 mars 1995 et 1998.

Tableau I.1. Liste des DSI ultimes à Stabiliser/Solidifier [3].

Déchets catégorie A (30 mars 1995)	Résidu de l'incinération (cendres, déchets de l'épuration des fumées...etc.) ; Résidus de la métallurgie (poussières, scories et crasses de seconde fusion, boues d'usinage) ; Résidus de forage (suite à l'utilisation de fluides de forage à base d'hydrocarbures) ; Déchets minéraux de traitement chimique (tels que les oxydes et les sels métalliques, les sels minéraux, les catalyseurs usés) ;
Déchets catégorie B (30 mars 1998)	Résidus de traitement 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, Résinés échangeuses d'ions) ; Résidus de l'incinération (mâchefers) ; Résidus de peinture ; Résidus de la métallurgie (scories, crasses, sables de fonderie) ; Résidus d'amiante ; Réfractaires et autres matériaux minéraux usés ; Résidus de recyclage d'accumulateurs et batteries ;

I.1.2. Critères d'admissibilité des déchets au 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 tenue mécanique a été améliorée de façon que ces caractéristiques satisfassent aux critères d'acceptation des déchets stabilisés fixés. » [4]. Le tableau I.2 présente quelques critères d'admission dans les décharges pour déchets dangereux sur l'éluât afin de pouvoir évaluer correctement si le déchet peut être stocké.

Les critères d'admission fixés dans les installations de stockage des déchets dangereux sont :

- pH compris entre 4 et 13 mesures effectuées sur l'éluât
- Fraction soluble globale < 10% en masse de déchet sec
- Siccité > 30% en masse du déchet sec

Le Tableau I.2. Critère d'admission des déchets dans les décharges [5].

Composant	Matière sèche (mg/kg)
COT	< 1000
Cd	< 5
Ba	< 300
Se	< 7
Cr	< 70
Ni	< 40
Cu	< 100
Pb	< 50
As	< 25
Mo	< 30
Zn	< 200
Hg	< 2
Sb	< 5
Fluorure	< 500

I.2. Les grandes classes de polluants organiques et inorganiques rencontrés dans les sols et les déchets

On peut retrouver dans les sols et les déchets plusieurs polluants qu'ils soient organiques ou inorganiques, les polluants organiques les plus rencontrés dans les sols et les déchets appartiennent au Hydrocarbure Aromatique Polycyclique (le naphthalène et phénanthrène). En ce qui concerne les polluants inorganiques tels que les métaux lourds qui se

trouve à l'état naturel dans l'environnement sous forme d'éléments de traces (Hg, Cd, Al, Cu, Pb, Mn, Fe, Zn, Co...etc.).

I.2.1. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

I.2.1.1. Origine des HAP

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés organiques constitués par plusieurs cycles aromatiques condensés, certains des atomes de carbone étant communs à deux ou trois cycles. Une structure de ce type est également appelée hydrocarbure à noyaux condensés. Les cycles peuvent être alignés, présenter une disposition angulaire ou compacte. De plus, l'appellation hydrocarbure indique que la molécule contient uniquement du carbone et de l'hydrogène [6]. Les HAP sont des polluants persistants d'origine naturelle ou anthropogénique. Les HAP présents dans l'environnement résultent de différents processus tels que la biosynthèse par des organismes vivants, les pertes à partir du transport ou de l'utilisation des carburants fossiles, la pyrolyse des matières organiques à haute température et la combustion des charbons et pétroles. Ce dernier processus constitue la principale voie d'introduction des HAP dans l'environnement et résulte majoritairement des actions anthropiques. Tous les phénomènes de combustion sont à l'origine de leur formation (incinérateurs de déchets urbains, sidérurgie, industries chimiques, moteurs automobiles, feux de cheminée, tabagisme, combustion du gaz...). De ce fait les HAP se trouvent actuellement répandus dans tous les compartiments de notre écosystème.

I.2.1.2. Pollution des sols et des eaux par les HAP

La notion de pollution du sol désigne toutes les formes de pollution touchant le sol (agricole, forestier, urbain...etc.). La pollution des sols n'est pas un sujet « à la mode » comme le changement climatique par exemple et pourtant ce type de pollution peut entraîner des effets non négligeables sur l'environnement et la santé humaine, ce manque d'intérêt pourrait être expliqué en partie par le fait qu'il s'agit d'une préoccupation relativement récente vu que ce problème a été pris en compte seulement après la deuxième guerre mondiale. Si ce souci n'est venu que tardivement, c'est bien parce que le sol a été trop longtemps considéré comme « une boîte noire » [7].

Les pollutions des sols par les HAP se présentent sous forme ponctuelle et diffuse. Les déversements ponctuels de polluants sont localisés dans le temps et l'espace et il s'agit d'un nombre limité de produits mais à des concentrations généralement élevées. Les pollutions diffuses correspondent le plus souvent à des faibles concentrations mais la variété chimique des polluants est importante. Les principaux constituants organiques identifiés sont des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), des hydrocarbures monocycliques

aromatiques volatils (BTEX) qui sont les plus hydrosolubles, ces pollutions plus souvent accidentelles ont des effets variables selon la viscosité du produit renversé et la perméabilité des terrains traversés. Ces produits faiblement biodégradables peuvent polluer d'importants volumes d'eau par dissolution même à dose infinitésimale. Une teneur diluée de 1/10 000 à 1/100 000 altère les propriétés gustatives de l'eau. A cette dose, l'inconvénient principal est de développer des odeurs et des saveurs désagréables. Un litre d'essence souille entre 1 000 et 5 000 m³ d'eau. Ces modifications organoleptiques de l'eau persistent longtemps après la pollution. Comme ces produits sont pour la plupart faiblement oxydables et encore perceptibles à des dilutions de une partie par milliard, les nappes d'eau polluées deviennent inutilisables pendant de très longues années [8].

Comme il a été rédigé dans la loi n° 05-12 du 28 Joumada Ethania 1426 correspondant au 4 aout 2005 relative à l'eau dans l'Art 31 qui relate « Pour les nappes aquifères surexploitées ou menacées de l'être, il est institué des périmètres de protection quantitative en vue d'assurer la préservation de leurs ressources en eau » mais aussi dans l'Art 32 « A l'intérieur des périmètres de protection quantitative »

- sont interdites toutes réalisations de nouveaux puits ou forages ou toutes modifications des installations existantes, visant à augmenter les débits prélevés ;
- sont soumis à autorisation de l'administration chargée des ressources en eau tous travaux de remplacement ou de réaménagement des installations hydrauliques existantes.

L'administration chargée des ressources en eau peut procéder à une limitation des débits d'exploitation ou à la mise hors service d'un certain nombre de points de prélèvement [9].

I.2.1.3. Devenir des HAP dans les sols et déchets

La manifestation du caractère polluant de composants organiques est étroitement liée à leur devenir dans les sols. Outre la toxicité propre du polluant, qui dépend de la concentration et de la nature de la cible considérée, sa rétention par le sol et sa persistance sont les deux facteurs fondamentaux conditionnant le caractère polluant. La rétention d'une molécule organique par le sol est le résultat global d'un ensemble de phénomènes impliquant les interactions avec les constituants organiques et minéraux des sols.

Dès leur arrivée au sol, les polluants organiques se distribuent en trois phases : solide, liquide et vapeur selon des constantes d'équilibre d'adsorption de désorption et de volatilisation.

Ces constantes sont caractéristiques de chaque produit, mais elles sont modifiées selon les conditions pédoclimatiques. Ainsi la concentration du polluant dans chacune des phases

n'est pas figée dans le temps, elle évolue selon les conditions physico-chimiques et en fonction des transformations en polluant, et de l'évolution des interactions avec les constituants du sol [10].

I.2.1.4. Propriétés des HAP

Les propriétés physico-chimiques se révèlent très utiles pour évaluer l'impact potentiel des HAP dans l'environnement. Elles vont notamment permettre de mieux prévoir leur répartition, ainsi que leur comportement dans les différents compartiments de l'environnement (eau, sol, sédiments, atmosphère, végétaux, êtres vivants). Les HAP sont des composés non polaire, stables et ayant une faible volatilité. Il en résulte que les HAP sont hydrophobes, persistants et peu mobile. Généralement, ces tendances s'accroissent lorsque la masse molaire augmente.

D'après les paramètres caractéristiques des HAP, une fois émis dans l'atmosphère, ces composés vont avoir tendance à s'accumuler dans les différents compartiments solides de l'environnement (sol, sédiment, matières en suspension). De plus, Ces substances sont stables (hydrolyse négligeable) mais leur biodégradabilité varie fortement selon les conditions du milieu.

Etant hydrophobe, liposoluble, les HAP ont tendance à s'adsorber sur les matrices solides et notamment les matières organiques. Les principaux paramètres couramment utilisés pour prédire la distribution des composés organiques, dans les différents compartiments environnementaux sont illustrés dans le tableau I.3 [11].0

Tableau I.3. Propriétés physico-chimiques des HAP [11].

Propriétés physiques	Tension de vapeur saturante	Reflète la volatilité et donc la capacité d'un composé à rester en phase gazeuse ou à se volatilisé ;
	Solubilité	Donne une idée de la capacité d'une molécule organique à se dissoudre dans l'eau (Caractère Polaire) ; De l'ordre du $\mu\text{g/l}$: solubilité faible ; De l'ordre du mg/l : solubilité moyenne ; De l'ordre du g/l : solubilité importante ;
	Constante de Henry (KH) : $C_{\text{air}}(\text{eq})/C_{\text{eau}}(\text{eq})$	Caractéristique de l'équilibre entre les phases gazeuse et aqueuse
	Coefficient de partage du carbone organique (Koc)	Indique la propension des HAP à se lier à la matière organique du sol ou du sédiment ;
	Le coefficient de partage octanol-eau (K_{ow}) : $C_{\text{octanol}} / C_{\text{eau}}$	Affinité d'un composé pour la matière organique ; Prévoir leur bioaccumulation ; Estimer la migration des HAP vers des lipides ; Permet d'évaluer le caractère polaire des molécules ; $\log K_{\text{ow}} > 3$ substances bio-accumulables ;

	Facteur de Bioconcentration $BCF = C_{mat.vivante} / C_{eau}$	Donne la tendance d'une molécule à se bio-accumuler dans un organisme vivant donné.
Propriétés chimiques	HAP de faibles masses molaires moléculaires	De l'ordre de 152-178 g/mol, soit 2 à 3 cycles : naphthalène, acénaphtylène, acénaphène, fluorène, anthracène et phénanthrène – solubilité et volatilité la plus élevée
	HAP de masses molaires moléculaires intermédiaires	De l'ordre de 202 g/mol, 4 cycles) : fluoranthène, pyrène
	HAP à masses molaires moléculaires élevées	De l'ordre de 228-278 g/mol, soit 4 à 6 cycles : benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, dibenzo(ah)anthracène, benzo(k)fluoranthène, benzo(ghi)pérylène, indéno(1,2,3, cd)pyrène – sorption la plus forte.

I.2.1.5. Effets sur la santé et réglementation

Le Décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001, relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles, impose une concentration inférieure à 0,1 µg/l pour la somme des quatre composés suivants : benzo(b) fluoranthène, benzo(k) fluoranthène, benzo(ghi)pérylène, indéno(1,2,3- cd)pyrène, pour le benzo(a)pyrène, la valeur limite est de 0,01 µg/l.

Les recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé imposent dans l'eau potable une teneur limite de 0,2 µg/l pour les 6 HAP de la liste présentée ci-dessus : fluoranthène, benzo(b) fluoranthène, benzo(k) fluoranthène, benzo(a) pyrène, benzo(ghi)pérylène, indéno(1,2,3, cd)pyrène, avec une valeur limite pour le benzo(a)pyrène de 0,7 µg/l [11].

Comme tout organisme vivant, l'être-humain n'est pas à l'abri d'une contamination par les HAP. L'être- humain peut être exposé à l'intoxication par ces produits via l'inhalation ou l'ingestion directe en consommant des aliments d'origine végétale ou animale ou même via l'eau que l'on consomme qui ont été en contact avec ces HAP.

Les risques les plus importants liés aux HAP sont leur effet mutagène et cancérigène. En effet, certains d'entre eux ont été classés comme cancérogènes probables ou possibles chez l'humain par le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC), United States Environmental Agency (USEPA), et l'Union Européenne.

Plusieurs mélanges des HAP en atmosphère de travail ont été également classés comme cancérogènes pour l'homme. Parmi les HAP, la toxicité du benzo(a)pyrène est la mieux documentée et la plus mesurée. Celui-ci a été classé comme cancérogène probable pour l'homme par le CIRC, sa capacité à induire un cancer du poumon étant reconnue.

A ce jour, 8 composés de la famille des HAP sont classés cancérigènes de catégorie 2 par l'Union européenne : le benzo[*a*]pyrène, le benzo[*k*]fluoranthène, le benzo[*j*]fluoranthène, le benzo[*a*]anthracène, le benzo[*b*]fluoranthène (ou benzo[*e*]acéphenanthrylène), le benzo[*e*]pyrène, le chrysène et le dibenzo[*a,h*]anthracène. Ces HAP sont majoritairement retrouvés sous forme gazeuse, est classé cancérigène de catégorie 3 comme il est démontré dans le tableau I.4.

Tableau I.4. Potentiel cancérigène des HAP (IARC.1987, 2002) [11].

HAP	Classement IARC
Naphtalène	n.e
Acénaphène	n.e
Acénaphylène	n.e
Fluorène	3
Phénanthrène	3
Anthracène	3
Fluoranthène	3
Pyrène	3
Benz(a)anthracène	2A
Chrysène	3
Benzo(b)fluoranthène	2B
Benzo(k)fluoranthène	2B
Benzo(a)pyrène	2A
Dibenz(a,h)anthracène	2A
Benzo(ghi)pérylène	3
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	2B

I.2.2. Caractéristiques du naphtalène et du phénanthrène

Le phénanthrène et le naphtalène sont tous deux constitués de carbone et d'hydrogène, ils sont respectivement composés de 3 et 2 cycles respectivement sans pour autant oublier qu'ils sont toxiques.

Le phénanthrène dont la formule brute est $C_{14}H_{10}$ et de masse moléculaire estimé à 178.24g/mol. Il est présent dans l'huile d'anthracène obtenue par distillation du goudron de houille. Il est récupéré dans le filtrat de résidus d'anthracène cristallisé ou dans la fraction légère de distillation de l'anthracène brut et il est essentiellement produit lors d'une mauvaise combustion des hydrocarbures, du bois ou du charbon.

On le retrouve dans plusieurs autres secteurs, car il est appliqué dans la production de colorants, d'explosifs, de produits pharmaceutiques ; c'est une base adopter pour synthétiser d'autres produits chimiques (9,10-phénanthrénequinone, acide 2,2 diphénique) dont certains sont utilisés pour la fabrication de conducteurs électriques utilisés dans les batteries et les

cellules photovoltaïques. On en trouve aussi dans la fumée de tabac, les échappements de moteur diesel ou à essence [12].

En ce qui concerne le naphthalène c'est le plus simple des HAP, de formule $C_{10}H_8$ et de masse moléculaire est de l'ordre de 128.1705 g/mol, Il est produit à partir de goudron de houille ou de pétrole. Il est utilisé comme intermédiaire de synthèse des phtalates, des plastifiants, des résines, des teintures. Il est également présent dans la composition des produits de tannage du cuir, d'agents tensio-actifs, son omniprésence dans l'environnement est essentiellement liée à une pyrolyse incomplète. Les concentrations ubiquitaires sont dans l'air $<1\text{ng.L}^{-1}$, dans l'eau de mer $<10\text{ng.L}^{-1}$, dans les sols $<2\text{Kg.kg}^{-1}$ et dans les sédiments $<2\text{Kg.kg}^{-1}$ [13].

I .2.3.Les métaux lourds

I.2.3.1. Généralité sur les métaux lourds

Parmi ces éléments, ceux que l'on désigne sous le terme de métaux lourds sont ceux dont la masse volumique est supérieur à $5\text{-}6\text{g/cm}^3$. On appelle également parfois « métaux lourds » les métaux situés à partir de la quatrième période du tableau périodique. Néanmoins l'usage courant fait que cette dénomination implique une notion négative de toxiques. Mais c'est la raison pour laquelle des éléments tel que l'arsenic ou le sélénium, qui ne sont pas rigoureusement des métaux, sont tous de même inclus dans cette appellation [14].

En effet, en cas de pollution très importante, les métaux toxiques sont présents en faible ou très faible concentration dans le sol. On qualifie d'élément trace tous élément dont la concentration moyenne dans la croûte terrestre est inférieure à 0.1%. On définira les éléments majeurs comme étant ceux dont la concentration est supérieure à 0.1%. Dans la nature, la majorité des éléments sont des éléments traces, on ne dénombre que 12 élément majeur représentant plus de 99% de la composition de la lithosphère.

Il existe certains éléments qui sont nécessaire dans la vie en faible quantité, ce sont les oligo-éléments, à trop faible quantité ils provoquent des carences dans l'organisme, mais ils deviennent toxiques à haute quantité. Ils ont une particularité dans la synthèse de certaines protéines ou enzymes, comme le fer dans l'hémoglobine. Les oligo-éléments font partie du cercle plus large des micro-éléments, c'est-à-dire ceux que l'on trouve dans l'organisme vivants à des concentrations inférieures à 0.01%, par opposition aux macroéléments, indispensables au fonctionnement du vivant en grande quantité [14].

Les métaux lourds sont les éléments du tableau de classification périodique qui se situe à gauche de la diagonale définie par le bore, le silicium, le germanium, l'antimoine et le polonium, à l'exception de l'oxygène. Ils ont en commun les propriétés suivantes :

- Structure cristalline à température ambiante, à l'exception du mercure qui est liquide ;
- Aspect brillant ;
- Ductilité, malléabilité ;
- Electron de conduction faiblement liés, d'où une propension à former des actions et des liaisons ioniques ;
- Excellente conductivité thermique et électrique

I.2.3.2. Hydrolyse des métaux lourds [15]

Le pH joue un rôle très important dans la mobilité des métaux. Un pH acide entraîne la mise en solution des sels métalliques, la mise en solution des phases de rétention, la désorption des cations et l'adsorption des anions. La solubilité diminue donc lorsque le pH augmente, passe par un minimum, puis augmente quand l'élément se retrouve sous forme anionique.

Pour un métal donné et en présence d'eau, les conditions de pH régissent le déplacement des équilibres vers des formes prédominantes. Depuis les valeurs de pH les plus élevées (caractère basique) jusqu'aux valeurs les plus faibles (caractère acide), les formes prédominantes dans les équilibres sont successivement : les hydroxydes, les oxydes puis les ions métalliques.

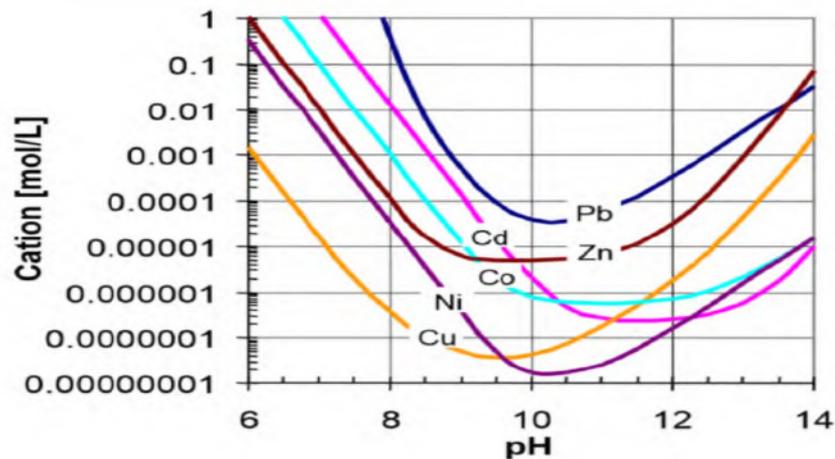


Figure I.1. Concentration des métaux lourds en fonction du pH.

I.2.3.3. Spécificité de la pollution par les métaux lourds

En comparant avec la pollution des sols par les hydrocarbures, on remarque que les métaux lourds ont l'inconvénient de ne pas être dégradables par des processus chimiques. Dans ce cas, on parle de persistance des métaux. S'ils ne sont pas à l'état métallique, ils peuvent se fixer aux argiles ou aux matières organiques par liaison ionique. De cette manière, ils

s'accumulent dans le sol, ou ils sont lessivés par les eaux vers des horizons plus profonds. Pour expliquer l'origine, le devenir et la toxicologie des métaux, on utilise trois notions :

- La mobilité d'un élément qualifie sa capacité de passer d'un compartiment du sol ou il est retenu par une énergie, car plus la substance se déplace plus elle est susceptible d'être absorbée par un organisme vivant ;
- La biodisponibilité, qui est la capacité d'un élément de passer d'un compartiment du sol directement dans un être vivant ;
- La solubilisation est la production de composés acides tels que les acides carboxyliques, aliphatiques, phénoliques, nitriques et sulfuriques, les composés en solution sont très mobiles et pénètrent facilement dans les plantes par leurs racines : ils sont biodisponibles. Certains éléments, comme le cadmium, le thallium ou le zinc, sont connus pour leur forte mobilité contrairement au plomb, le mercure et le chrome qui le sont moins. Le zinc et le thallium ont des ions très solubles, donc très mobiles et biodisponibles. Spécialement, l'ion Ti^+ a un comportement analogue à celui de l'ion K^+ qui lui permet de se substituer facilement à ce dernier et d'être absorbé par les plantes.

Finalement, les trois paramètres cités dépendent fortement de la spéciation de l'élément considéré. La détermination de la spéciation est donc importante pour déterminer le comportement et l'impact des métaux traces dans les sols, le degré de pollution des sols dépend de leur nature : les sols définis de légers, comme les sols sableux absorbent peu de métaux, par contre les sols définis de lourds retiennent beaucoup plus. Enfin, l'impact des métaux lourds dépend ainsi des végétaux, sachant que les végétaux n'ont pas les mêmes aptitudes d'absorption [16].

I.2.3.3. Toxicologie des métaux lourds

Quand ils ne contaminent pas les eaux souterraines par lessivage, les éléments traces métalliques, non dégradables dans le sol, s'y accumulent puis pénètrent dans les plantes que les animaux et l'homme consomment. Pour l'homme, l'inhalation de poussière et d'aérosol reste le premier facteur d'intoxication, mais les dangers liés à l'absorption de métaux lourds par ingestion d'eau ou de nourriture ne sont pas négligeables. On peut citer des exemples historiques qui montrent qu'une contamination accidentelle massive par ingestion peut avoir des conséquences dramatiques à l'échelle de toute une population. C'est ce qui s'est produit lors de la catastrophe célèbre de la baie de Minamata, au Japon dans les années 50 [17] : une usine de produit chimique déversait dans la mer du mercure alors employé comme catalyseur. Les coquillages et les poissons, largement consommés par la population locale, furent fortement contaminés et des teneurs en mercure furent mesurées jusqu'à deux ordres de

grandeur au-dessus des normes de l'OMS. Près de 2000 personnes furent contaminées, et pendant 40ans la pêche fut interdite dans la baie.

Une autre voie de contamination par les polluants dans l'organisme, la voie dermique, qui intervient en cas de contact avec les substances. Quel que soit la voie de contamination, les éléments s'entassent dans l'organisme. De la même manière, le comportement des éléments traces dans l'environnement dépend de leur forme chimique, leur toxicité change beaucoup en fonction de leur spéciation. On prend l'exemple du mercure, qui est presque inoffensive par ingestion ; mais dont les formes organométalliques telles que le méthylmercure sont beaucoup plus toxiques. Dans le tableau I.4 nous reprenons celles s'appliquant à la toxicité des métaux lourds.

Tableau I.5. Effets toxiques des métaux lourds sur l'organisme

Effet toxique	Conséquences
Irritante	Si, ce n'est pas corrosif, par contact immédiat prolongé avec la peau ou les muqueuses, elle provoque une réaction inflammatoire ;
Nocives	Par inhalation, ingestion elles peuvent nuire à la santé de façon chronique ;
Mutagènes	Par inhalation, ingestion elles peuvent provoquer des défauts génétiques héréditaires ;
Cancérogènes	Par inhalation, ingestion ou pénétration cutané, elles peuvent induire le cancer ;
Toxique pour la reproduction	Par inhalation, ingestion elles peuvent provoquer la fréquence d'effet nocifs non héréditaires dans la progéniture ;
Très toxiques	Par inhalation ou ingestion, elles entraînent la mort et porte atteinte à la santé ;

Signalons, que les effets toxiques ne sont pas obligatoirement irréversibles. La plupart des métaux lourds provoquent des troubles respiratoires et digestifs peuvent être extrêmement grave. La teneur en éléments traces métalliques dans les sols est corrélée à la fois à la toxicité des plantes qui y sont cultivées et à celle des eaux souterraines. Par exemple, le zinc ne cause aucun problème de santé aux concentrations fréquemment exposé dans les eaux. Ainsi, la prise de conscience du danger toxicologique causé par les métaux lourds dans les sols implique deux choses :

- Les techniques mises en œuvre pour mesurer les teneurs des différents éléments doivent avoir des performances analytiques limite de détection compatibles avec les concentrations courantes des métaux considérés dans les sols.
- Savoir qu'un site est pollué et à quel point il est pollué ne suffit pas. Il faut prendre les mesures nécessaires soit pour dépolluer le site, soit pour minimiser l'impact de la contamination sur la santé [18].

I.3.LA STABILISATION/SOLIDIFICATION À BASE DE LIANTS HYDRAULIQUES

Le stockage des déchets constitue un terme Source de pollution. Pour limiter les risques de dissémination, les déchets dangereux doivent être solidifiés ou stabilisés avant leur enfouissement (arrêté du 30 décembre 2002 relatif au stockage des déchets dangereux). La stabilisation limite le caractère polluant d'un déchet en réduisant la solubilité des éléments incriminés. La solidification, quant à elle, confère au déchet un caractère solide massif empêchant l'éparpillement par le vent ou par l'eau des particules du déchet. Elle diminue également les risques de pollution en limitant les contacts entre l'eau et le déchet du fait de la faible porosité, et par conséquent, de la faible perméabilité des matrices issues des procédés de solidification.

La **Stabilisation**, ou fixation chimique, consiste à réduire le potentiel polluant des déchets ultimes. Il s'agit en effet de transformer les espèces chimiques polluantes en composés stables ayant un potentiel polluant faible ou en composés retenus par des mécanismes d'adsorption ou d'échanges d'ions. Cette rétention chimique des polluants se produit grâce à la formation de liaisons chimiques entre les polluants et les composés de la matrice.

La **Solidification** est un processus qui permet de transformer les déchets ultimes en un solide de grande intégrité structurale c'est à dire avec une faible perméabilité et de bonnes caractéristiques mécaniques. La Solidification ne modifie pas forcément le potentiel dangereux du déchet mais le risque de dispersion des espèces toxiques dans l'environnement est limité au maximum et le contact déchet/environnement est réduit [19].

Les traitements de Stabilisation/solidification ont pour but d'améliorer la rétention des polluants et de conférer au matériau obtenu un certain niveau de durabilité structurale. Leur objectif n'est donc pas de réaliser un simple enrobage du matériau contaminé dans une matrice inerte, mais un processus physico-chimique complexe pour obtenir la stabilisation et la solidification des polluants.

Les techniques se différencient principalement par la nature organique ou minérale des réactifs employés. Des additifs peuvent éventuellement être ajoutés afin de compléter l'action des liants.

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 [19] 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 ; 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 : complexation d'ions, insolubilisation des cations sous forme de silicates...) ;
- La **solidification** vise à donner aux déchets une certaine structure physique.

Ces différents procédés de Stabilisation présentent tous certains avantages et inconvénients. Tout d'abord il faut étudier la compatibilité du déchet avec le traitement envisagé et estimer les performances et le coût du traitement [19].

I.3.1. Les ciments

Les liants hydrauliques sont des poudres fines constituées de sels minéraux anhydres réactifs en présence de l'eau. Ils s'hydratent en présence d'eau pour former un matériau solide, véritable roche artificielle. Le terme ciment désigne plusieurs catégories de produits, chacune étant définie par sa composition et des classes caractérisant les résistances mécaniques atteintes à des échéances données. Le liant hydraulique le plus couramment utilisé est le ciment Portland artificiel (CPA-CEMI). Il résulte du broyage du clinker, obtenu par la cuisson (à 1450°C) d'un mélange approprié de calcaire (80%) et d'argile (20%), avec environ 5% de gypse (CaSO_4) pour régulariser la prise [20].

Les autres catégories de ciment sont obtenues par ajouts de constituants secondaires tels que le laitier granulé de haut fourneau, les matériaux pouzzolaniques, les cendres volantes, les schistes calcinés, les fumées de silice... Ainsi les clinkers peuvent être différents suivant les matières premières utilisées et le procédé de fabrication.

La composition chimique du clinker est la suivante :

Tableau I.6. Composition chimique du clinker [21].

Composants des clinkers	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ +K ₂ O
Notation cimentière	C	S	A	F	M	N+K
% (en masse)	62-67	19-25	2-9	1-5	0-3	0-1.5

Suivant les proportions de ces éléments, les ciments portlands auront des propriétés différentes.

Pendant la cuisson, les constituants de l'argile (principalement des silicates d'alumine et des oxydes de fer) réagissent avec la chaux (CaO) provenant du calcaire pour donner des silicates et des aluminates de calcium [21], composant environ 95% des clinkers :

Tableau I.7. Composition minéralogique du Clinker [22].

Constituants minéralogiques des clinkers Notation		Alite	Bélite	Célite (aluminatetricalcique)	Célite (alumino-ferrite tétracalcique)
Notation cimentière		C_3S 3CaO, SiO ₂	C_2S 2CaO, SiO ₂	C_3A 3CaO, Al ₂ O ₃	C_4AF 4CaO, Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃
% (en masse)	Etendue	40-70	0-30	2-15	0-15
	moyenne	60	15	8	8

Les quatre composés ci-dessus sont présents en proportions variables. De plus le clinker ne doit pas contenir plus de 2% de chaux libre (CaO), laquelle cause un gonflement lorsqu'elle s'hydrate.

Lors de l'hydratation du ciment, les constituants anhydres donnent des silicates, des aluminates de calcium hydratés et de la chaux hydratée appelée portlandite, formant un gel microcristallin à l'origine du phénomène de prise [22].

I.3.1.1. Les différents types de ciments [22]

Les ciments sont très variés, ils vont des ciments portlands sans aluminatetricalcique aux ciments alumineux presque sans silicates, des chaux hydrauliques riches en chaux aux ciments de laitier au clinker, aux ciments pouzzolaniques... Ces ciments sont utilisés dans des conditions variées de climat et de cure et dans différentes formulations de bétons.

Selon la norme française NF P 15-301, les ciments sont substitués en 5 types principaux.

Tableau I.8. Les cinq types de ciment [22].

type I	ciment Portland
type II	ciment Portland composé
type III	ciment de Haut Fourneau
type IV	ciment pouzzolanique
type V	ciment au laitier et aux cendres

Le tableau ci-après illustre la composition des différents types de ciment et donne leur notation normalisée. On l'obtient en faisant suivre le code de l'ancienne classification (CPA-CEMI pour Portland artificiel) de la mention CEM puis du type de ciment. Ainsi le ciment Portland artificiel se note CPA-CEMI.

Tableau I.9. Les différents types de ciment et leur composition [22].

Désignation	Notation	clinker K	Laitier de haut fourneau S	Fumée de silice D	Pouzzolanes naturelles Z	Cendres volantes		Schistes calcinés T	Calcaires L	Constituants secondaires
						Siliceuses V	Calciques W			
Ciment Portland	CPA-CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	0-5
Ciment Portland composé	CPJ-CEM II/A	80-94	6-20							
	CPJ-CEM II/B	65-79	21-35							
Ciment de haut fourneau	CHF-CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	0-5
	CHF-CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	0-5
	CLK-CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	0-5
Ciment pouzzolanique	CPZ-CEM IV/A	65-90	-	10-35		-	-	-	-	0-5
	CPZ-CEM IV/B	45-64	-	36-65		-	-	-	-	0-5
Ciment au laitier et aux cendres	CLC-CEM V/A	40-64	18-30	-	18-30	-	-	-	-	0-5
	CLC-CEM V/B	20-39	31-50	-	31-50	-	-	-	-	0-5

Les constituants du ciment présentent une ou plusieurs des propriétés suivantes :

- Hydrauliques : par réaction avec l'eau, ils forment des composés hydratés stables qui sont très peu solubles dans l'eau ;
- Pouzzolaniques : ils peuvent former à température ordinaire, en présence d'eau et par combinaison avec la chaux, des composés hydratés, stables ;

- Physiques : améliorant certaines qualités du ciment (accroissement de la maniabilité et de la compacité...).

La norme NF P 15-301 modifiée en 1995, nous permet de présenter les constituants principaux du ciment :

- Le clinker Portland est obtenu par cuisson à 1450°C d'un mélange contenant de la chaux CaO, de la silice (SiO₂), de l'alumine (Al₂O₃) apportés par les calcaires et argiles de roche soigneusement sélectionnés. Il entre dans la composition de tous les ciments ;

- Le laitier granulé de haut fourneau est obtenu par refroidissement de la scorie fondue de composition convenable provenant de la fusion du minerai de fer dans un haut fourneau. Il doit présenter des propriétés hydrauliques latentes pour convenir à son emploi en cimentière, c'est à dire qu'elles se manifestent quand il subit une activation convenable [23] ;

- Les pouzzolanes naturelles sont des produits composés de silice, d'alumine et d'oxyde de fer qui présentent naturellement ou artificiellement des propriétés pouzzolaniques ;

- Les cendres volantes siliceuses ou calciques sont des particules pulvérulentes obtenues lors du dépoussiérage électrostatique ou mécanique des gaz de chaudières alimentées au charbon pulvérisé ;

- Les schistes calcinés ;

- Les calcaires sont obtenus par broyage fin de roches naturelles présentant une teneur en carbonate de calcium (CaCO₃) supérieure à 75% ;

- Les fumées de silice sont des particules très fines ayant une forte teneur en silice amorphe, provenant de la réduction du quartz de grande pureté par du charbon dans des fours à arc électrique ;

- Le sulfate de calcium (gypse) permet de régulariser la prise ;

- Les constituants secondaires : ce sont soit des constituants décrits précédemment soit des fillers, présents dans des proportions n'excédant pas 5% en masse. Ils sont obtenus par broyage fin de matières minérales, artificielles ou naturelles. Ils sont ajoutés afin d'améliorer les propriétés physiques du ciment : ouvrabilité, pouvoir de rétention d'eau...

- Les additifs : Ils sont utilisés pour améliorer la fabrication ou les propriétés des ciments. Ils sont introduits au moment du broyage ou lors du gâchage. Par ailleurs, la quantité totale des additifs ne dépasse pas 0,5% en masse.

I.3.1.2. Classe de résistance du ciment

Les ciments sont répartis en trois classes de résistances ; 32.5 - 42.5 - 52.5, définis par la valeur minimale de la résistance caractéristique du ciment à 7 et à 28 jours. La résistance normale d'un ciment est déterminé sur des éprouvettes de mortier de ciment (Mortier

normalisé ; 3sable/1ciment/0,5 Eau) et c'est la résistance mécanique à la compression mesurée à 28 jours conformément à la norme NF EN 196-1 et exprimée en N/mm² (1 N/mm² = 1 MPa = 10 daN/cm² = 10 bars).

Tableau I.10. Classes de résistance du ciment [24].

Désignation de la classe de résistance	Résistance à la compression (en MPa)			
	Résistance à court terme		Resistance courante à 28 jours	
	A 2 jours	A 7 jours		
32,5 N	–	≥ 16	≥ 32,5	≥ 52,5
32,5 R	≥ 13.5	–		
42,5 N	≥ 12.5	–	≥ 42,5	≥ 62,5
42,5 R	≥ 20	–		
52,5 N	≥ 20	–	≥ 52,5	–
52,5 R	≥ 30	–		

La classe R correspond à une résistance au jeune âge plus élevée que la classe normale correspondante (N).

I.3.1.3. Hydratation des ciments [25]

Dans la chimie des silicates, on utilise souvent des notations simplifiées que nous notons par la suite :

- C pour Ca O ; S pour Si O₂ ;
- \bar{S} Pour SO₄ ; H pour H₂O ;
- F Pour Fe₂ O₃ ; A pour Al₂ O₃.

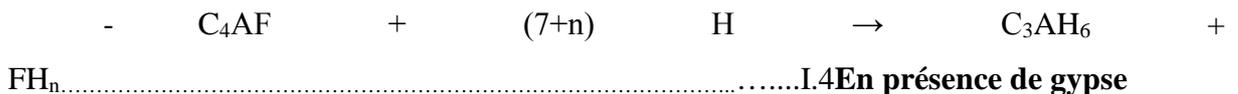
Les différentes réactions d'hydratation du ciment [26, 27,28] peuvent se résumer à l'aide des réactions suivantes :

- **Silicates de calcium**



Avec $0.8 < x < 2$ et $y \approx 1.5$

- **Aluminates de calcium**



• **Hydratation du ciment portland [29]**

Les constituants anhydres donnent en présence d'eau, naissance à des silicates, des aluminates de calcium hydratés et de la chaux hydratée appelée portlandite, lesquels forment un gel microcristallin originaire du phénomène de prise. La multiplication des cristaux permet d'acquérir les résistances mécaniques. Le ciment durci évolue dans le temps et suivant les conditions extérieures.

On distingue quatre phases pour l'hydratation (figure I.2) avant d'atteindre son stade final : une phase d'induction, une phase dormante, une phase d'accélération et une phase de décroissance.

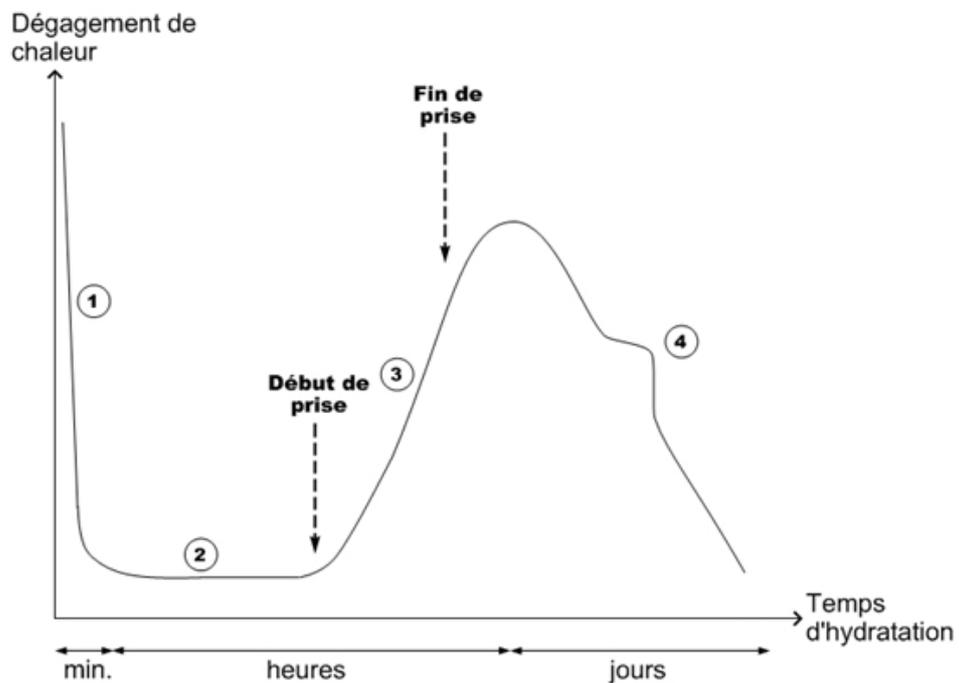


Figure I.2. Dégagement de chaleur au cours de l'hydratation d'un ciment portland

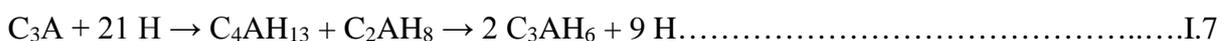
Ces différentes phases sont détaillées ci-après :

- **La phase d'induction et la phase dormante**

La phase d'induction est due au passage en solution des constituants du ciment anhydre. La période dormante débute au bout de 3 heures de réaction et finit vers 24 heures où 30% du ciment a réagi.

Lorsqu'on met en contact du ciment anhydre et de l'eau, les espèces les plus solubles passent en solution. Dans l'ordre, ce sera les sulfates (provenant du gypse), les aluminates de calcium puis lentement les silicates de calcium.

En l'absence de sulfates, les aluminates de calcium s'hydratent rapidement suivant la relation (en utilisant la notation cimentière) :



Certains composés (C_2AH_8 ou C_4AH_{13}) peuvent être formés de manière temporaire. On assiste à une prise rapide du ciment, laquelle empêche son transport ou sa mise en place. L'ajout de gypse permet de remédier à ce problème. Les aluminates de calcium réagissent avec les sulfates pour former l'ettringite ou trisulfialuminate de calcium :



L'ettringite précipite autour des aluminates ce qui empêche la poursuite de leur dissolution. Les silicates de calcium réagissent avec l'eau pour former un hydrate primaire : C-S-H I, lesquels forment un gel amorphe enrobant les grains de ciment [25].

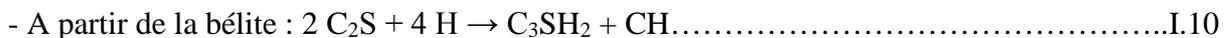
- La phase d'accélération

Le calcium passe lentement en solution et la concentration dépasse la solubilité de l'hydroxyde de calcium. Lorsque le niveau maximum de sursaturation observé dans la phase aqueuse interstitielle est atteint, les hydrates précipitent et les réactions d'hydratation reprennent.

La concentration en ions calcium diminue dans la solution. Le renouveau de l'hydratation coïncide avec la cristallisation de la portlandite.

Les silicates vont former deux hydrates :

- Le silicate de calcium hydraté, noté : C-S-H, qui apparaît amorphe mais possède un certain caractère cristallin. Il présente une structure en feuillets désordonnés. Les C-S-H précipitent en feuillets enroulés formant des fibres tubulaires. Cet hydrate est à la base des performances du matériau. Il assure l'essentiel de la cohésion et donne les résistances de la pâte de ciment durcie. Il se forme au cours de l'hydratation du silicate tri ou bicalcique. L'hydratation du C_2S a une vitesse de réaction beaucoup plus lente qu'avec le C_3S . Les réactions d'hydratation sont les suivantes :

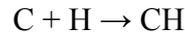


Le terme C-S-H gel couvre une classe de solides variant dans sa composition et sa cristallinité. Il existe deux types de C-S-H :



Il est difficile de diviser les C-S-H (I) et (II). Pour ces deux catégories, on peut faire varier le rapport chaux/silice (C/S), le volume d'eau, le degré de cristallinité et d'autres propriétés. Les C-S-H (I) et (II) sont considérés comme des sous-groupes de la famille de la tobermorite.

- De la chaux hydratée précipitée en cristaux plats hexagonaux entre les grains de C_3S partiellement hydratés, appelé portlandite. Réaction d'hydratation de la chaux libre en portlandite :



Les fibres de C-S-H et les cristaux de portlandite s'enchevêtrent et remplissent les pores, le matériau devient alors dense et solide.

- La phase de décroissance L'hydratation des silicates et des aluminates se poursuit de plus en plus lentement.

La quantité de sulfates présente dans le ciment n'est plus suffisante pour transformer tout le C_3A en ettringite. Ainsi lorsque les sulfates s'épuisent, d'autres hydrates commencent à se former :

- Un aluminat de calcium hydraté : $C_3A + CH + 12 H \rightarrow C_4AH_{13}$I.11

-Le monosulfate de calcium (cristallise sous forme de plaquettes hexagonales) [29,30].

$C_6 A_3\bar{S} H_{32} + 2C_4 AH_{13} \rightarrow 3C_4A H_{12} + 2 CH + 20 H$I.12

I.3.1.4. Principales caractéristiques de la matrice cimentière

L'hydratation du ciment aboutit à un mélange complexe composé de phases amorphes et cristallines, formant une matrice hétérogène et poreuse. Les pores de cette matrice sont partiellement remplis par une phase aqueuse interstitielle (solution des pores) [31].

- Porosité

La porosité totale représente le volume des espaces non occupés par les particules du solide dans l'agrégat. Ce volume est constitué de pores interconnectés et isolés. La matrice cimentière présente une structure poreuse qui joue un rôle important et qui est dépendante notamment du rapport massique Eau/Ciment (E/C).

L'utilisation de certains adjuvants au ciment permet de diminuer la porosité.

- Perméabilité

Elle représente une propriété physique importante : le fluide traverse le bloc solide, sous l'action d'un gradient hydraulique. La perméabilité peut donner des indications sur la partie du système des pores permettant l'écoulement du fluide et sur la surface du système poreux ouvert [31,32].

I.4. EVALUATION DU PROCÉDÉ DE STABILISATION/SOLIDIFICATION PAR LIANT HYDRAULIQUE

I.4.1. Généralités concernant l'évaluation environnementale

Pour pouvoir stocker ou valoriser des déchets, l'approche de la meilleure technologie disponible et économiquement acceptable ne suffit plus. Il faudrait en plus s'assurer du non

impact de ces différents modes de stockage et de valorisation des déchets sur l'environnement car un déchet valorisé ou stocké peut provoquer un impact sur l'environnement par le relargage de polluants. Aujourd'hui, pour envisager une valorisation d'un déchet dans un scénario impliquant un contact avec un lixiviant, il faut étudier au préalable son comportement dans de telles conditions. Un outil d'évaluation environnementale a été proposé par la norme européenne ENV 12920 [33] dont le but est de déterminer le comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées pour pouvoir prédire son comportement à long terme. Cette norme définit une méthodologie qui vise à garantir la prise en compte des propriétés spécifiques du déchet et des conditions du scénario. Elle se décompose en plusieurs étapes dont les descriptions du déchet et du scénario, la détermination de l'influence des paramètres pertinents sur le relargage et la modélisation du comportement à la lixiviation en sont les principales.

Tous les tests existants peuvent être classés généralement en trois catégories selon leurs objectifs d'après CEN Technical Committee 292 [34] :

- 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 lixiviabilité tels que pH, potentiel redox, pouvoir de complexation ;
- 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 ;
- 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.

I.4.2. Tests de lixiviation [37]

Les tests de lixiviation qui mettent le déchet Stabilisé/Solidifié en contact avec l'eau apparaissent comme des outils indispensables dans l'évaluation environnementale des déchets. Ces tests visent à déterminer les paramètres qui caractérisent le relargage des polluants. Ils sont également destinés à mesurer la fraction relargable dans les conditions données de contact eau-déchet.

Pour ce qui concerne le test réglementaire, destiné à vérifier la performance du procédé de traitement ainsi que pour pouvoir juger de l'acceptation par rapport à un scénario de stockage/utilisation, il doit être simple et court (tel que le test de conformité).

Les études scientifiques ayant comme objectif la modélisation et la prédiction du relargage à long terme, nécessitent des connaissances sur les phénomènes physico-chimiques déterminant le relargage en condition spécifique. Les tests de la première catégorie semblent adéquats pour ces études. Ce type de tests devrait être utilisé afin de mieux comprendre comment le processus de relargage est affecté par différents paramètres. Ils peuvent être classés en trois sous-catégories :

- Les tests qui permettent d'étudier les mécanismes de relargage notamment la diffusion des espèces dans le matériau sont «Tank Leach Test, Column Test, Cascade Test» et «Compacted Granular Leach Test» hollandais, le test américain «ANSI/ANS 16.1» et le test de comportement à la lixiviation sur éprouvettes monolithiques (test français proposé par l'ADEME [35]) ;

- Comme le relargage de la plupart des éléments contenus dans le déchet dépend du contexte chimique, les tests qui permettent d'étudier la sensibilité des déchets en fonction du pH sont inévitables : tels que «Acide/Base Neutralisation Capacity Test» pratiqué couramment en Europe, au Canada et aux Etats Unis, «pH Static Test» hollandais, le test français de sensibilité au contexte chimique, «Multiple Extraction Procedure» (MEP américaine. En effet, le pH seul ne représente pas complètement le contexte chimique mais il est un paramètre global du système, commun à tous les équilibres physico-chimiques ayant lieu pendant le processus de lixiviation [36] ;

- Les tests qui permettent de déterminer le maximum extractible d'un polluant susceptible d'être lixivié sont «Pore Water Simulation Test» français, TCLP modifié de l'Amérique du Nord, les tests américains «Sequential Extraction Test/Sequential Chemical Extraction», «Availability Test» hollan le type de solvant : le solvant d'extraction utilisé doit être représentatif du milieu tout en ayant des propriétés d'extraction significatives pour la majorité des composés hydrosolubles. Le solvant le plus couramment utilisé est l'eau ultra pure [39] ;

- Le test allemand DIN 38 414 S4, le test suisse «TVA Eluattest», «WRU leaching test» anglais et «NordtestProcedure» pratiqué en Europe du Nord [37].

I.4.3. Facteurs influençant la lixiviation [42]

Différents facteurs influencent le relargage des éléments contenus dans une matrice solide : ils peuvent être physiques, chimiques ou biologiques [38]. Cependant, pour des raisons pratiques et économiques, certains paramètres ne peuvent pas être modifiés au niveau

industriel et sont difficilement modifiables et quantifiables lors des essais en laboratoire.

Ainsi, les paramètres généralement étudiés pendant les tests de lixiviation sont :

- Le rapport liquide/solide (L/S) : en pratique, celui-ci est choisi afin d'assurer la dissolution des polluants mais également pour produire suffisamment de lixiviat pour la réalisation des essais [39]. Le rapport L/S de 10 est le plus souvent utilisé pour favoriser la solubilisation des espèces chimiques et éviter la saturation de la solution [40] ;
- La granulométrie des échantillons : la granulométrie est un paramètre fondamental dans la lixiviation. En effet, pour une masse donnée, la surface d'échange sera d'autant plus importante que la granulométrie sera faible ce qui aura donc des conséquences sur le relargage [39]. Si nécessaire, le matériau peut être broyé pour augmenter la surface d'échange entre le matériau et l'eau [40] ;
- Le temps de contact : la durée requise pour la lixiviation dépend du type de matériau, de l'agent lixiviant, du pH, de la température, de la vitesse d'agitation, etc. Le temps d'agitation va donc influencer la quantité d'éléments relarguée dans la solution lixiviante. Dans certains tests, il est possible de renouveler la solution lixiviante pour éviter sa saturation et observer la cinétique de relargage ;
- le pH : le pH de l'agent lixiviant (eau par exemple) peut être neutre au départ mais peut évoluer dans le temps en fonction des propriétés acido-basiques des espèces chimiques présentes dans le matériau analysé. Au contraire, il peut être décidé de maintenir un pH constant pour la solution tout au long de l'essai [40].

I.5. ETAT DES CONNAISSANCES SUR LE COMPORTEMENT DEMOLÉCULES ORGANIQUES INCORPORÉES DANS UNE MATRICE CIMENTAIRE

La prise d'un matériau cimentaire met en jeu une cascade de réactions d'hydratation et de nombreux équilibres entre les phases hydratées et la solution interstitielle. Dans ces conditions, on comprend que l'incorporation d'un déchet dans une matrice cimentaire n'est pas neutre : en modifiant les cinétiques d'hydratation ou en perturbant les équilibres, elle peut inhiber la prise du ciment, ou altérer les propriétés du matériau hydraté. Les interactions ciment-déchet entrent dans quatre principaux phénomènes [41].

- Absorption et adsorption des ions dans et sur la surface de C-S-H ;

- Précipitation des hydroxydes insolubles grâce à la grande alcalinité de la matrice cimentière ;
- Incorporation dans des composés cristallins de ciments hydratés ; toutes les réactions possibles sont résumées dans le Tableau I.10 ;
- Développement de silicates hydratés, de sels basiques contenant du calcium... etc[37].

Tableau I.11. Incorporation cristalochimique des éléments toxiques dans la phase cristalline du ciment [37].

Mode d'incorporation	Eléments à substituer
Substitution du calcium	Sr, Ba, Pb
Substitution de l'hydroxyle	F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻
Substitution du SO ₄ ²⁻	IO ³⁻ , CrO ₄ ²⁻ , SeO ₄ ²⁻ , etc.
Substitution de l'Al, Fe	M ³⁺ , Cr ³⁺ , etc.
Occupation dans les micropores	Petites molécules organiques

I.5.3. La Stabilisation/Solidification de déchets contenant des polluants organiques

Les procédés de Stabilisation/Solidification à base de liants hydrauliques sont appliqués depuis de nombreuses années à des déchets principalement inorganiques [37].

De nombreuses études sont menées concernant l'évaluation de l'application du procédé de Stabilisation/Solidification à base de liant hydraulique à des déchets synthétiques composés de métaux lourds [43] et à des déchets réels tels que des cendres volantes [44], des résidus d'incinération de déchets... ou des sols contaminés [38].

Cependant, les déchets peuvent contenir une fraction plus ou moins importante de polluants organiques provenant des résidus de traitements du bois [45], des résidus de pétrole [46] ou de déversements accidentels...etc. Des équipes de recherche ainsi que des industriels soulignent le besoin d'étendre l'utilisation de la technique de Stabilisation/Solidification (S/S) à des déchets inorganiques contenant un niveau plus ou moins important de polluants organiques.

I.5.3.1. Les études académiques [47]

Pour des scénarios donnés, des facteurs d'influence sont pris en considération pour la détermination du comportement à la lixiviation dans des conditions imposées par ces scénarios. La détermination de l'influence des paramètres est une étape essentielle pour

identifier ceux qui sont pertinents et ainsi les prendre en compte dans l'étape suivante qui concerne la modélisation du comportement à la lixiviation.

Dans le cas du scénario Immergé, l'étude de l'influence des conditions hydrologiques s'effectue à travers le test d'influence du pH sur la solubilisation des polluants d'une part, et des tests dynamiques de lixiviation sur monolithes en utilisant différents lixivants d'autre part.

Dans le cas du scénario Surface, l'étude de l'influence de la pluviométrie s'effectue à travers ces mêmes tests. L'influence de la carbonatation sur les dynamiques de relargage est étudiée. Pour des raisons liées aux caractéristiques des matériaux, et plus particulièrement à la destruction des éprouvettes suite aux cycles gel/dégel, l'influence de la température n'a pu être prise en compte dans nos travaux.

I.5.3.2. Effet des polluants organiques sur les propriétés des matrices Cimentaires [48]

Beaucoup de composés organiques interfèrent dans les processus de solidification/stabilisation :

- Les huiles et les graisses enrobent le ciment, ce qui empêche la réaction d'hydratation du ciment ;

- Certains polluants organiques, qui sont semblables aux sucres, peuvent être adsorbés à la surface du ciment et retarder l'hydratation du ciment. Ainsi, le sucre est un exemple classique d'effet retard, dû à la complexation du Ca ;

- Des composés organiques qui sont des agents flocculant, vont détruire la dispersion des grains de ciment, ce qui est vital pour la "taille" de la structure du ciment hydraté ;

- A des pH élevés, plusieurs types d'organiques réagissent avec l'eau, ce qui peut facilement se passer dans les systèmes de ciment qui ont un pH élevé.

Les interférences sont souvent classées par la nature des effets sur le système. Il y a des retardateurs, des accélérateurs et des dispersants.

Les autres classes sont des agents humidifiant, des agents chélatant aussi dit « ligand », flocculant et des agents "désorganisant" ;

- Les composés organiques avec des groupes hydroxyles (OH) agissent comme des retardateurs de prise et parfois comme des dispersants ;

- Les sucres et les acides (acide adipique, citrique, gluconique) retardent efficacement l'hydratation du ciment ;

- Beaucoup d'hydrocarbures chlorés vont diminuer la solidité du déchet solidifié ;

- Les alcools et les amides (se comportent comme des agents humidifiant) peuvent aider à l'émulsification de petites quantités d'huile et de graisse (qui se fixent autour des particules de ciment) et aide à la solidification.

I.5.3.3. Comportement à la lixiviation des polluants organiques dans les Matériaux Stabilisés/Solidifiés

L'introduction de polluants inorganiques tels que les métaux lourds, l'arsenic... dans des matrices cimentaires est étudiée depuis plusieurs dizaines d'années. Une quantité importante de données est disponible concernant la manière dont ces polluants sont piégés dans la matrice. Par contre, très peu d'études ont été réalisées sur le piégeage des polluants organiques dans la matrice cimentaire. Nous ne savons pas si les polluants organiques sont piégés physiquement ou s'ils réagissent chimiquement avec certaines espèces chimiques dans la matrice pendant le processus d'hydratation.

L'appréhension des mécanismes d'hydratation de ces matériaux Stabilisés/Solidifiés (S/S) de même que le suivi de leurs propriétés mécaniques et structurales sont donc nécessaires afin d'évaluer l'impact sur l'environnement lors du stockage de ces déchets contenant des polluants organiques et traités par Stabilisation/Solidification. Les publications concernant l'effet de l'introduction de polluants organiques sur les propriétés des matrices cimentaires sont peu nombreuses. Elles rapportent les modifications éventuelles sur les propriétés mécaniques du mortier, sur les propriétés structurales suivies par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et sur la thermicité de la prise par analyse calorimétrique...etc [49].

Les résultats de la perco-lixiviation sont reportés en exprimant les quantités d'éléments relarguées en mg/kg de sol sec en fonction du rapport liquide – solide (L/S en ml solution/g sol sec). Cette représentation présente l'avantage de permettre une comparaison directe avec d'autres tests quelle que soit la quantité de déchet utilisée [38].

I.5.3.4. Influence de la Matière Organique sur la lixiviation des polluants organiques

Lors de la mise en œuvre du procédé de S/S sur des déchets contenant des polluants organiques, une volatilisation de ceux-ci peut parfois être observée, correspondant à un transfert de pollution. Ce phénomène est lié à la forte chaleur de réaction dégagée lors de la prise du matériau. L'application du procédé de S/S ne peut pas être validée s'il y a une volatilisation. En effet, l'évaluation environnementale à partir de tests de lixiviation serait caduque car les résultats obtenus seront faussés par la disparition des polluants organiques dans la matrice. Il faut donc être prudent face aux résultats présentés et essayer d'évaluer si

une volatilisation a pu ou non avoir lieu en comparant les résultats avec le contenu total initial.

Nombreuses ont été les études effectuées sur le sujet, montrant par l'occasion l'efficacité et le succès engendré lors de son application a des déchets organiques, même si la majorité des résultats de cette étude concerne la détermination de coefficient de partage.

En effet, certains chercheurs ont réussi à démontrer la compétition existant entre les différents contaminants présents dans le déchet lors de la prise. Il apparaît donc nécessaire de suivre à la fois les espèces inorganiques et les polluants organiques. Pour la protection de l'environnement, ce qui compte ce n'est pas tant la quantité de déchets introduite dans un matériau S/S que la quantité qui peut être relarguée par lixiviation. Malheureusement ce n'est pas le point qui est généralement regardé [50].

REFERENCE
BIBLIOGRAPHIQUE

Références bibliographiques

- [1] www.sytcom-Paris.fr « valorisation des déchets », 2016
- [2] Le code de l'environnement Livre V, titre IV (déchets)
- [3] ADEME, les techniques de stabilisation des déchets Industriels Spéciaux, Paris 1996, P105
- [4] 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, feuillets 94, 1994, pp. 1894-1989B.
- [5] Centre de stockage de déchets ultimes non dangereux ou dangereux « les obligations réglementaire en matière de conception et de traçabilité » 12 octobre 2012.
- [6] Encyclopédie de sécurité et de santé au travail chapitre 104, 3^{ème} édition française « propriétés des hydrocarbures aromatiques polycycliques » 2016
- [7] Piedra fitacanicer, Maria- Victoria, 2007. La pollution ponctuelle des sols
- [8] Université de Picardie JULES VERNE, D.E.S.S QUALITE ET GESTION DE L'EAU « Pollution et Dépollution des nappes d'eau souterraine »
- [9]- principaux textes législatifs et réglementaires relatifs à la protection de l'environnement Loi n° 83-03 du 5 février 1983 relative à la protection de l'environnement Chapitre II « protection de l'eau » P27
- [10] Etude et gestion des sols, forum « le sol, un patrimoine menacé ? » Paris, 24octobre 1996
- [11]-Annexe 2 « Propriété physico-chimiques des HAP »
- [12] I N E R I S - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques « PHENANTHRENE »mise à jour 15 JUIN 2010
- [13]- I N E R I S - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques « NAPHTALÈNE »mise à jour 08 MARS 2011
- [14]-Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS). Jean-Baptiste Sirven 3JANVIER 2007

Références bibliographiques

- [15]-LAFARGE Réhabilitation des sols « solidification et stabilisation » Daniel Héroux, Danielle Palardy
- [16]- « Pollution organique et inorganique des sols et ces effets sur la santé humaines » juin 2013
- [17]- Gérard Miquel. Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé.Sénat/Assemblée Nationale, 2001. Rapport de l'Office parlementaire d'évaluation des choix Scientifiques et technologiques.
- [18]- Encyclopédie de sécurité et de santé au travail Chapitre 63, 3^{eme} édition française « Les métaux : propriétés chimiques et toxicités »
- [19]- Faschan, A., Tittlebaum,M.E., Cartledge,F.K., and Portier,R. The Use of Organoclays to Reduce Organic Waste Volatilization during Solidification. HazardousWaste and HazardousMaterials, 1992, Vol. 9, n°4, p. 345-354.
- [20]-Centre d'Information sur le Ciment et ses Applications. Fiches Techniques. Le Ciment et ses Applications. Collection Technique Cimbéton, Paris, 1997, pp24-36
- [21]- Polden,Etat De L'art Des Procédés De Stabilisation Des Déchets Et Des Dols Des Sites Pollués, Septembre 1995, p88.
- [22]- J. MÉHU - POLDEN INSAVALOR,Rapport Final, Stabilisation à base de liants hydrauliques de matériaux ou déchets contaminés par des polluants organiques, RECORD 99-0325/1A.2000, p5.
- [23]- JEAN-NOËL DIET, Thèse, Stabilisation / solidification des déchets : perturbation de l'hydratation du ciment portland par les substances contenues dans les boues d'hydroxydes métalliques, 1996, p.169.
- [24]- COLLECTION TECHNIQUE CIMBETON, Ciments et bétons, centre d'information sur le ciment et ces applications,Livre,B51,p5.
- [25]- H.F.W. TAYLOR, Cement Chemistry, 2nd Edition, Thomas Telford, 1997, 459p.

Références bibliographiques

- [26]- SKIPPER, D. G., EATON, H. C., CARTLEDGE, Frank K., and TITTLEBAUM, M. Scanning electron microscopy/energy dispersive X-Ray analysis of type I Portland cement pastes containing parachlorophenol. Cement and Concrete Research, vol 17, 1987.
- [27]- SHUKLA, Shyam S., SHUKLA, Alka S., and LEE, Kwun-Chi. Solidification/Stabilization study for the disposal of pentachlorophenol. Journal of Hazardous Materials, vol 30, 1992.
- [28]- BATES, EDWARD R., DEAN, PAUL V., AND KLICH, INGRID. Chemical stabilization of Mixed Organic and Metal Compounds: EPA SITE Program Demonstration of the Silicate Technology Corporation Process. Journal of Air Waste Management, 1992,
- [29]- SATISH CHANDRA Interactions of polymers and organic admixtures on Portland cement hydration Cement and Concrete Research, Vol. 17, 1987, pp. 875-890.
- [30]- JOLICOEUR C., SIMARD M.A. Chemical admixture-cement interactions : phenomenology and physico-chemical concepts Cement And Concrete Composites, Gbr, 1998, Vol 20, N°2-3, pp.87-101.
- [31]- RADU BARNA, Etude De La Diffusion Des Polluants Dans Les Déchets Solidifiés Par Liants Hydrauliques, Thèse, 1994, p210.
- [32]- POPOVICS S. Concrete-Making Materials. New York: McGraw-Hill Book Company, 1979, 360p.
- [33]- European Committee for Standardisation. Characterization of wastes – Methodology for the determination of the leaching Behavior of Waste under Specified Conditions, European Standard. ENV 12-920. CEN, 1997, p10 .
- [34]- EUROPEAN committee for standardization CEN/TC292/WG6. Basic characterization tests for leaching behavior –draft European pre standard N 148, NNI, April 1999, p17.
- [35]- Moszkowicz, P., Barna, R., et Méhu, J. Rapport d'étude effectué à la demande de l'ADEME, Evaluation approfondie des procédés de stabilisation /solidification - document 3: proposition finales pour la procédure française. Villeurbanne: Polden - Insavalor S.A. 1994. p47.

Références bibliographiques

- [36]-Barna, L., Imyim, A., Philippe, F., Barna, R., et Méhu, J. Rapport d'étude effectué à la demande de l'Association RE.CO.R.D, Formalisation d'une méthodologie simplifiée d'évaluation du comportement à la lixiviation des matériaux poreux monolithiques en vue de la prédiction de leur devenir dans des scénarios spécifiés. Villeurbanne: Polden - Insavalor S.A 1999, p77.
- [37]-Apichat Imyim, Thèse, Méthodologie d'évaluation environnementale des déchets stabilisés/solidifiés par liants hydrauliques. L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2000, p 44.
- [38]- Blanchard, C. Caractérisation de la Mobilisation Potentielle des Polluants Inorganiques dans les Sols Pollués. INSA de Lyon. 2000, p301.
- [39]- Rapport BRGM, 2000.
- [40]- Rapport Ofrir, 2008.
- [41]- Roger BOËN et Étienne VERNAZ, Département d'études du traitement et du conditionnement des déchets. Guy BRUNEL, Communication et action pédagogique. Le conditionnement des déchets nucléaires. Le conditionnement des déchets nucléaires Les ciments comme matériaux de confinement. P73.
- [42]- Loïc Perrin. Faisabilité de la valorisation des BHpM comme piègeur de polluant (Crvi) et validation comme MTD. Environmental Sciences. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, France, 2009.
- [43]- Barna, R., Méhu, J., and Moszkowicz, P. Leaching Pattern of Heavy Metals from Concrete Solidified Wastes. In : Allan, R.J., Nriagu, J.O. , Heavy Metal in the Environment - Proceedings of the International Congress, Toronto. 1993, pp. 128-131.
- [44]- Wang, S. Y. and Vipulanandan, C. Leachability of Lead from Solidified Cement-Fly Ash Binders. Cement and Concrete Research, 1996, Vol. 26, n°6, pp. 895-905.
- [45]- Vipulanandan, C. Effect of Clays and Cement on the Solidification/Stabilization of Phenol-Contaminated soils. Waste Management, 1995, Vol. 15, n°5/6, pp. 399-406.
- [46]- Mulder, E., Brouwer, J.P., Blaakmeer, J., and Frénay, J.W. Immobilisation of PAH in Waste Materials. Waste Management, 2001, Vol. 21, p. 247-253.

Références bibliographiques

[47]- Gwénaëlle Bröns-Laot, Thèse en Sciences et Techniques du Déchet, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2002, p 120.

[48]- J. MÉHU - POLDEN INSAVALOR, Rapport Final, Stabilisation à base de liants hydrauliques de matériaux ou déchets contaminés par des polluants organiques, RECORD 99-0325/1A.2000, p20.

[49]- CATHERINE FANTOZZI, Etudes et Synthèses Des C-S-H, Rapport De Maîtrise, 1998, p52.

[50]- Catherine FANTOZZI-MERLE, thèse doctorat en Sciences et Techniques du Déchet /, 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, 03ISAL0038/ 2003, p56-60.

CHAPITRE

II

CHAPITRE II. ECHANTILLONAGE, FORMULATIONS ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

II.1. ECHANTILLONNAGE

L'échantillonnage est une technique dans laquelle une portion de substance, de matériau est prélevée pour donner un échantillon représentatif de l'ensemble du matériau pour les besoins de l'analyse.

L'échantillonnage ayant en général un but bien précis, la stratégie de prélèvement doit toujours être adaptée aux objectifs de l'étude.

Notre étude a été réalisée sur les rejets pétroliers (boue) de l'entreprise nationale des hydrocarbures « SONATRACH »

Les échantillons ont été prélevés de quatre bourbiers DN1, DN2, DS, ENTP d'une masse de 10 kg de chaque bourbier.

II.2. CARACTERISATION DES BOUES

II.2.1. Caractérisation des phases minéralogique par Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier des phases cristallisées ainsi que de caractériser l'arrangement des réseaux cristallins [1]. Seule l'interprétation qualitative est utilisée ; on ne peut identifier que les phases cristallisées majoritaires.

➤ Principe

La méthode générale consiste à bombarder le matériau par un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle de longueur d'onde $1,54051 \text{ \AA}$, 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 . La condition d'existence des rayons diffractés se traduit par la loi de Bragg : $2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda$ où θ_{hkl} est l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractants d'indice de Miller (h,k,l), d_{hkl} est la distance inter-réticulaire entre les plans diffractants, λ est la longueur d'onde du faisceau incident et n l'ordre de la diffraction.

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

L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et le traitement des diffractogrammes ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches JCPDS (Joint Commity of Powder Diffraction Spectrometry), faisant correspondre les distances interréticulaires d aux angles 2θ enregistrés. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes et donc la détermination de la composition 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.

II.2.2. Analyse par Spectrométrie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR)

Jusqu'à présent les techniques d'analyses des matériaux utilisées étaient plus particulièrement adaptées à la caractérisation des minéraux. Ainsi la DRX permet d'étudier les principales phases minérales cristallisées présentes dans la matrice mais ne donne aucune information concernant les composés organiques présents dans nos échantillons lorsque ceux-ci sont présents en faible proportion (1 et 5%) comme c'est le cas dans nos matrices. L'analyse des matériaux par IR peut nous permettre d'accéder à des informations concernant les polluants organiques introduits.

➤ Principe

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau IR est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie (groupements peu polaires, C=C, S-S).

Le RAMAN permet d'avoir une meilleure détection des vibrations en provenance de ces groupements, d'où la complémentarité entre ces deux techniques spectroscopiques. En FTIR, la position des bandes de vibration va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, un matériau de composition chimique et de structure donnée va générer un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques de la nature des liaisons chimiques, de leur proportion et de leur orientation.

II.2.3. Analyse Calorimétrie Différentielle Couplés (DSC)

La calorimétrie à balayage différentiel est une technique servant à étudier les transitions thermiques d'un matériau (fusion, transition vitreuse, cristallisation,...)

➤ Principe

La mesure consiste à déterminer la variation de flux de thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Lors d'une chauffe ou d'un refroidissement, toute transformation intervenant dans un matériau est accompagnée d'un échange de chaleur : la DSC permet de déterminer la température de cette transformation et d'en quantifier la chaleur. Ces mesures fournissent des informations qualitatives et quantitatives sur les transformations physiques et chimiques entraînant des échanges de chaleur endothermiques ou exothermiques.

II.2.4. Approche de la structure des matériaux par analyse au Microscope Electronique à Balayage (MEB-EDX)

Le Microscope Electronique à Balayage produit des images tridimensionnelles de la surface des échantillons avec une résolution pouvant atteindre quelques nm et une très grande profondeur de champ. Il permet également une microanalyse chimique élémentaire de la surface de l'objet par la méthode EDX (Energy Dispersive X-ray)

➤ Principe

Un faisceau électronique très fin (sonde) balaie point par point et ligne après ligne la surface de l'objet. Diverses interactions entre les électrons incidents (primaires) et la matière génèrent différents signaux dont certains (électroniques) sont utilisés pour construire des images et d'autres (RX) pour la microanalyse chimique.

II.2.5. Détermination de la teneur en eau, huile et solide : méthode gravimétrique

II.2.5.1. Teneur en eau

On a prélevé 5g de chaque échantillon (m_0), dans des creusets. On a porté les creusets à 105°C dans l'étuve pendant 24h, puis on a pesé l'échantillon séché.

➤ Expression des résultats

L'humidité H est exprimée en pourcentage massique et elle est égal à :

$$H\% = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100 \dots \dots \dots \text{II. 1}$$

H : humidité.

m₀ : masse de l'échantillon avant séchage.

m₁ : masse de l'échantillon après séchage.

II.2.5.2. Teneur en hydrocarbures non volatil

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 six heures (6h). Le poids perdu représente le poids de la matière organique existant dans les boues.

- On a prélevé 30 g de boue et on le place dans un creuset, on porte le creuset à l'étuve à 200° C pendant 72h afin de ne pas avoir des fumées noires qui ressortent du four. 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 6h, on retire le creuset et on le laisse refroidir dans un dessiccateur puis on le pèse à nouveau.

➤ Expression des résultats

Teneur en huile est exprimée en pourcentage(%) massique et elle est égale à
 (%) en huile = $\frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100$II.2

Où :

m_1 : Masse de l'échantillon avant calcination

m_2 : Masse de l'échantillon après calcination

II.2.5.3. Teneur en solide

La teneur en solide est exprimée par la relation suivante :

$$\% \text{ en solide} = 100 - \left(\frac{m_0 - m_2}{m_0} \right) \times 100 \dots \dots \dots \text{II. 3}$$

II.2.6. Teneur en Asphaltènes, Maltènes et sédiment

Les asphaltènes sont définis par leur solubilité. Le protocole expérimental recommandé par la norme AFNOR T 60-115. Selon cette norme, les asphaltènes correspondent à la fraction insoluble dans le n-heptane à sa température d'ébullition, mais soluble dans le toluène à chaud. La fraction soluble dans le n-heptane qui est obtenue lors de la précipitation des asphaltènes, selon la norme AFNOR T 60-115 est appelée maltène.

Ces maltènes peuvent être fractionnés en espèces saturées, aromatiques et résines. L'ensemble de cette opération s'appelle fractionnement SARA (Saturés Aromatiques Résines Asphaltènes).

➤ Protocole expérimental

Pour séparer les asphaltènes, des désasphaltages au n-pentane (nC5) et au n-heptane (nC7) ont été réalisés selon la norme NF T60 115. 40 volumes de solvant sont ajoutés pour 1

volume de boue à séparer. Le mélange est porté sous agitation pendant 24 heures, puis filtré à travers une membrane Millipore de 0,45 μm .

II.2.7. Composition chimique des boues

II.2.7.1.Extraction SOXHLET

L'extracteur SOXHLET est un ingénieux dispositif en verre permettant l'extraction d'une substance. Il est principalement utilisé dans la préparation d'échantillons avant analyse, Le cycle se répète indéfiniment. On peut ainsi épuiser complètement l'huile en quelques cycles sans intervention. Le résultat est équivalent à une série de macérations successives.

➤ Principe

L'extraction solide - liquide est un procédé semi-continu, couplant une distillation avec une cartouche de type « SOXHLET » contenant le produit solide imprégné d'un soluté à extraire par dissolution dans un solvant chaud. La colonne de distillation génère des vapeurs de solvant qui sont condensées ; ce solvant pur et chaud alimente la cartouche contenant le solide inerte et le soluté. Lorsque la cartouche est pleine, la solution obtenue (solvant et soluté) se vide automatiquement par siphonage (lixiviation) puis retourne dans le bouilleur où le solvant est de nouveau porté à l'ébullition. La lixiviation peut également être opérée par passage continu du solvant ou par vidanges manuelles successives. Le solvant peut être également alimenté en une seule « passe » pour l'infusion puis l'extrait obtenu est soutiré manuellement.

➤ Protocole expérimental

On pèse 10g de boue (DN1, DN2, ENTP et DS) dans une cartouche en cellulose, on prépare une solution qui est un mélange de 50% d'acétone et 50% d'hexane, on introduit 200ml dans un ballon d'une capacité de 250ml, on règle la température à 69°C. Le dispositif expérimental est illustré dans la figure suivante.

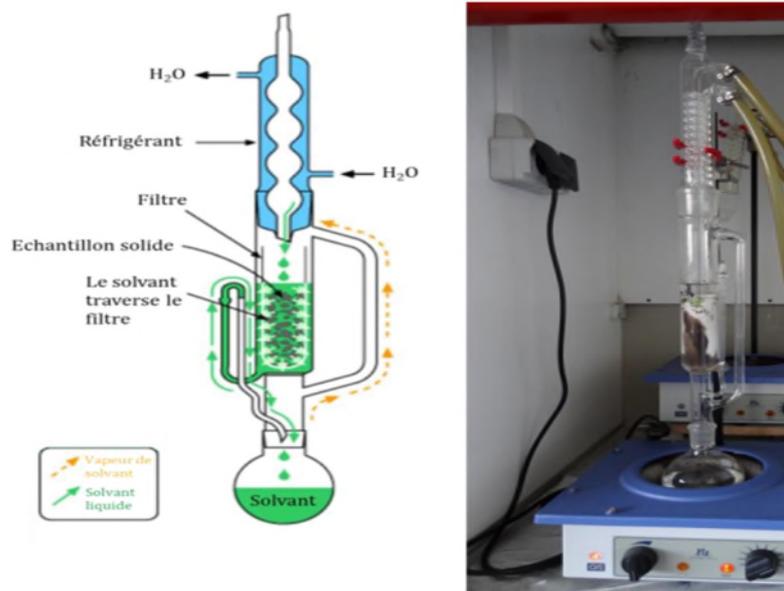


Figure II.1. Extracteur soxhlet

II.2.7.2. Test TCLP

Le test TCLP est une méthode développée par l'agence de protection de l'environnement dans le but de déterminer le potentiel des pertes spécifiques des produits chimiques dans les déchets et dans les eaux souterraines [2].

➤ Principe

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

➤ Protocole expérimental

On mesure 5.7ml d'acide acétique et on pèse 2.572 g de NaOH, puis on les introduit dans une fiole de 1000ml, on complète avec de l'eau distillé jusqu'au trait de jauge, avec un pH de 4.930. Dans des erlenmeyers de 250 ml, on introduit 10g de chaque échantillon d'une granulométrie <1mm dans 200 ml de la solution préparé, on laisse sous agitation pendant 18h, à la fin de l'agitation, on procède au filtrage des éluât.

II.2.7.2.1. Spectrométrie d'Absorption Atomique à flamme (SAA)

La spectrométrie d'absorption atomique (AAS) constitue un outil privilégié d'analyse en sciences environnementales. Cette technique qui a débuté dans les années 1965 est encore très utilisée dans les laboratoires effectuant l'analyse de petites quantités d'échantillons, mais surtout peu d'éléments par échantillon (1 à 6).

➤ **Principe**

L'échantillon doit être présenté à l'appareil sous forme liquide, le solvant principal étant l'eau, mais pouvant être un solvant organique peu volatil. La solution est aspirée dans une chambre de mélange et envoyée avec les gaz combustible et comburant dans un brûleur plat pour réaliser l'atomisation. La longueur du brûleur influence la réponse en sensibilité. La mesure est très rapide (15 à 30 sec par échantillon), mais reste monoélémentaire, ce qui limite l'utilisation dans le cas de grandes séries d'échantillons contenant par exemple 15 ou 20 éléments chacun. Le signal continu pendant l'aspiration de la solution est mesuré pendant 2 à 30 sec selon la précision souhaitée, puis est injecté dans une courbe (ou droite) de calibrage dont l'équation est calculée avec la lecture réalisée sur 3 ou 5 solutions étalons de concentration connues réparties judicieusement sur la plage recherchée. Le résultat de chaque échantillon sera exprimé dans l'unité de concentration des solutions étalons, puis affecté de leur facteur éventuel de dilution. La justesse de préparation des étalons de calibrage influe fortement sur les résultats finaux.

II.2.7.2.2. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

➤ **Principe**

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie. L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

II.3. STABILISATION SOLIDIFICATION PAR LIANT HYDRAULIQUE

I.3.1. Formulations des matériaux

La constitution des mélanges réalisés afin de préparer nos quatre matériaux sont illustrés dans le tableau II.1.

Le ratio eau/ciment (E/C) de ces mélanges est très important, même s'il ne peut pas toujours être optimisé lors de la mise en œuvre du procédé de solidification. Il conditionne la qualité du mortier [3] et la porosité ouverte du matériau (volume poreux, taille et géométrie des pores, distribution poreuse...) ainsi que le taux d'hydratation à 28 jours.

➤ Un ratio E/C minimal d'environ 0,5 est requis afin d'assurer une hydratation complète. Quand le ratio E/C augmente, le pourcentage de pores macroscopiques augmente et la porosité ouverte du matériau est plus importante.

Tableau II.1. Elaboration des mortiers avec des quantités de déchets différentes

Notation	Ciment (g)	Sable (g)	Eaux (ml)	Déchets (g)	% Déchets
T	450	1350	225	0	0%
ES1	450	1350	225	103.2	5%
ES2	450	1350	225	143.7	7.5%
ES3	450	1350	225	204.5	10%

Dans un pétrin « controls » Sarl France, on introduit le sable et le déchet, puis on mélange pendant 2min, on met à vitesse 1 pendant 30secondes, puis à vitesse 2 pendant 90secondes.

On introduit le ciment (CEM1 42.5) à vitesse 1 durant 30secondes, lorsqu'on atteint une durée 150secondes, on ajoute de l'eau au fur et à mesure et toujours à vitesse 1 jusqu'à 4min, on arrête la mise en marche du pétrin et on mélange manuellement, puis on le remet dans le malaxeur à vitesse 2 jusqu'à atteindre 5min.

II.3.3. Temps de début et fin de prise

La méthode de mesure utilisée correspond au test de l'aiguille de Vicat et permet de déterminer les caractéristiques de la prise d'un ciment. Le principe du test consiste à lâcher une aiguille de poids connu et normalisée suivant un intervalle de temps variable, au-dessus d'un échantillon de ciment, plâtre ou mortier en cours de prise. La hauteur de pénétration est mesurée à chaque lâché. La courbe de prise de l'échantillon qui indique les temps de début et de fin de prise est ainsi dressée. Les trois têtes de mesures permettant de répondre aux différentes utilisations du test de Vicat pèsent 100 g pour les caractéristiques de la prise du plâtre, 300 g pour les caractéristiques de la prise du ciment et 1 kg pour les caractéristiques de la prise du mortier.

Les temps de début et de fin de prise sont mesurés à l'aide de l'appareil de Vicat suivant la norme NF EN 196-3, afin d'étudier l'influence de l'ajout du déchet sur le comportement des échantillons stabilisés/solidifiés.

L'appareil est composé d'une tige mobile verticale pesant 300 g et prolongée d'une aiguille de section 1 mm². L'aiguille est enfoncée à intervalles de temps réguliers dans un moule tronconique de 4 cm de haut contenant 80 ml de pâte. On dit qu'il y a début de prise lorsque l'aiguille n'est plus capable de transpercer la totalité de la pâte, mais s'arrête à 4 ± 1 mm du fond du moule. Le temps de fin de prise est le temps au bout duquel l'aiguille ne

s'enfonce que de 0,5 mm dans l'éprouvette. Trois essais simultanés à l'aiguille Vicat ont été réalisés sur chaque pâte de ciment étudiée.

II.3.4. Résistance à la traction et à la flexion

Les tests de résistance de nos éprouvettes ont été effectués au laboratoire de béton de la faculté de génie de la construction de l'université de mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou sur une presse de type IBERTEST.

Les éprouvettes sont obtenues à partir de gâchées de mortier préparées selon les formulations et protocoles indiquées précédemment. Ces éprouvettes sont conservées pendant 7 et 28 jours à une température de $20 \pm 1^\circ\text{C}$ et à humidité relativement acceptable.

A l'âge requis, les éprouvettes sont démoulées pour être soumises à l'essai de compression. Les mesures donnent accès à la charge maximale à la rupture F_c (N). La résistance à la compression R_C (MPa) en est déduite comme le rapport :

$$R_c = F_c / S \dots\dots\dots \text{II.4}$$

II.3.5. Tests de lixiviation sur matériaux S/S

II.3.5.1. Test de l'influence du pH sur la solubilisation des polluants (IpH)

Ce test a pour but la détermination de la solubilisation des espèces chimiques en fonction du pH, ainsi que la capacité du matériau de neutraliser les solutions acides ou basiques auxquelles il est soumis.[4]

➤ Principe

Le matériau est fragmenté et mis en contact pendant un certain laps de temps avec des solutions acides ou basiques 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.

➤ 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 concentrations différentes. Le matériau utilisé est broyé à 1mm mais non séché. La solution de lixiviation est l'eau déminéralisée qui nous permettra d'obtenir le pH naturel du matériau. Les solutions acides sont préparées avec de l'acide nitrique (HNO_3) 1M et les solutions basiques avec de la soude (NaOH) 0.1N.

Une titration acido-basique s'effectue sur une masse connue 10g de matériau broyé à 1mm. Initialement, on introduit de l'eau déminéralisée dans un rapport L/S=10 ml/g de matériau sec. La totalité du test se fait sous agitation continue dans un récipient fermé pendant 7jours. Après une période de 48 heures, le pH de la solution de lixiviation est mesuré.

On procède alors à l'ajout d'un volume déterminé d'acide dans la solution de lixiviation. La valeur stabilisée du pH est notée et on effectue une nouvelle injection d'acide pour obtenir une nouvelle valeur de pH. La succession des étapes est arrêtée quand on approche la valeur de pH souhaitée. On obtient aussi des valeurs de pH en fonction de la quantité d'acide ou de base ajoutée, les valeurs du pH à atteindre sont : 2, 4, 6, 7, 8, 10, 12 et 13.

II.3.5.2. Test de l'influence de co-solvant sur la solubilisation des polluants

Les différentes études montrent l'influence, parfois très significative, du contenu en différents composés organiques présents dans le lixiviat sur la mise en solution des polluants organiques du matériau solide lixivié. On distingue notamment le rôle du Co-solvant, défini comme un solvant présent en faible quantité dans l'eau.

➤ Principe

Le matériau étudié est broyé pour augmenter la surface de contact solide/liquide et favoriser ainsi l'atteinte d'un état stationnaire du transfert de masse dans le système.

La granulométrie, le ratio liquide/solide et le temps de contact sont choisis pour atteindre l'état stationnaire. Les conditions d'agitation et thermiques dans lesquelles le test est réalisé sont également connues et gardées constantes. Le choix du co-solvant est également très important. Nous avons proposé celui du méthanol, car, en effet, le méthanol, solvant très utilisé, a une très grande miscibilité avec l'eau. On réduit ainsi la possibilité d'obtenir des systèmes liquides multiphasiques, qui, dans un premier temps, est plutôt un avantage expérimental.

➤ Protocole expérimental

La procédure consiste en un suivi des mises en contact en parallèle d'échantillons du matériau broyé stabilisé avec des solutions de méthanol de concentrations différentes allant jusqu'à 10% volumiques. Les solutions mises en contact avec le matériau broyé sont obtenues à partir de l'eau déminéralisée et du méthanol, par exemple, par dosage volumique. Il est souhaitable que le volume de méthanol soit situé entre 0% (le comportement à l'eau déminéralisée est étudié lors du test (CNA) et 10% (au-delà, on considère qu'il n'intervient plus comme co-solvant mais comme solvant). Le temps de contact est de 7 jours, le ratio liquide/solide sec (mg/l) est de 10.

II.3.5.3. Test de l'eau des pores

On distingue plusieurs méthodes de caractérisation de l'eau des pores. L'une consiste en l'extraction de cette eau des pores du matériau et de l'analyser.

➤ **Principe**

Le test consiste en une mise en contact de matériau finement broyé et de volumes décroissants d'eau déminéralisée. L'analyse physico-chimique des éluats nous permet de déterminer les tendances d'évolution des paramètres du matériau étudié pour des rapports Liquide/Solide décroissants. 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 le test TCLP, le matériau est broyé à une granulométrie <1mm. La méthode de caractérisation de l'eau des pores consiste en une mise en contact en parallèle de divers échantillons de matériau avec de l'eau déminéralisée pour différents rapports L/S. Des échantillons solides allant jusqu'à 162 g sont mis en contact avec des quantités différentes d'eau déminéralisée. Les ratios Liquide/Solide utilisés sont : 1.24, 2, 5, 10, 50, 100 et 200.

On le maintient le test sous agitation pendant une période de 7 jours, les éluats obtenus sont filtrés, puis on mesure le pH, la conductivité et le potentiel Redox.

II.3.5.4. Tests de lixiviation sur monolithe (TLM)

Les tests de lixiviation effectués sur les blocs monolithiques sont conformes à la Procédure d'Evaluation Approfondie des Procédés de stabilisation/solidification à base de liants hydrauliques proposée par l'ADEME [5].

➤ **Principe**

Pour le test TLM, un bloc monolithique de dimensions connues est mis en contact avec une solution de lixiviation de volume fixe. Le lixiviant est renouvelé à des durées de contact choisies de manière à pouvoir déterminer l'intensité et la dynamique de relargage de certains éléments par l'analyse des lixiviats obtenus. A chaque renouvellement de la solution de lixiviation.

➤ **Protocole expérimental**

Dans une éprouvette de 1000ml, on place nos cubes (4*4*4 cm³) stabilisés qui contiennent 5% de déchets, suspendu à l'aide d'un fil ce qui permet aux lixivants de circuler librement donc le transfert de matière peut ainsi s'effectuer par toutes les phases de bloc. Les monolithes sont immergés dans deux milieux différents le premier est un milieu neutre constitué uniquement d'eau déminéralisé et le second est un milieu sulfaté.

On ferme les éprouvettes afin d'éviter toute pénétration d'air qui pourrait provoquer un phénomène de carbonatation, ce qui fausserait nos résultats par la suite. Le rythme de

changement des solutions est imposé par les temps de contact matrice/solution de 6 h, 18 h, 1j, 2 j, 5j, 7j, 20j, 28 jours de lixiviation continue.

REFERENCE
BIBLIOGRAPHIQUE

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Rouessac, F. and Rouessac, A. Analyse Chimique: Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes, 3ème Edition, Paris : Masson Ed, 1997, 372 p.
- [2] Garrabrants, A.C & Kosson, D, S., Use of a chelating agent to determine the metal availability for leaching from soils and wastes, in Waste materials in construction: putting theory into practice goumans/sende/vandersloot, editors, Elsevier science, Bv, 229-239. (1997).
- [3] Papadakis, M. and Vénuat, M. Réactions d'Hydratation. In: Fabrication et Utilisation des Liants Hydrauliques, 2ème Edition, chapitre 9, 1966, pp.187-205.
- [4] Environment Agency EA (2005) EA NEN 7375:2004: leaching characteristics of moulded ormonolithic building and waste materials: determination of leaching of inorganic components with the diffusion test 'the tank test' based on a translation of the Netherlands Normalisation Institute Standard, Version 1.0.
- [5] Moszkowicz, P., Barna, R., et Mehu, J., Evaluation approfondie des procédés de stabilisation/solidification- Document 3 : proposition finale pour la procédure Française Villeurbanne : Polden- Insavalor S.A. 1994. 47p, Rapport d'étude effectué à la demande de l'ADEME.

CHAPITRE

III

CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre, nous présenterons l'ensemble des résultats obtenus lors de la phase expérimentale de notre étude. Il se divisera en deux parties complémentaires.

La première étape de cette étude, consiste à la caractérisation des quartes boues par l'utilisation de différentes techniques d'analyses tels que le MEB, DRX, IRTF, TCLP, SAA, ATG, DSC et UV ; Afin de déterminer leurs potentiels polluant et ainsi pouvoir se prononcer sur le choix du déchet à stabiliser . C'est là que débute la deuxième étape de notre étude qui sera consacrée a l'étude du procédé de stabilisation/solidification de la boue par liant hydraulique à savoir : temps de prise, résistance mécanique, test de lixiviation TCLP ET TLM, test IpH, test FMM et eau de pores, test de Co-solvant ainsi que des analyses quantitatives (SAA, UV, titrage complexométrique ...)

III.1. CARACTERISATION DES BOUES PETROLIERES

III.1.1. Teneurs en eau, hydrocarbure volatil, huile et solide

L'obtention des teneurs en volatiles, eau, huiles et solide est effectuer respectivement en introduisant dans l'étuve a 40°C 5g de chaque échantillon puis a 105°C et enfin dans un four a 600°C pendant 6H ; les résultats obtenus sont illustrés dans la figure III.1.

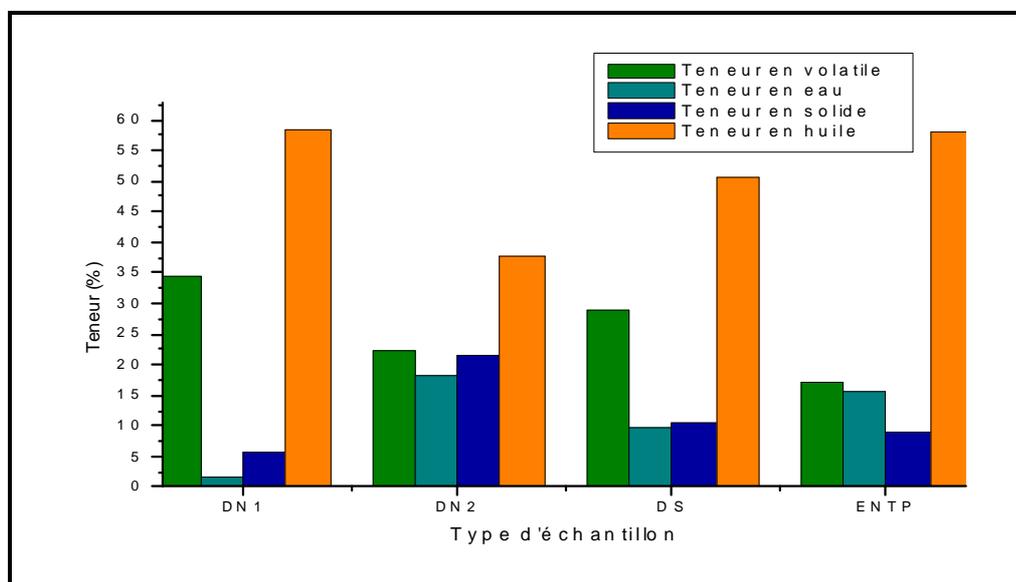


Figure III.1. Variation des teneurs en eau volatile huile et solide dans les échantillons DN1, DN2, DS et ENTP

Les pourcentages observés sur la figure III.1 révèlent que les teneurs en huile sont relativement grandes par rapport à la teneur en eau, en solide et en volatile. Cela est dû à la nature huileuse du déchet due à la présence de Maltènes.

III.1.2. Teneur en asphaltènes, Maltènes et sédiment

La boue pétrolière possède une structure colloïdale avec des particules d'asphaltènes dispersées dans une matrice huileuse appelée Maltènes. Cette dernière est formée de trois familles d'hydrocarbures, les saturés, les aromatiques et les résines. Le fractionnement saturé, aromatique, résines, asphaltés (SARA) consiste à séparer ces quatre fractions. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure III.2.

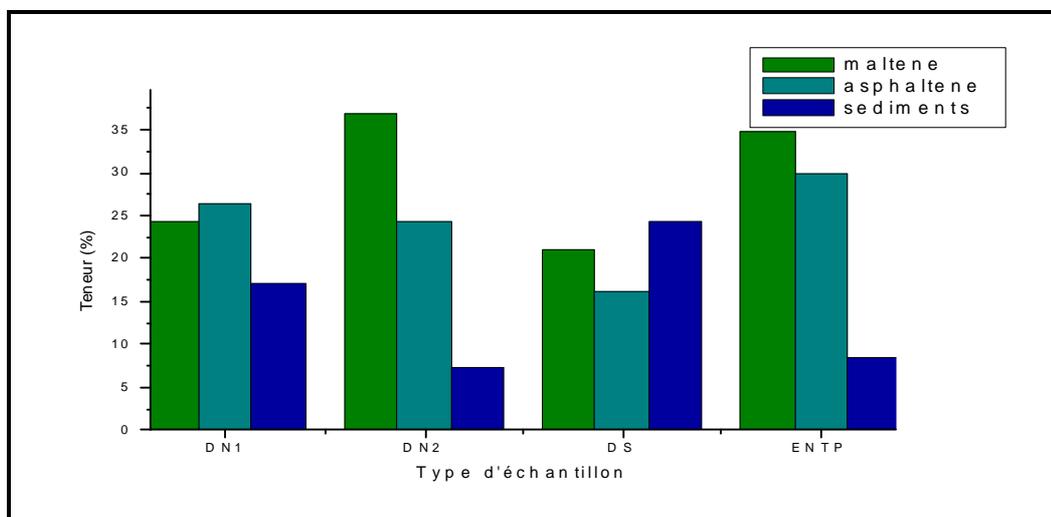


Figure III.2. Variation des teneurs en asphaltene maltene et sediment.

Les valeurs observées montrent des teneurs relativement élevées en Maltènes ce qui confirme la grande teneur en huile observée. En contre partie, les asphaltènes sont relativement faibles à l'exception de DN1, de ce fait la légèreté connue du pétrole algérien, justifie ces résultats puisque les asphaltènes sont les phases lourdes du pétrole.

III.1.3. Caractérisation physico-chimique des boues

III.1.3.1. Propriétés physico-chimiques

Les essais de lixiviation ont permis de connaître les caractéristiques physico-chimiques propres à chaque boue. Selon les normes NF X31-210/NF EN 12457-2 on a procédé à la réalisation du test de lixiviation TCLP ainsi que le test de pH dont les modes opératoires sont énoncés dans le chapitre II. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Paramètres physico-chimiques des boues pétrolières.

Paramètres	Valeurs				Normes NF X31- 210	Normes AFNOR après S/S
	DN1	DN2	DS	ENTP		
pH	7,98	6,83	7,5	7,75	4-13	4,5-8,5
Eh (mV)	209	373	235	230	-	-
dureté totale (mg/l)	240	500	200	150	-	-
EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	3680	7620	4700	799	<2100	2500-3500

On remarque que la conductivité est supérieur a la norme fixée sachant ce paramètre renseigne sur la salinité des boues on peut dire que ça nous donne une indication sur la présence de cations. En ce qui concerne le pH il est dans les normes

III.1.3.2. Composition chimique élémentaire

La connaissance de la composition chimique élémentaire initiale de nombreux constituants est nécessaire pour la détermination d'un bilan de matière initiale. L'analyse chimique élémentaire faite sur les lixiviats propres à chaque boue a été obtenue par différentes méthodes d'analyses (SAA, UV, SPF, titrage complexométrique). Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Composition chimique élémentaire des lixiviats propres a chaque boue

Eléments	valeurs (mg/kg)					
	DN1	DN2	DS	ENTP	normes NF X31- 210	normes NF X31- 211
Pb⁺²	327,17	186,944	96,092	23,08	<50	5
Zn⁺²	342,96	692,12	225,52	89,52	<250	3
K⁺	689,655	985,222	492,61	1674,88	-	-
Na⁺	60839,586	91259,379	76049,48	65909,55	-	-
Fe⁺²	90,53	55,616	92,16	88,3	100	3
Cu⁺²	0,282	1,742	0,4	0,04	250	0,5
Cl⁻	45440	53250	55380	49700	600	600
SO₄⁻	12160	4360	12880	2440	10	10
PO₄⁻	1,508	0,128	0,453	0,452	-	<2
Mg⁺²	768	4440	2544	1560	-	-
Ca+2	640	600	560	600	-	-

Les résultats consignés dans le tableau III.2 montrent des valeurs relativement élevées par rapport aux normes exigées notamment pour le plomb, Zinc, les sulfates et les chlorures.

En ce qui concerne les autres éléments ils restent relativement élevés et se rapproche de la limite fixée.

III.1.4. Analyse par EDX

L'analyse chimique élémentaire effectuée par EDX, montre la composition chimique des quatre échantillons de déchets.

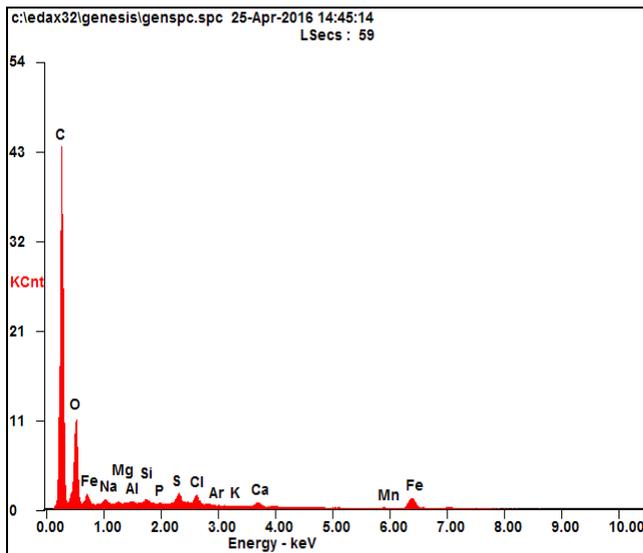


Figure III.3. Identification au MEB-EDX
de DN1

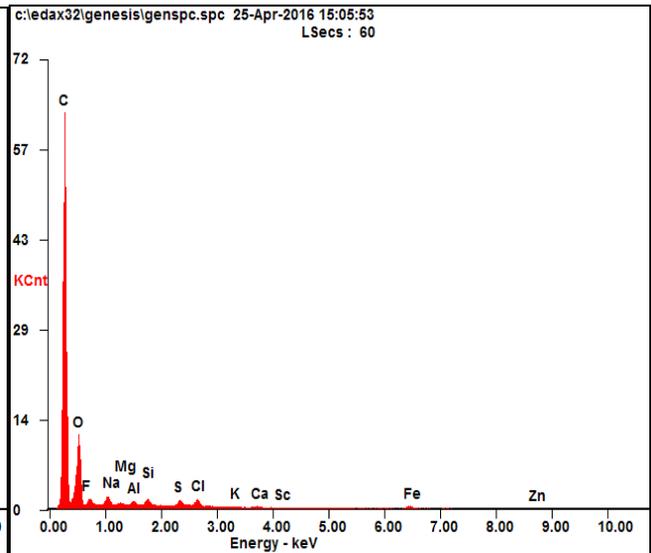


Figure III.4. Identification au MEB-EDX
de DN2

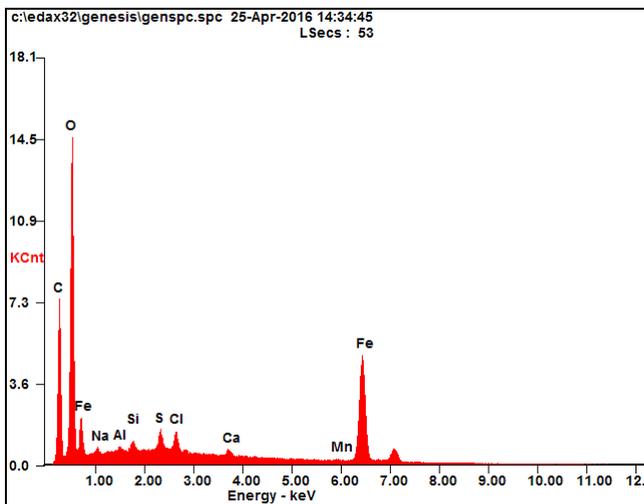


Figure.III.5. Identification au MEB-EDX
de DS

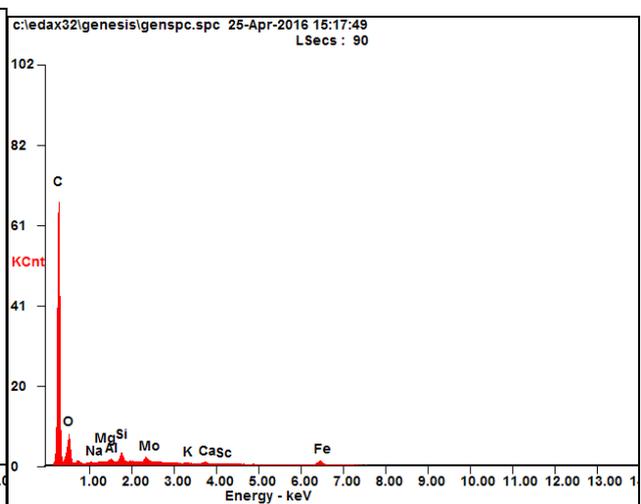


Figure III.6. Identification au MEB-EDX
de ENTTP

On retrouve globalement les mêmes éléments avec des proportions différentes d'un déchet à un autre. Ces éléments chimiques répartis partout dans les échantillons, peuvent être

classés en trois groupes selon leurs importances quantitatives et leurs origines : le premier groupe comporte les éléments majoritaires détectés (carbone et oxygène) ; le second groupe comporte les éléments métalliques (aluminium, fer) ; et le troisième groupe comporte les autres espèces chimiques (zinc, phosphore, soufre, magnésium, calcium et silicium). Les analyses par EDX n'ont pas permis de révéler des traces de plomb dans les différents échantillons de déchets, alors que l'on pouvait s'attendre à en détecter. En effet, il a été montré qu'il est possible de détecter du plomb mais cela demande une forte énergie.

Les pourcentages massiques obtenus par cette analyse sont illustrés dans le tableau III.3.

Tableau III.3. Quantification EDX des déchets pétroliers

ELEMENTS	POURCENTAGE			
	DN1	DN2	DS	ENTP
<i>C K</i>	67,92	75,05	26,19	76,63
<i>O K</i>	16,40	16,85	18,82	11,47
<i>FeK</i>	10,39	02,83	50,00	07,44
<i>NaK</i>	00,41	00,83	00,39	00,11
<i>MgK</i>	00,12	00,16	-	00,05
<i>AlK</i>	00,16	00,35	00,24	00,36
<i>SiK</i>	00,34	00,58	00,46	01,23
<i>P K</i>	00,16	-	-	-
<i>S K</i>	01,30	00,73	01,19	-
<i>ClK</i>	01,34	01,00	01,40	-
<i>ArK</i>	00,10	-	-	-
<i>KK</i>	00,11	00,02	-	00,11
<i>CaK</i>	00,87	00,27	00,68	00,60
<i>MnK</i>	00,38	-	00,63	-
<i>F K</i>	-	01,01	-	-
<i>ZnK</i>	-	00,33	-	-
<i>MoL</i>	-	-	-	02,01

III.1.4. Analyse minéralogique par Diffractomètre au rayon X (DRX)

La figure III.7 et III.8 illustrent les diffractogrammes obtenus par la DRX des quatre boues étudiées respectivement sous forme brute puis sous forme minérale.

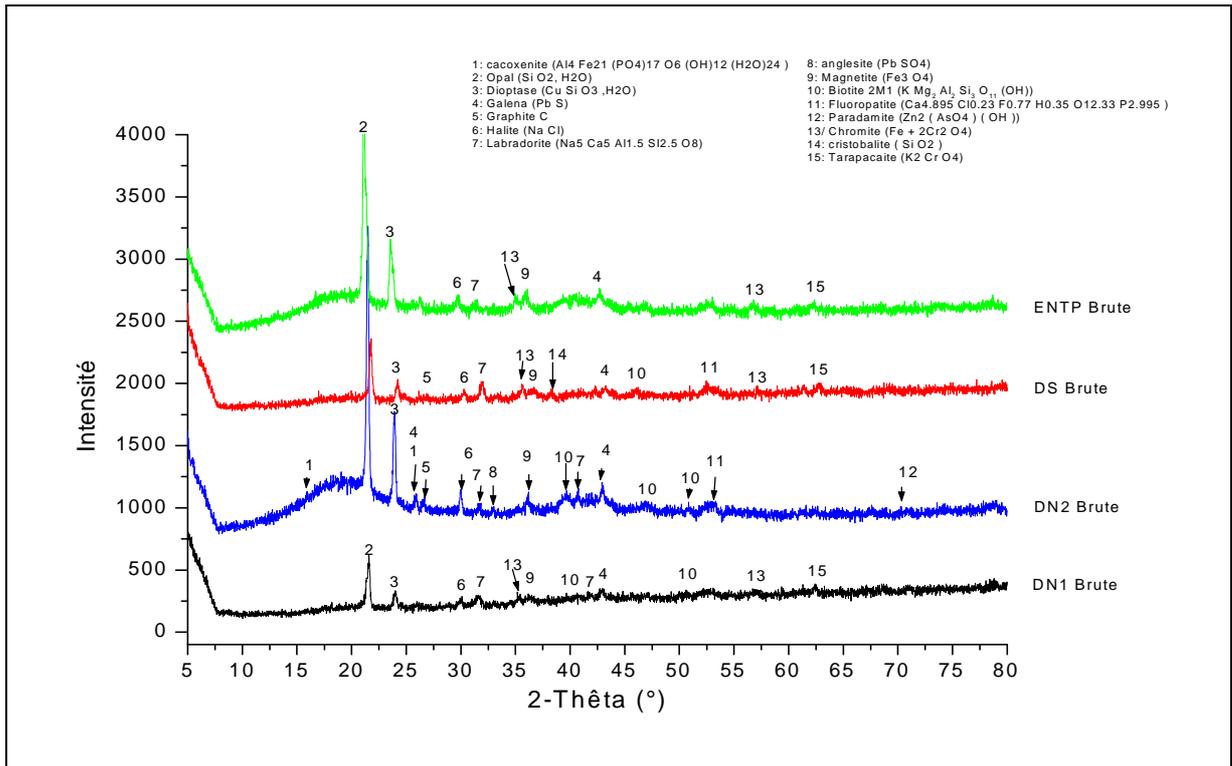


Figure III.7. Diffractogrammes DRX des échantillons DN1, DN2, DS et ENTP sous forme brute.

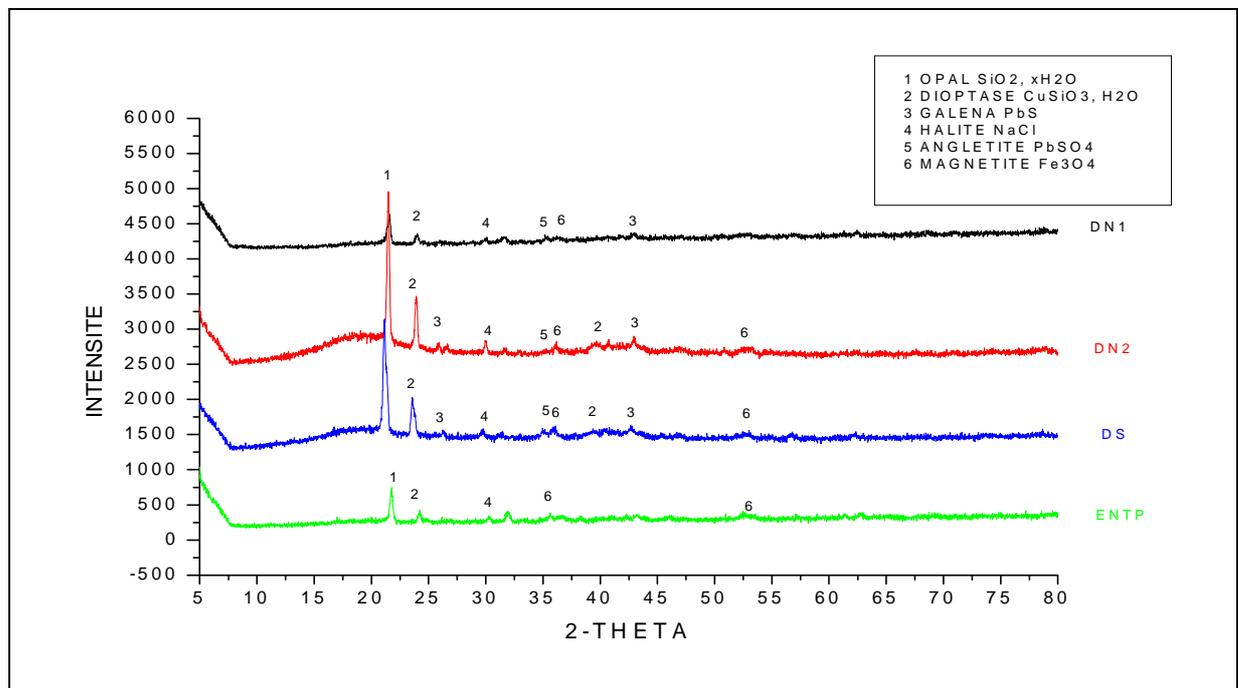


Figure III.8. Diffractogrammes DRX des échantillons DN1, DN2, DS et ENTP sous forme minérale.

Les spectrogrammes obtenus dans la figure III.7 montre beaucoup de phases amorphes cela est du a la saturation des boues en matière huileuse en contre partie la figure III.8 faite sur

les poudres obtenue après extraction soxhlet montre une similitude entre les quatre déchets et cela est caractérisé par la présence des mêmes phases cristallines complexes à quelques différences près (comme illustré sur la figure III.8) contenant les éléments chimiques tels que le potassium, le Plomb, le Carbone, le cuivre, le fer, le magnésium et le Zinc.

III.1.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Afin d'identifier les différentes bandes d'adsorption des spectres, nous avons eu recours à la littérature.

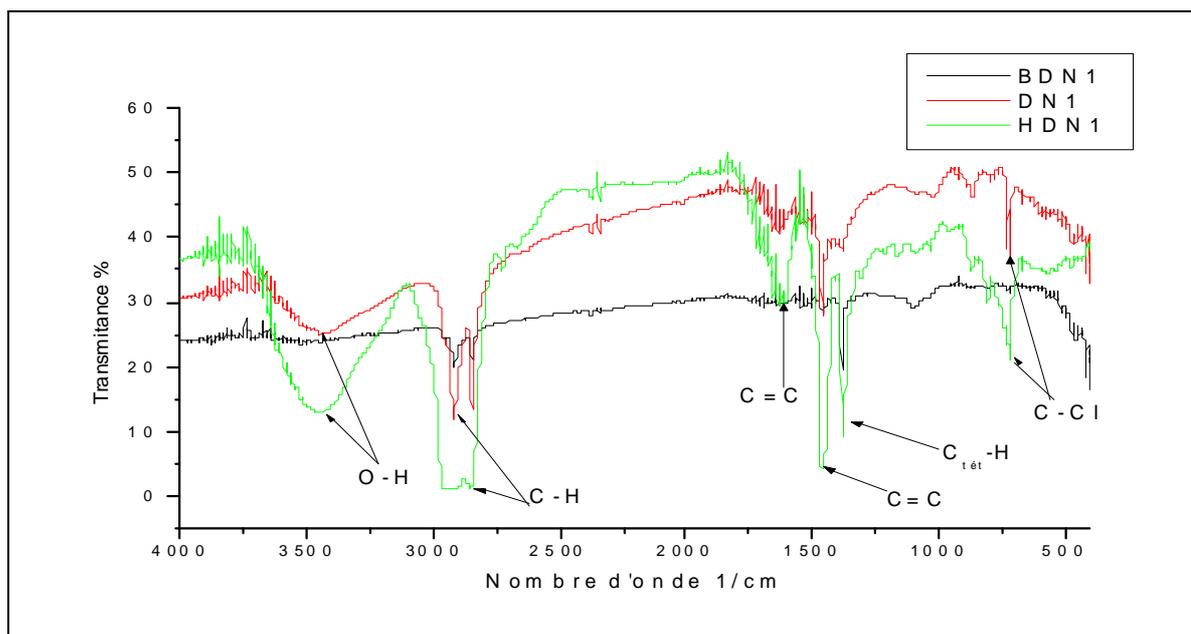


Figure III.9. Spectre IR pour

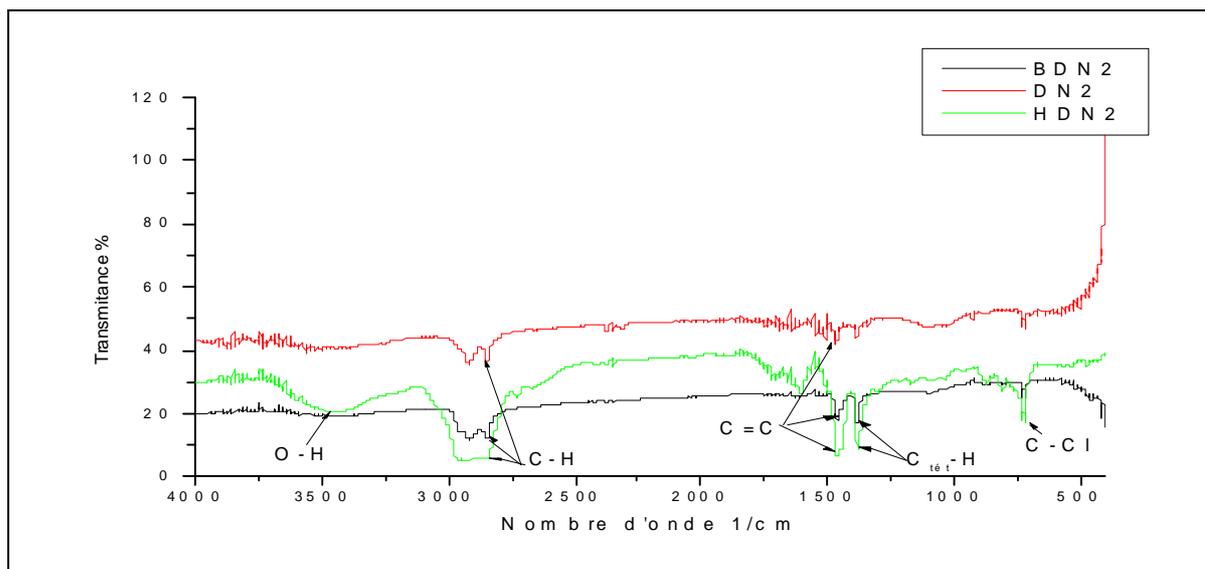


Figure III.10. Spectre IR pour DN2

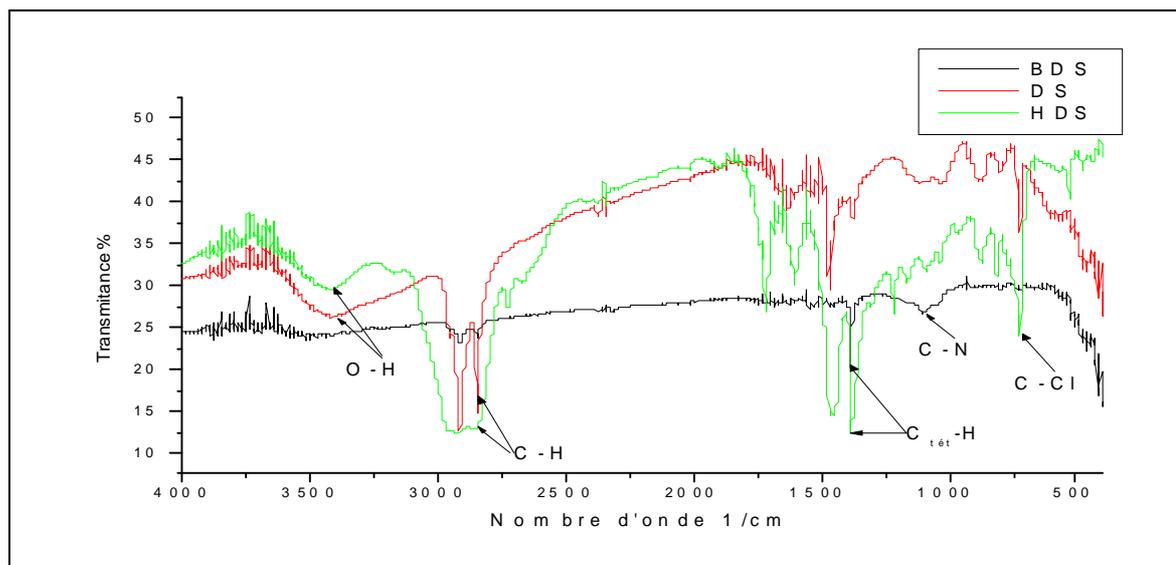


Figure III.11. Spectre IR pour DS

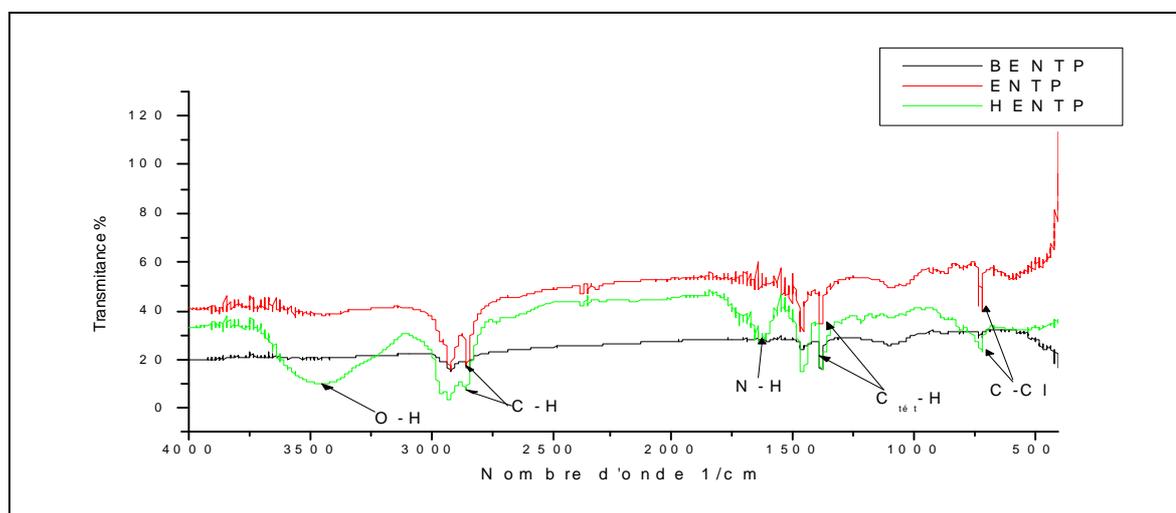


Figure III.12. Spectre IR pour ENTP

La première observation que l'on peut relever de ses spectres et qu'il n'y a aucune différence dans la position et la forme des bandes pour les quatre boues, sauf en ce qui concerne l'intensité, cela peut provenir de la pastille utilisée. La bande intense qui se situe entre $2780-3000\text{cm}^{-1}$ correspond à des vibrations de liaison C-H, la bande intense située entre 1500cm^{-1} et 1600cm^{-1} contient les vibrations des liaisons C=C de cycle aromatique.

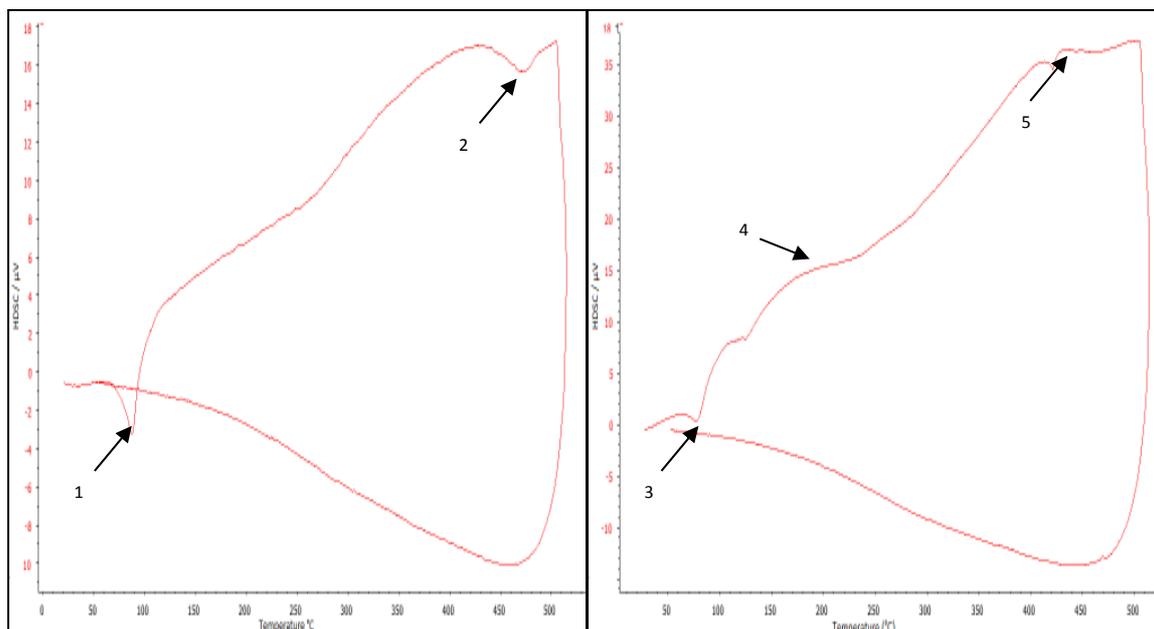
Le tableau III.4 et les figures III.9, III.10, III.11, III.12, illustrent les résultats d'identification des spectres IR obtenus pour les quatre boues.

Tableau III.4. Identification des bandes des spectres IR pour les déchets

Identification des bandes	Nombre d'onde cm^{-1}
Elongation OH	3650-3590
Elongation CH	2925-2800
Elongation C=C aromatique	1500-1452
Elongation C _{tét} -H	1385-1365
Elongation C-N	1360-1180
Elongation C-O	1150-1020
Elongation C _{tri} -H	770-690

III.1.5. analyse calorimétrique (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle permet de déterminer l'effet de la température sur la matière étudiée et de connaître les phases de transition de chaque matériau. Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures III.13-14-15-16.

**Figure III.13.** Thermogramme DN1**Figure III.14.** Thermogramme DN2

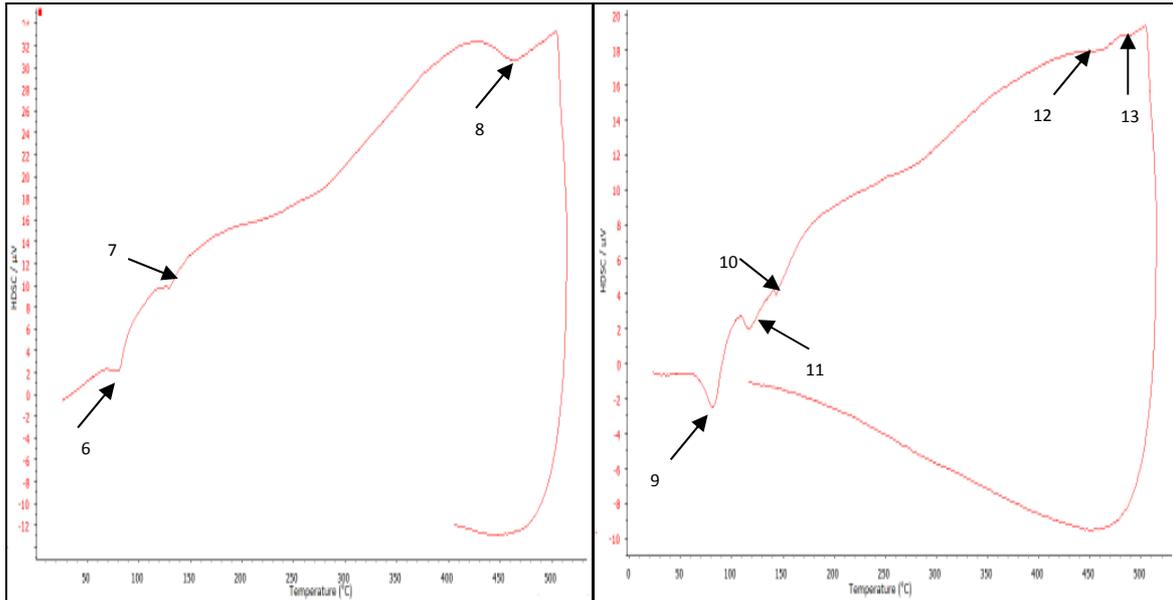


Figure III.15. Thermogramme DS

Figure III.16. Thermogramme ENTTP

Les figures III.13-14-15-16 montrent certains pics endo- et exothermiques. On suppose que les pics exothermiques (3 et 9) sont attribués à l'existence des éléments cristallisables présents dans les boues. Nous pouvons aussi observer des pics endothermes (1, 4, 7 et 11) attribués à la phase de vaporisation de l'eau présente dans les boues ainsi que des pics exothermiques (2, 6, 10) que l'on suppose être assimilés à la vaporisation de la phase organique huileuse présente dans les boues (maltènes).

A travers les résultats enregistrés dans la partie ci-dessus, il y a une grande convergence de ces derniers vers la même conclusion à savoir : les quatre boues présentent un potentiel polluant important. Cependant, il est indispensable de procéder au traitement de ces boues pour leur valorisation. Il s'avère que le procédé de S/S par liant hydraulique (ciment) est le plus adéquat du fait de sa facilité de mise en œuvre à froid et de son point de vue économique ; plus bas prix, pour la réduction du potentiel polluant des boues pétrolières.

III.2. RESULTATS DU PROCÉDE DE STABILISATION SOLIDIFICATION

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats expérimentaux obtenus par le procédé de Stabilisation/Solidification notamment de l'étude de comportement à la lixiviation pour le matériau DN1 à différents pourcentages de déchet.

III.2.1. Temps de prise

La détermination du temps de début et de fin de prise a été réalisée au laboratoire MDC département génie civil les résultats obtenus sont présentés sur la Figure.

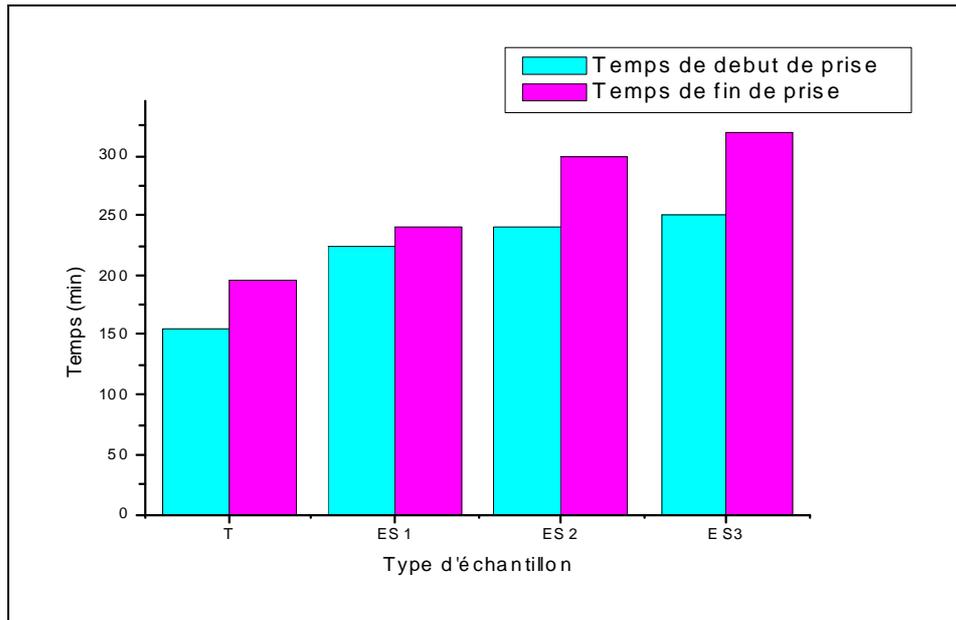


Figure III.17. Variation du temps de début et de fin de prise pour les quatre matériaux.

La présence de polluants organiques (nature et teneur) a un impact évident et non négligeable sur les temps de début et de fin de prise des matériaux. Le temps de début et de fin de prise augmente avec l'augmentation de la matière organique, car la matière organique est identifiée comme étant une matière perturbatrice de la prise du ciment.

Le retard de la prise se traduit par une interférence entre ces substances et les réactions chimiques se déroulant au cours de l'hydratation des ciments. Une fois la prise hydraulique effectuée, le durcissement du composite peut ensuite se dérouler normalement.

III.2.2. Résistance mécanique

La résistance à la flexion et à la compression, des formulations confectionnées, a été suivie à 7 jours et à 28 jours de cure. Les figures III.18 et III.19 représentent l'évolution des résistances mécaniques des formulations confectionnées.

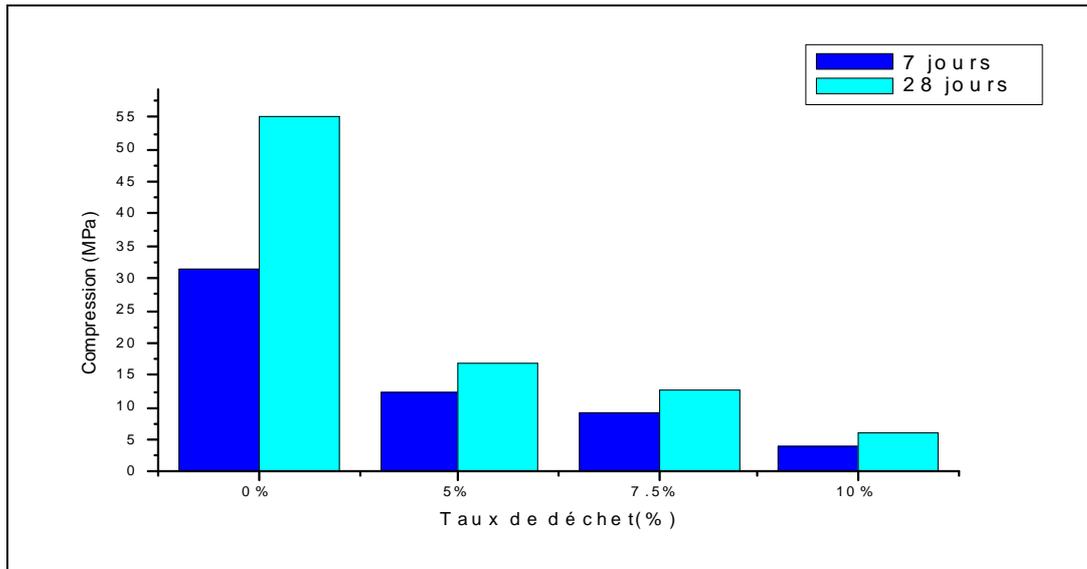


Figure III.18. Variation de la compression mécanique en fonction des taux de déchet pour 7 et 28 jours.

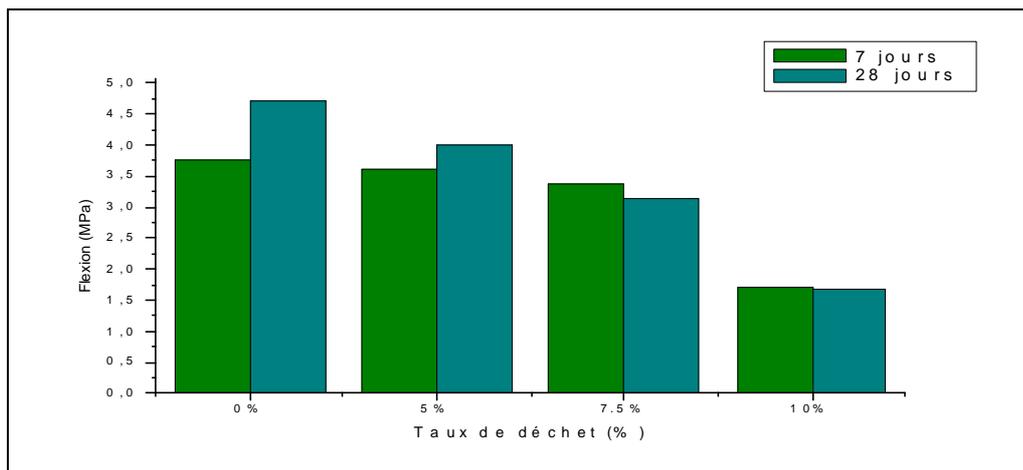


Figure III.19. Variation de la flexion mécanique en fonction des taux de déchet pour 7 et 28 jours.

Les résistances, à la flexion et la compression, sont inversement proportionnel à l'augmentation du pourcentage du déchet dans les formulations; cela est du essentiellement à l'inhibition des réactions d'hydratations, par les matières organiques et les métaux lourds existant dans la boue, qui engendrent un retard dans la formation des hydrates responsable de la prise des matériaux.

III.2.3. Teneurs en eau (Taux d'humidité)

La teneur en eau a été déterminée par la mise en étuve à 105°C des poudres obtenues après avoir effectué le broyage et le tamisage des éprouvettes contenant les différents pourcentages de déchet. Les résultats obtenus permettent la mise en évidence de l'influence de la quantité de déchet sur la teneur en eau du matériau stabilisé/solidifié comme illustré dans la figure III.20.

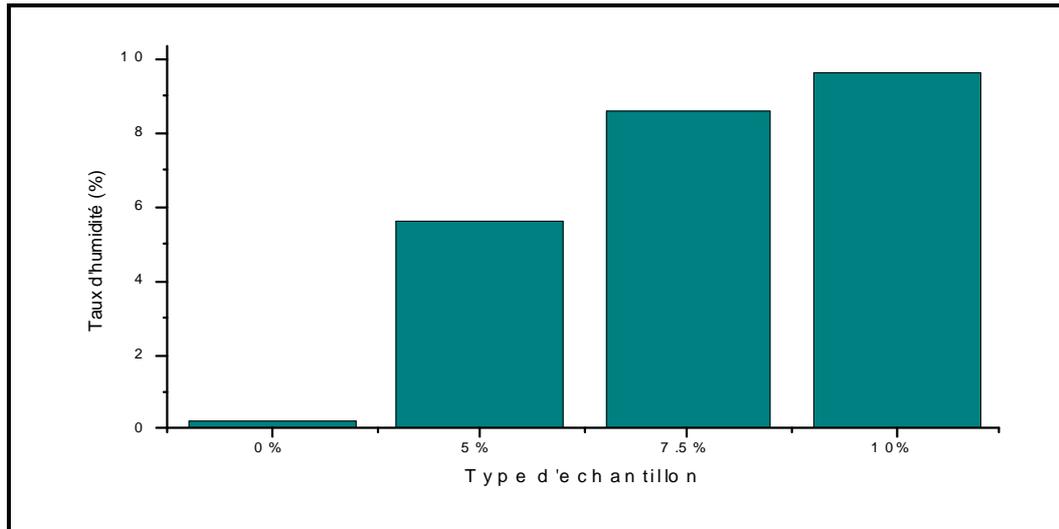


Figure III.20. Variation du taux d'humidité pour différentes quantité de déchet (DN1) S/S.

On remarque que le taux d'humidité à 105°C est proportionnel au pourcentage de déchet introduit dans le matériau cela s'explique facilement par la vaporisation de l'eau et de la matière volatile présente en importante quantité comme illustré dans la figure III.1 en comparaison à la teneur en eau observée. La mise en étuve des matériaux à 40°C aura évité de confondre les résultats obtenus.

III.2.4. Microscopie Electronique A Balayage (MEB)

Ces analyses par microscopie électronique ont été faite dans le but de déterminer et de détecter les différentes phases que l'on peut retrouver dans nos échantillons stabilisé et dont les temps de séjours diffère.

Les images que l'on a obtenues au MEB de nos échantillons mettent en avant l'existence de plusieurs phases. Nous avons put observer la présence d'un cristal que l'on peut attribuer à la portlandien $\text{Ca}(\text{OH})_2$, des grains sont observés que l'on peut définir par la

présence de la phase hydraté C-S-H, l'image reflète ainsi la présence d'aiguilles fine enchevêtrés qui dans le cas des ciments correspond à de l'ettringite.

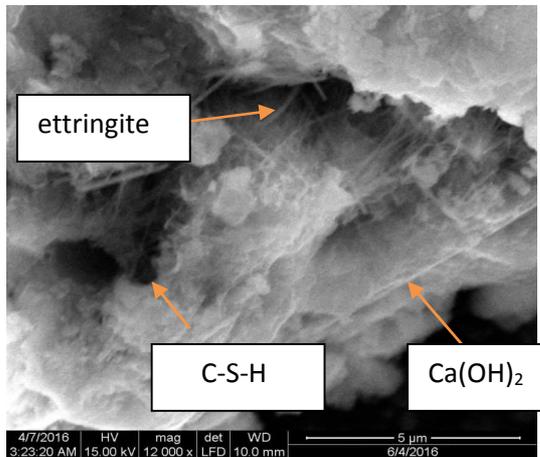


Figure III.21. image obtenue au MEB sur ES 5% a 7 jours

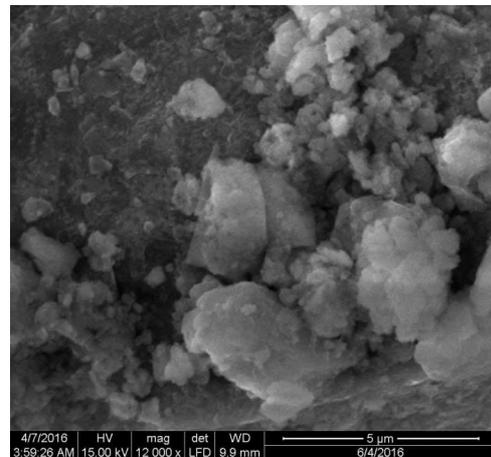


Figure III.22. image obtenue au MEB sur ES 5% a 28 jours

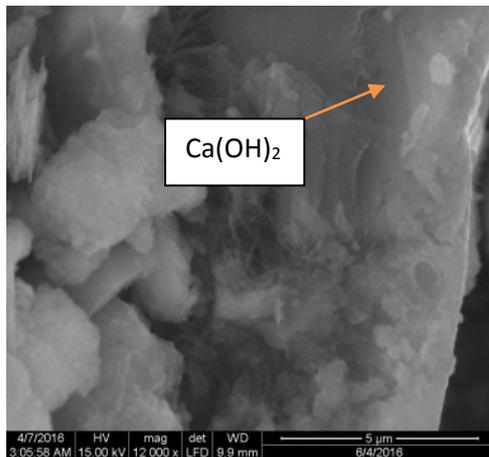


Figure III.23. image obtenue au MEB sur ES 7,5% a 7 jours

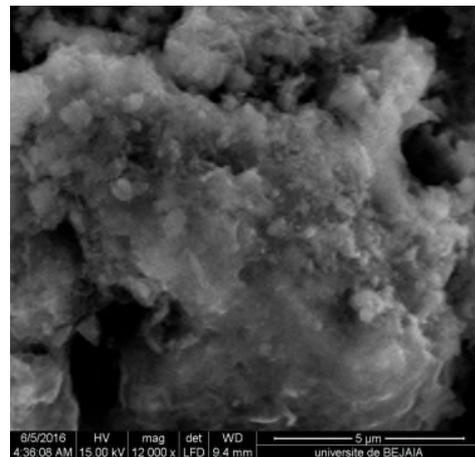


Figure III.24. image obtenue au MEB sur ES 7,5% a 28 jours



Figure III.25. image obtenue au MEB sur ES 10% a 7 jours

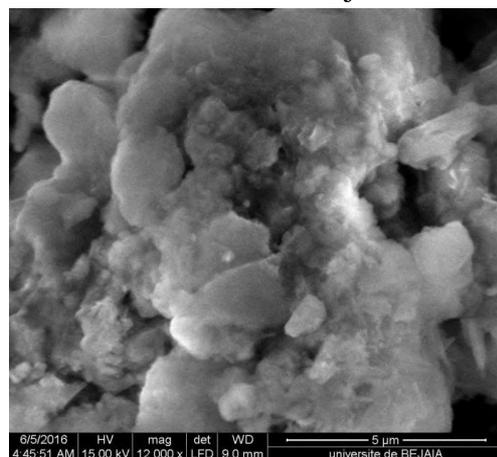


Figure III.26. image obtenue au MEB sur ES 10% a 28 jours

III.2.5. Analyse minéralogique par diffractométrie a Rayon X

La figure III.27. Présente les diffractogrammes obtenus après 7 jours du déchet DN1 stabilisé dans une matrice cimentaire à différents pourcentages.

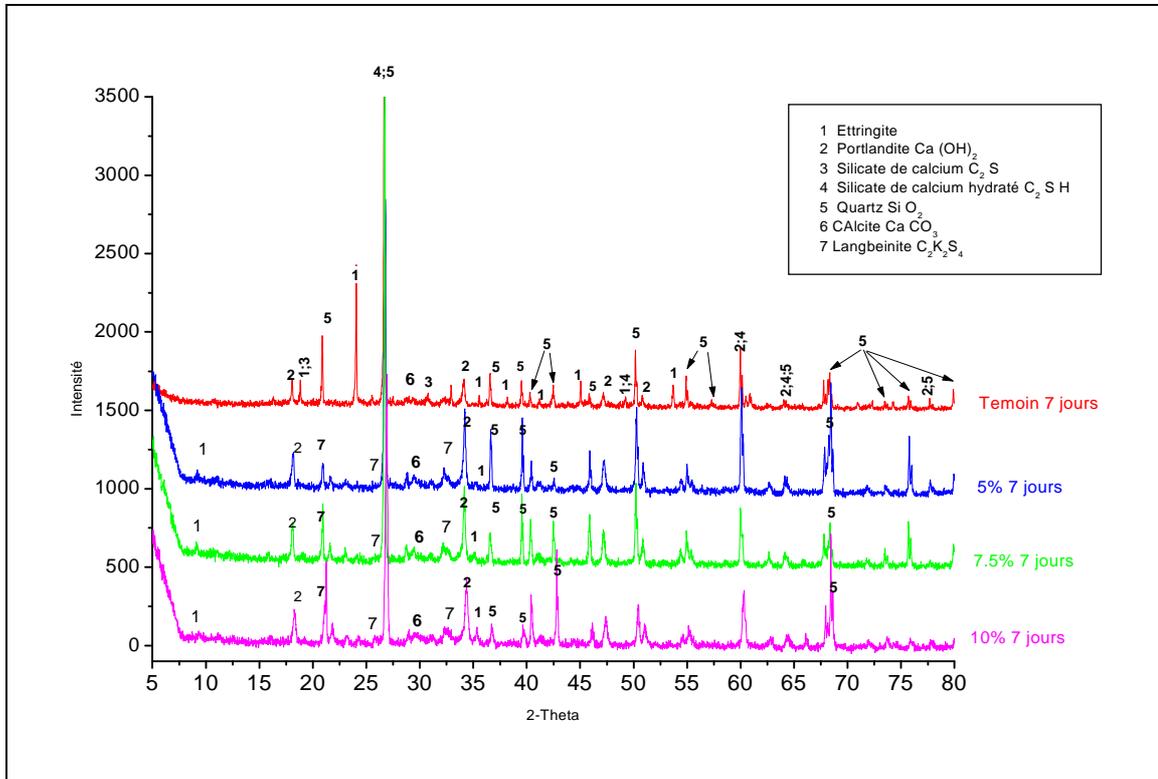


Figure III.27. Diffractogrammes DRX des échantillons de déchet « DN1 » stabilisés à 7 jours.

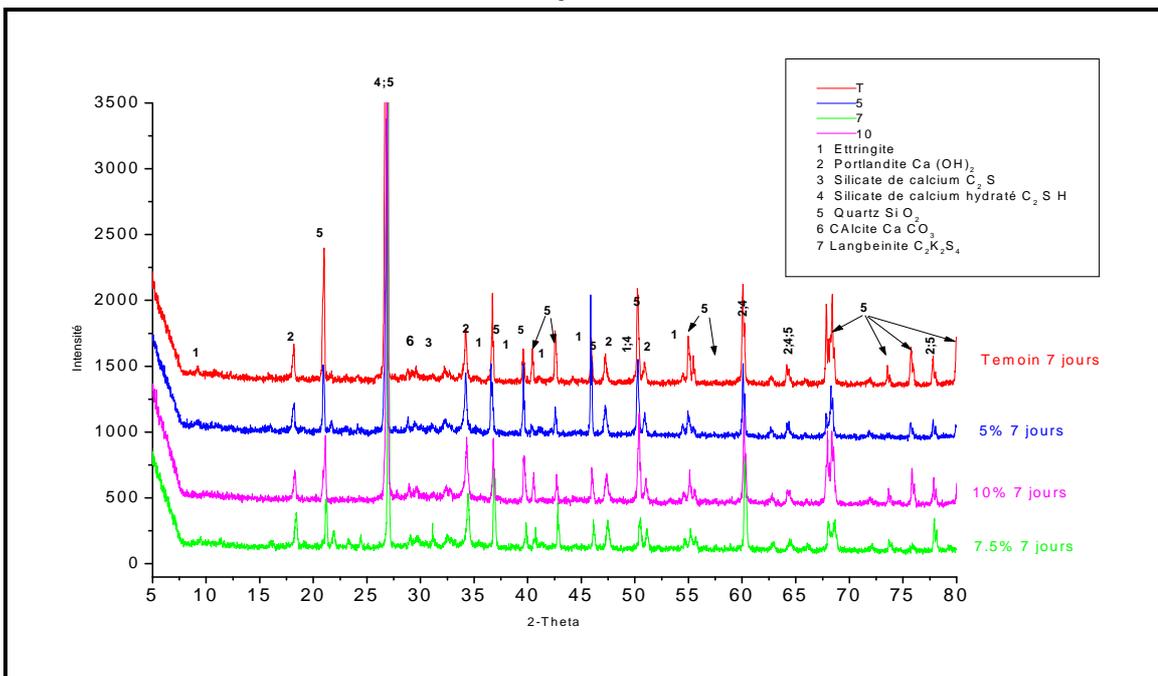


Figure III.28. Diffractogrammes DRX des échantillons de déchet « DN1 » stabilisés à 28 jours.

L'analyse DRX des échantillons sélectionnés à 7 jours ainsi qu'à 28 jours, montre la présence de la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et de l'ettringite ainsi que le silicate de calcium hydraté C-S-H qui sont le résultat de réactions d'hydratations ce dernier est associé à des bosses amorphes observées sur les spectres DRX ; on distingue une similitude dans les 2- θ obtenus avec une légère différence dans l'intensité cela s'explique par le temps d'hydratation couvéré par les deux période ; on décèle aussi les phases $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et $\text{Pb}(\text{OH})_2$ qui ont été obtenues pendant l'hydratation du ciment par substitution du calcium par le zinc et le plomb. Cette analyse, montre aussi la formation d'autres phases complexes, inexistantes dans le témoin, qui montrent l'efficacité du procédé S/S dans le piégeage des métaux dans la matrice cimentaire. Cette formation de nouvelles phases du à l'effet de l'hydratation du ciment et aux divers interactions entre éléments chimiques réduit considérablement le caractère polluant du déchet.

III.2.6. Analyse Infrarouge

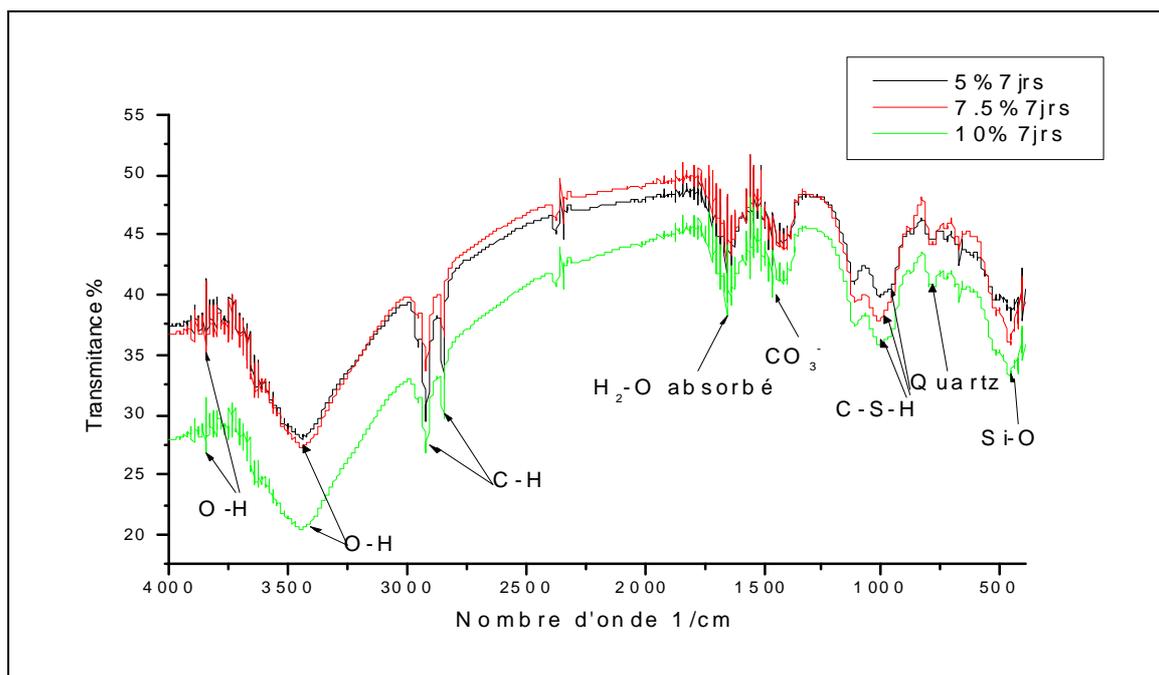


Figure III.29. Spectres IR pour les matériaux stabilisés/solidifiés à 7 jours

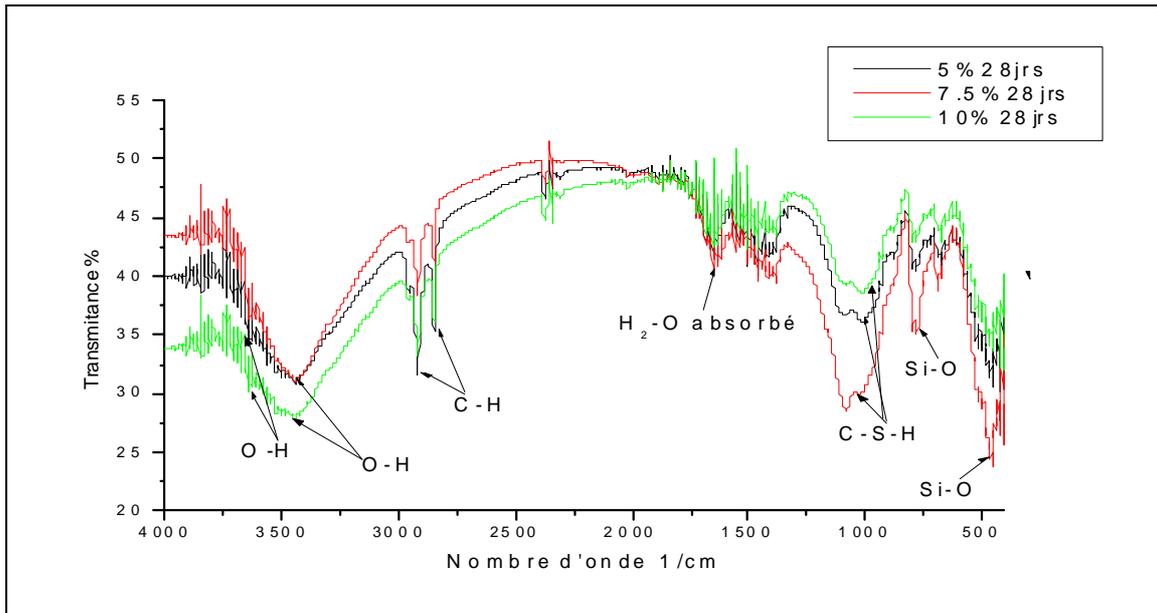


Figure III.30. Spectres IR pour les matériaux stabilisés/solidifiés à 28 jours

Comme pour les déchets, on ne remarque pas une grande différence entre les spectres des poudres stabilisées, comme nos échantillons ont une composition beaucoup plus minérale qu'organique, on remarque la présence d'une bande qui correspond à la vibration de la liaison Si-O à plusieurs position et cela peut revenir à l'ajout du sable normalisé ou au Quartz (SiO_2). L'apparition de la bande qui caractérise les C-S-H nous éclaire sur la réaction d'hydratation. La portlandite a été détecté à 3645cm^{-1} . Les résultats obtenus sont aussi présentés dans le tableau III.5.

Tableau.III.5. Identification des bandes observées dans les spectres IR pour les poudres S/S

Identification des bandes	Nombre d'onde (cm^{-1})
OH de la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$	3645
Elongation O-H	3460
H_2O absorbé	1645
Elongation CO_3^{2-}	1431
C-S-H hydraté	1018
Quartz	796
Si-O	779
Si-O	460

III.2.7. caractéristique chimiques élémentaire pour les matériaux S/S

III.2.7.1. Propriétés physico-chimiques

Les essais de lixiviation ont permis de connaître les caractéristiques physico-chimiques propres à chaque matériau. Selon les normes NF X31-211 on a procédé au Test de TCLP. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau III.6.

Tableau III.6 Paramètres physico-chimiques des matériaux étudiés.

Paramètres	Valeurs			Normes AFNOR après S/S
	5%	7.5%	10%	
pH	12.24	12.28	12.32	5-13
Eh (mV)	-234	-222	-217	-
EC ($\mu\text{S/cm}$)	12.78	13.68	14.18	2500-3500

III.2.7.2. Composition chimique élémentaire

L'analyse chimique élémentaire faite sur les lixiviats propres à chaque matériau à 28 jours a été obtenue par différentes méthodes d'analyses (SAA, UV, titrage complexométrique). Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau III.7

Tableau III.7 Composition chimique élémentaire des lixiviats propres à chaque boue

Eléments	valeurs (mg/kg)				
	5%	7.5%	10%	normes NF X31-210	normes NF X31-211
Pb⁺²	5,468	6,21	5,399	<50	5
Zn⁺²	0,089	0,072	0,04	<250	3
K⁺	1871,92118	1970,44335	2068,96552	-	-
Na⁺	65909,5518	70979,5173	65909,5518	-	-
Fe⁺²	0,294	0,47	0,495	100	3
Cu⁺²	2,028	0,66	0,044	250	0,5
Cl⁻	32660	34080	31240	600	600
SO₄⁻	12160	10280	2348	10	10
PO₄⁻	3,3107089	3,05429864	0,30165913	-	<2
Mg⁺²	1824	1920	2160	-	-
Ca⁺²	960	960	1040	-	-

Les résultats consignés dans le tableau III.- montrent des valeurs relativement basses par rapport aux valeurs du déchet brute (DN1) notamment pour le plomb, Zinc, le fer ,Cu les phosphates. En ce qui concerne les autres éléments ils sont relativement élevés notamment pour le Ca, Mg, les sulfates et le chlore. Cela peut s'expliquer par l'attaque qu'a subit les matériaux par la solution TCLP contenant une forte concentration en sulfate et en acide acétique. Les résultats restent satisfaisants surtout en comparaison avec les concentrations initiales du déchet brut.

III.2.8. Etude de L'influence Du pH sur la Solubilisation (Test CNA)

L'étude de relargage des espèces chimiques en fonction du pH est une étude déjà démontrée par bon nombres de chercheurs , de ce fait on peut dissocier deux groupes selon le comportement des espèces comme le Cu^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} , Fe^{+2} , SO_4^- , PO_4^- , Mg^{+2} et le Ca^{+2} qui dépendent du pH contrairement au Cl^- , K^+ et Na^+ qui eux sont indépendants du pH comme le montrent les figures III.31, III.32 et III.33.

La représentation de la variation des concentrations en mg/Kg, échelle logarithmique en fonction du pH nous permet d'avoir une meilleure vision de la tendance générale de relargage.

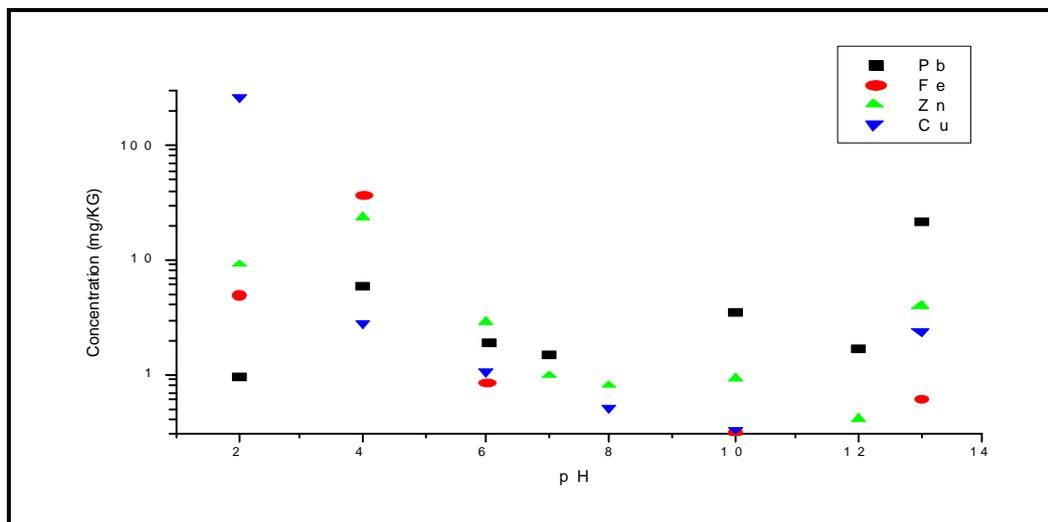


Figure III.31. Variation des concentrations en métaux lourds en fonction des pH.

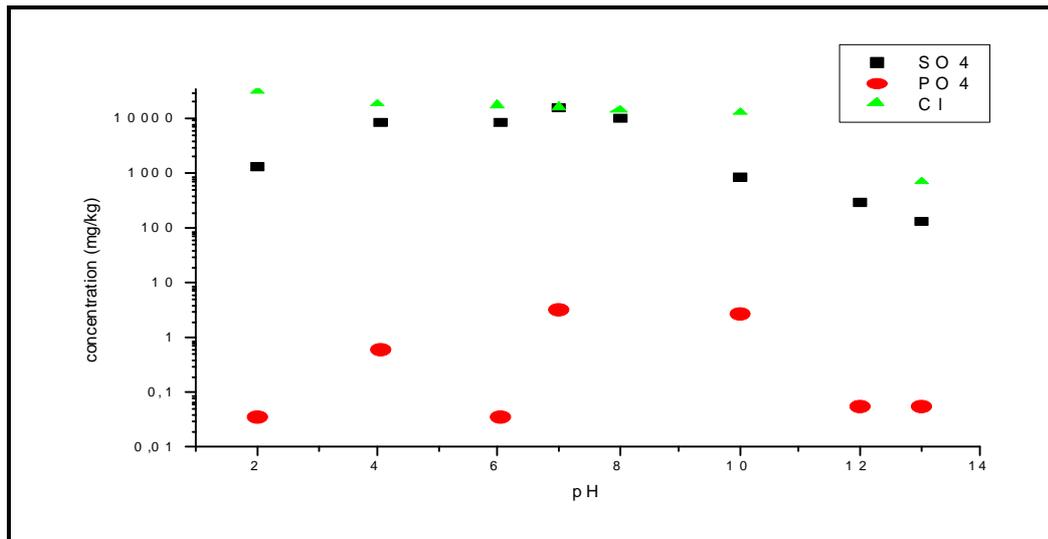


Figure III.32. Variation des concentrations en anions en fonction des pH.

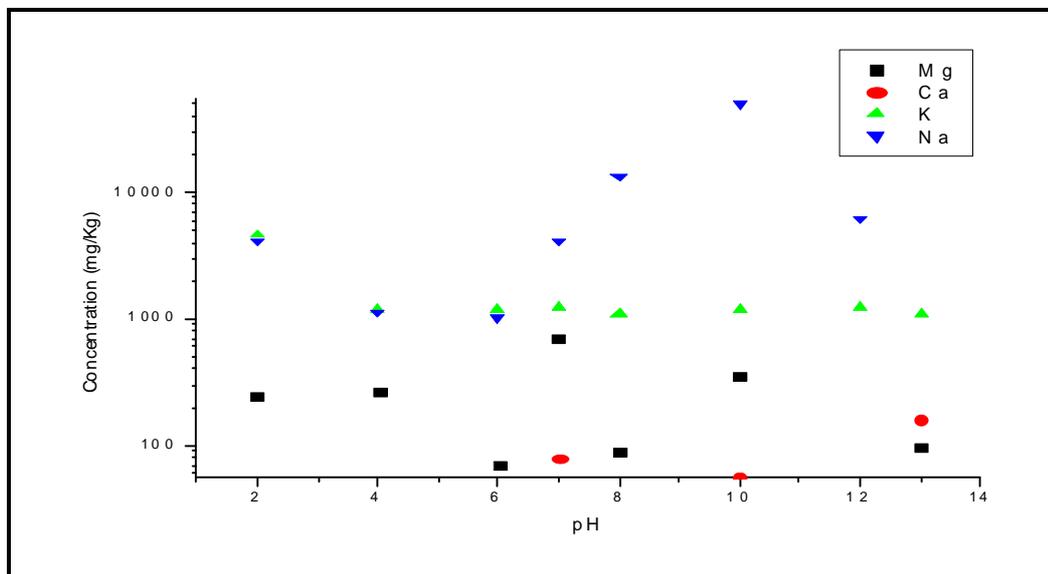


Figure III.33. Variation des concentrations en métaux alcalins en fonction des pH.

III.2.9. Tests de l'eau de pores (EP) et de la fraction maximale mobilisable (FMM)

III.2.9.1. Evolution du pH en fonction du ratio Liquide/Solide

Le test réalisé montre une très faible variation du pH en fonction des ratios L/S réalisés. Où les valeurs du pH sont inversement proportionnelles au ratio L/S comme le montre le tableau III.8

Tableau III.8. Evolution caractéristiques physico-chimique en fonction du ratio L/S

R	m(g)	pH	C(ms/cm)	E(mV)
1.24	161.29	12.66	13.45	-248
2	100	12.62	12.31	-275
5	40	12.64	8.98	-255
10	20	12.46	7.89	-260
50	40	12.34	5.47	-234
100	2	12.03	2.18	-217
200	1	11.79	1.28	-185

La conductivité des éluats obtenus lors du test de l'eau de pores renseigne sur la force ionique de la solution qui diminue avec l'augmentation du ratio L/S. Pour les rapport L/S inférieur a 10 le pH est de 12,66 elle s'apparente au pH d'équilibre d'un liant hydraulique dont le clinker contient des bases alcalines, imposant un pH qui supérieur au pH de la portlandite qui elle est de 12,5.

Pour le rapport supérieur a 10, le pH du matériau continu de chuter, le milieu devient sous saturé par rapport a la portlandite.

III.2.9.2. Solubilisation des éléments chimiques en fonction du ratio L/S

La solubilité des espèces chimiques en fonction du rapport L/S est illustrée en figure III.34. Les quantités maximales extraites, enregistrées généralement à des petits rapports L/S.

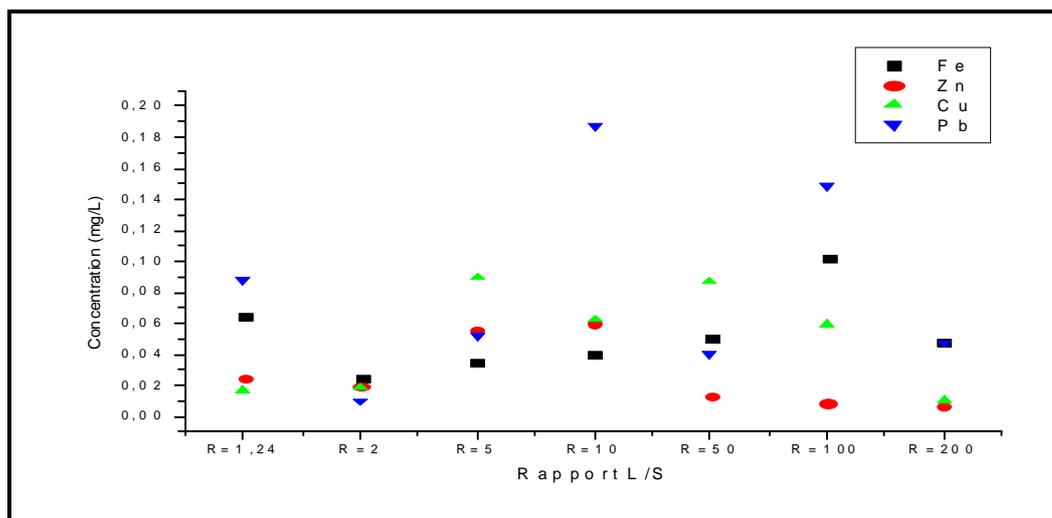


Figure III.34. Evolution des concentrations des métaux lourds suivies en fonction du rapport L/S.

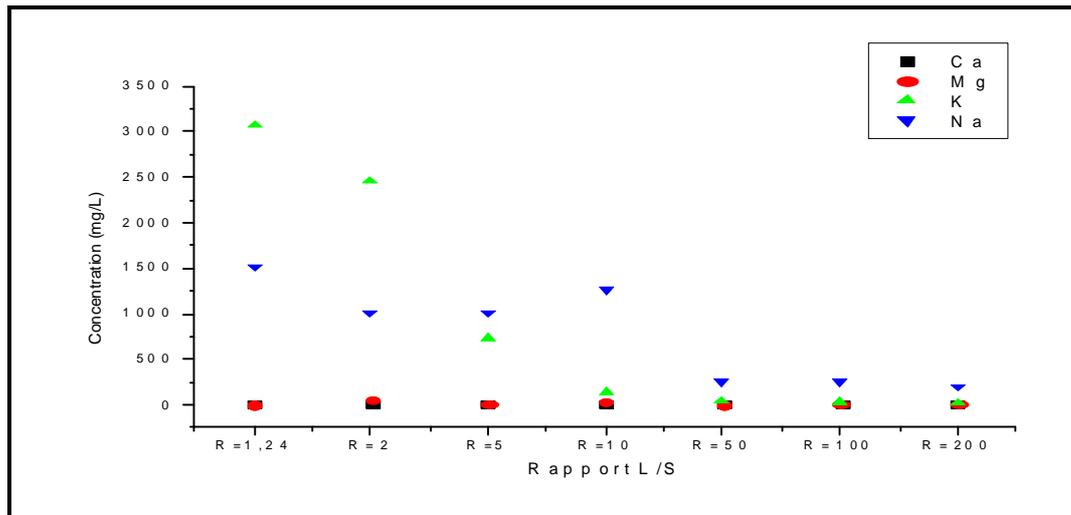


Figure III.35. Evolution des concentrations des métaux alcalins suivies en fonction du rapport L/S.

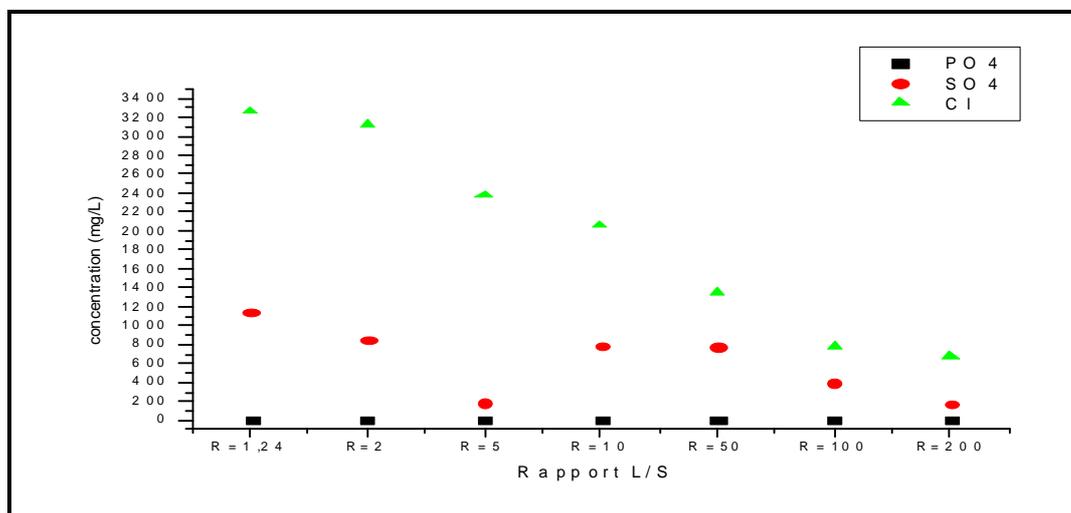


Figure III.36. Evolution des concentrations des anions suivies en fonction du rapport L/S.

Les concentrations illustrées dans la figure III.3 montrent que la solubilisation des métaux lourds est plus élevée pour le Plomb et le Zinc à R=10. Pour le Fer et le Cuivre la plus forte concentration est enregistrée à R=100 et R=50.

Les concentrations illustrées dans la figure III.34 montrent que la solubilisation de Na et K est plus grande à R=1.24. Pour le Calcium, on remarque que le ration optimal en terme de solubilité maximale en fonction du ration le plus faible est enregistrée à R=10.

Les concentrations enregistrées dans la figure III.35 montrent une variation inversement proportionnel au ratio, on enregistre les plus grande valeurs à R=1.24.

III.2.10. ETUDE DU COMPORTEMENT A LA LIXIVIATION (TLM)

L'application du test TLM a été réalisée en accord avec le protocole décrit dans le chapitre II. Le test a été réalisé en parallèle sur deux éprouvettes monolithiques de dimension 4X4X4 cm³ de même pourcentage (5%) de déchet DN1. Nous présentons par la suite graphiquement les principaux résultats expérimentaux.

III.2.10.1.Évolution du pH en fonction du temps

Lors d'une lixiviation dans un milieu neutre (eau distillée) c'est le matériau qui impose les conditions de pH dans l'éluat.

Les renouvellements des lixiviats pour la matrice M1 se sont effectués aux horaires suivants : 6, 18, 24, 48 heures, 5, 7, 20 jours et 28 jours, soit un total de 64 jours.

Lors d'une lixiviation dans un milieu sulfaté, c'est le milieu qui impose les conditions de pH dans l'éluat.

Les renouvellements des lixiviats pour la matrice M2 se sont effectués aux horaires suivants : 6, 18, 24, 48 heures, 5, 7, 20 jours et 28 jours.

Une bonne reproductibilité du pH des lixiviats a été obtenue comme le montre la figure III.37.

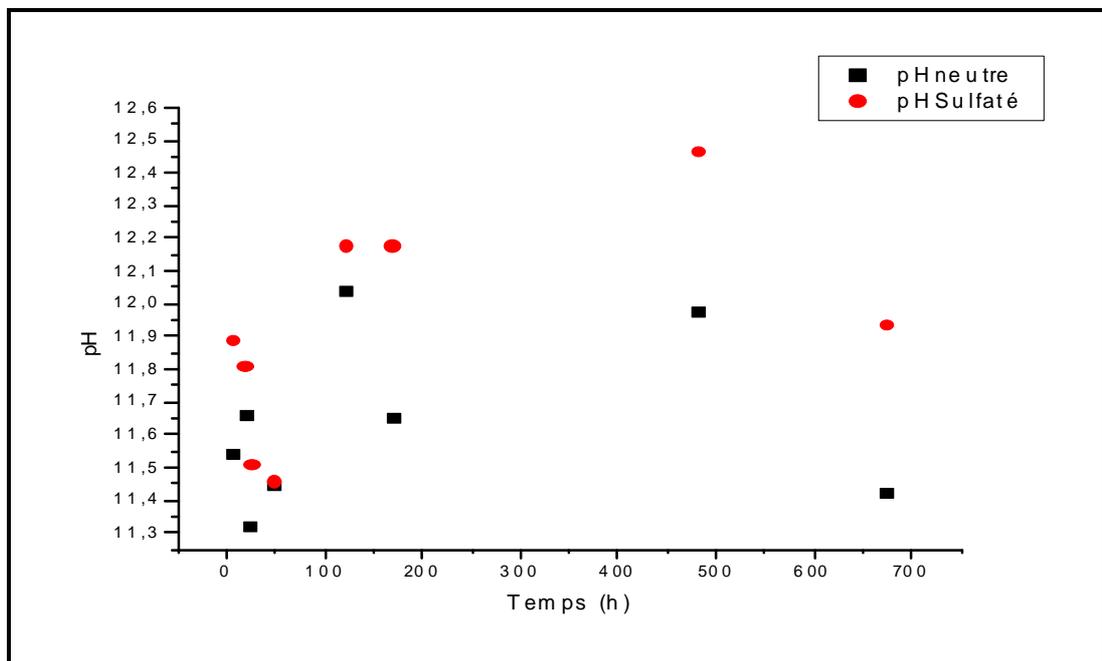


Figure III.37. Evolution du pH en fonction du temps en heure pour le test TLM

Les deux essais présentent une bonne reproductibilité au niveau du pH, On note le comportement alcalin des matériaux : pH supérieur à 11. En général, on constate que les pH du milieu sulfaté sont élevés par rapport à ceux du milieu neutre; cela est dû essentiellement à

la dissolution des hydrates dans le matériau cimentaire qui engendrent un relargage intensif des OH⁻ qui sont à l'origine des pH basiques.

III.2.11. Comportement à la lixiviation des espèces chimiques

- **Milieu neutre**

Les résultats expérimentaux du test TLM dans le milieu neutre sont consignés dans le tableau III.7. On note que la masse initiale du monolithe propre au milieu neutre est égale à 141.13 g.

Tableau III.9. Résultats expérimentaux pour TLM en milieu neutre

temps cumulé (jrs)	0,25	1	2	4	9	16	36	64	
temps de contact(h)	6	18	24	48	120	168	480	672	
CE(mS)	0,88	0,671	0,652	0,655	0,644	0,439	1,248	0,946	
Eh(mV)	-151	-138	-129	-137	-163	-143	-147	-106	
pH	11,54	11,66	11,32	11,45	12,04	11,65	11,98	11,42	
Valeur en mg/kg	Fe ⁺²	0,081	0,062	0,11	0,3	0,128	0,106	0,423	0,321
	Pb ⁺²	0,059	0,187	2,34	1,416	0,761	0,878	3,475	2,052
	Zn ⁺²	0,108	0,411	0,345	26,054	0,098	0,665	6,826	0,165
	Cu ⁺²	0,835	1,064	1,709	0,246	0,456	0,707	0,784	0,285
	Ca ⁺²	12	18	22	26	28	38	44	40
	Mg ⁺²	3,6	12	12	13,6	15,6	10,8	12	16,8
	SO ₄ ⁻	1760	1940	4840	3260	198	54	352	1477,6
	PO ₄ ⁻	0,0151	0,0113	26,3952	7,5415	41,4781	79,1855	0,0113	ND
	Cl ⁻	781	852	1029,5	1136	1491	1881,5	2023,5	887,5
	Na ⁺	3802,4741	892,3139	567,8361	608,3959	2534,9828	2544,9828	3802,4741	40741,4952
	K ⁺	1773 ;399	1034,4828	886,6995	985,2217	1428,5714	1280,7882	7389,1626	132,9374
	Masse dissoute(g)	0,16	0,4	ND	0,33	0,17	0,08	0,09	0,03
	masse éprouvette (g)	141,83	142,04	142,14	142,56	142,79	143,03	143,42	143,54

Dans le milieu neutre on observe que la porosité augmente au fur et à mesure que le temps de contact progresse cela est dû à la dissolution de la portlandite.

- **Milieu sulfaté**

Les résultats expérimentaux du test TLM dans le milieu sulfaté sont consignés dans le tableau III.8. On note que la masse initiale du monolithe propre au milieu sulfaté est égale à 135.93 g.

Tableau III.10. Résultats expérimentaux pour TLM en milieu sulfaté

	² temps cumulé (jrs)	0,25	1	2	4	9	16	36	64
	temps de contact(h)	6	18	24	48	120	168	480	672
	CE(mS)	39,5	38,3	39,7	35,9	23,6	21,3	40	31
	Eh(mV)	-164	-142	-134	-135	-167	-138	-161	-153
	pH	11,89	11,81	11,51	11,46	12,18	12,18	12,47	11,94
Valeur en mg/kg	Fe ⁺²	0,192	0,072	0,441	0,072	0,312	0,971	0,717	0,791
	Pb ⁺²	0,439	0,078	1,252	0,254	0,205	2,083	2,106	2,392
	Zn ⁺²	0,68	0,823	0,395	0,098	0,091	0,388	0,479	0,959
	Cu ⁺²	0,199	0,174	0,308	0,182	0,752	0,509	0,9	0,284
	Ca ⁺²	16	22	22	30	34	44	54	58
	Mg ⁺²	6	1,2	3,6	1,2	2,4	6	3,6	58,8
	SO ₄ ⁻	129400	121200	106000	11660,	77800	143800	150000	8720
	PO ₄ ⁻	0,1207	18,8537	180,9955	0,2074	22,6244	131,9759	18,8537	0,0679
	Cl ⁻	1420,	19170	19880	22010	24495	28400	29820	25915
	Na ⁺	85557100	1629659,8	4074149,52	4481564,5	8148299,04	1629659,81	611122,428	2037074,76
	K ⁺	12315,271	1280,7882	985,2217	1231,527	1674,8768	1330,0493	147,7833	127,4555
		Masse résidus (g)	0,42	0,44	ND	0,23	0,39	0,12	0,26
	masse éprouvette(g)	136,33	136,48	136,49	136,78	137,09	136,99	137,23	137,97

La porosité dans le milieu sulfaté est plus importante que celle observée dans le milieu neutre.

il est apparu que la porosité du matériau S/S augmente jusqu'à 28 jours.

La dissolution des éléments chimiques dans le milieu sulfaté est plus grande que celle dans le milieu neutre cela est du a l'attaque acide des SO₄⁻ sur le matériau.

L'augmentation des masse des éprouvettes signifie qu'il ya eu absorbance et hydratation des pores.

L'augmentation des masses résiduelles nous renseigne sur l'attaque des OH⁻ et le relargage des C-S de la portlandite.

III.2.12. Test Pour L'étude De L'influence Du Co-Solvant Sur La Solubilisation Des Polluants (TICS)

Les différentes études montrent l'influence, parfois très significative, du contenu en différents composés organiques présents dans le lixiviat sur la mise en solution des polluants organiques du matériau solide lixivié. On distingue notamment le rôle du co-solvant, défini comme un solvant présent en faible quantité dans l'eau (généralement < 10% volumique). Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures suivantes.

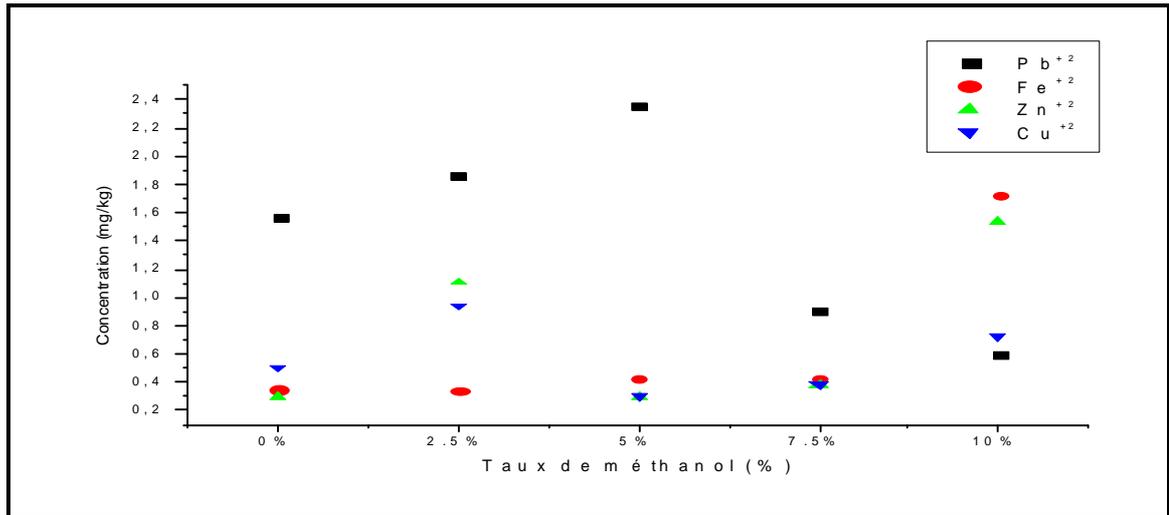


Figure III.38. Variation des concentrations des métaux lourds en fonction du taux méthanol ajouté.

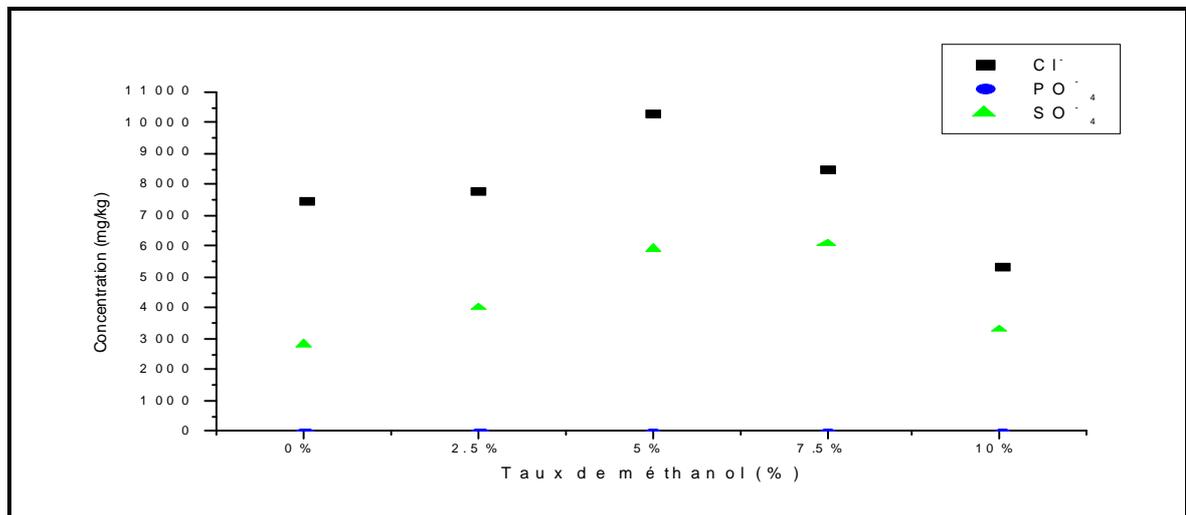


Figure III.39. Variation des concentrations des anions en fonction du taux méthanol ajouté.

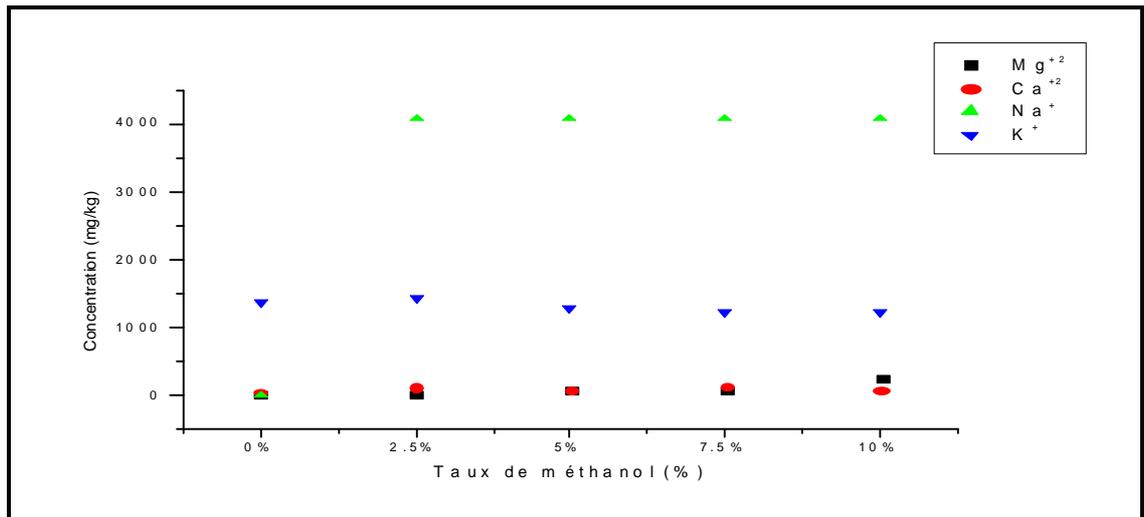


Figure III.40. Variation des concentrations des métaux alcalins en fonction du taux méthanol ajouté.

Les résultats illustrés dans les figures III.38, 39 et 40 confirment les fortes interactions entre le méthanol et l'eau qui perturbe la solubilisation des espèces inorganiques ou organiques de façon importante. Cependant la comparaison reste possible car le pH est considéré comme le facteur principal régissant la solubilisation des espèces inorganiques.

Le procédé S/S donne des résultats significatifs. Cela confirme la validité du procédé.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Notre travail s'illustre dans le cadre de l'application du procédé de stabilisation/solidification du traitement des résidus pétroliers, tout en utilisant le ciment comme liants hydraulique, ainsi que de suivre la cinétique de relargage des espèces chimiques de caractère polluantes présentes dans la matrice cimentaire dans les différents tests de lixiviation.

Au terme de cette étude, les conclusions suivantes ont été tirées

- L'analyse de la composition inorganique par DRX, sur les boues montre la présence des métaux lourds dans les différentes phases ;
- Les concentrations obtenues montrent que la boue pétrolière présente une pollution en métaux lourds ;
- La technique de détermination de temps de début et de fin de prise, nous a permis de constater un changement dans les temps de prise qui montre la modification dans les réactions d'hydratations à cause de la teneur en matière organique ;
- Les résistances mécaniques à la compression obtenues pour nos différentes éprouvettes de même âge sont intéressantes, car elle prouve que les propriétés mécaniques dépendent du taux de polluant organique qui s'y trouve ;
- Les analyses par DRX, IR et MEB ont permis l'identification des phases les plus importantes présentes dans nos échantillons stabilisés tel que la Portlandite, C-S-H qui peuvent être plus au moins dans la lixiviation ;
- L'effet du pH (IpH) a été étudié d'une part sur le matériau par sa capacité de neutralisation acide et d'autre part sur la solubilité des espèces chimiques. Les valeurs de solubilité obtenues montrent deux comportements de solubilisation des éléments qui dépendent du pH (Ca^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cr^{3+}) et d'autres qui ne dépendent pas du pH (K^+ , Na^+ et Cl^-), cela est dû à plusieurs facteurs tels que la nature chimique des phases solides contenant les métaux et la force ionique de la solution
- La cinétique de dégradation des matériaux sous l'action des sulfates est plus rapide que dans le milieu neutre, cela est peut être dû à l'effet de la précipitation de l'ettringite et qui engendre l'augmentation de la porosité qui augmente la dissolution des hydrates et la libération de métaux lourds

- En comparant les teneurs obtenues par un tas de tests de caractérisation et après stabilisation, il en résulte que le procédé de stabilisation/solidification par liant hydraulique est adéquat et approprié.

En guise de perspective, le travail peut être complété en s'intéressant d'avantage à la partie organique et en mettant en évidence le comportement des métaux dans le cube monolithique du test TLM. L'application des résultats sur un modèle mathématique est recommandée en vue d'une simulation à l'échelle réelle.

ANNEXES

ANNEXE

Les courbe d'étalonnage

Les courbes de différents éléments chimiques analysés par la SAA et l'UV et dans la spectrophotométrie à flamme sont présentées sur les figures suivantes :

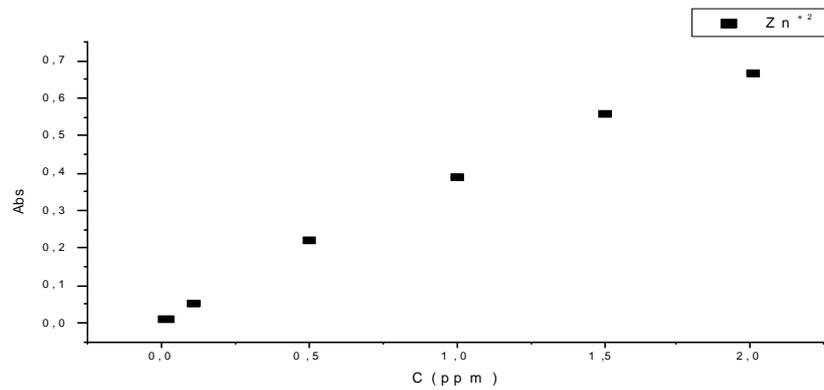


Figure A.1. Courbe d'étalonnage de Zn^{+2} utilisés dans l'analyse SAA.

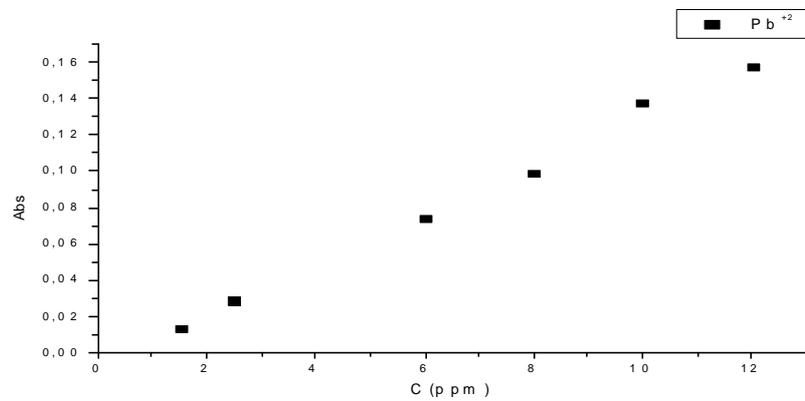


Figure A.2. Courbe d'étalonnage de Pb^{+2} utilisés dans l'analyse SAA.

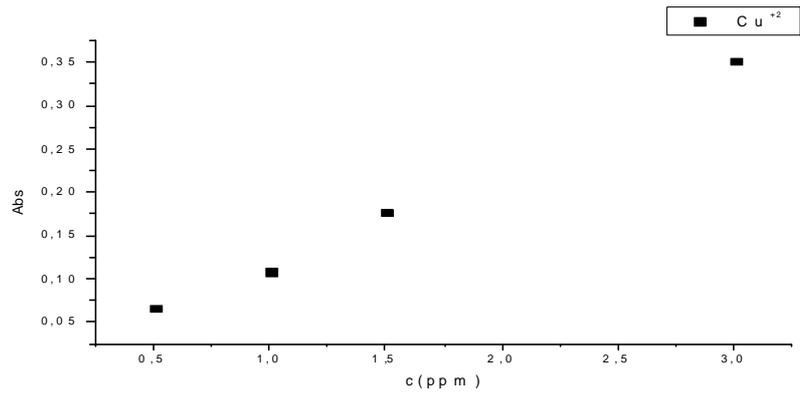


Figure A.3. Courbe d'étalonnage de Cu^{+2} utilisés dans l'analyse SAA.

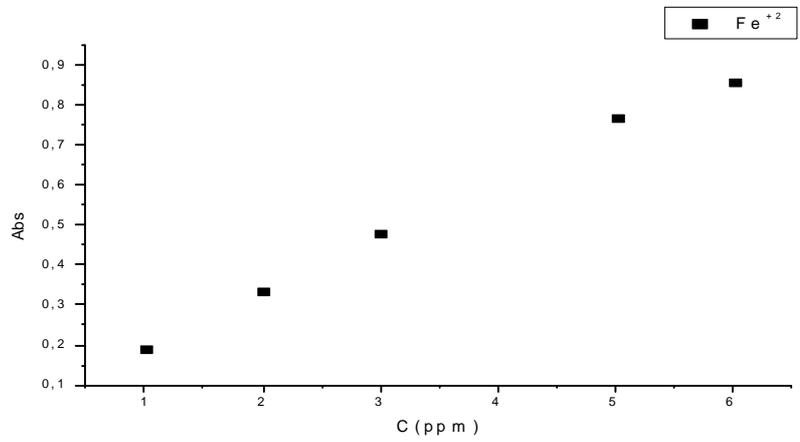


Figure A.4. Courbe d'étalonnage de Fe^{+2} utilisés dans l'analyse SAA.

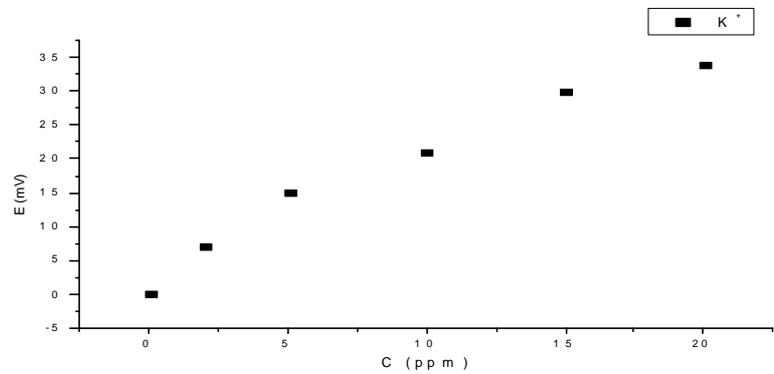


Figure A.5. Courbe d'étalonnage de K^{+} utilisés dans l'analyse spectrophotométrie à flamme.

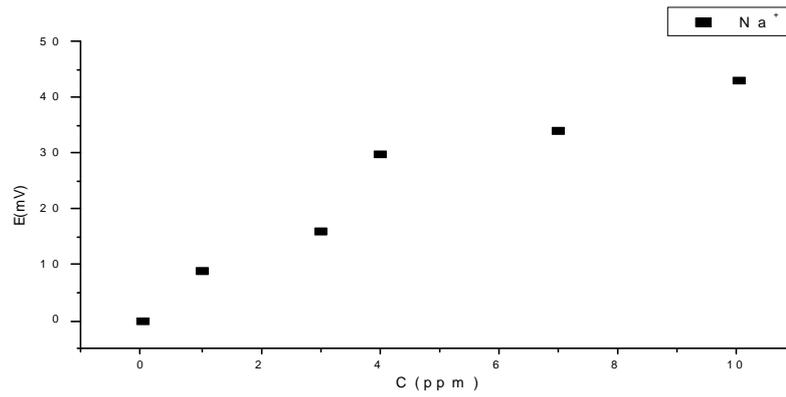


Figure A.6. Courbe d'étalonnage de Na^+ utilisés dans l'analyse spectrophotométrie a flamme.

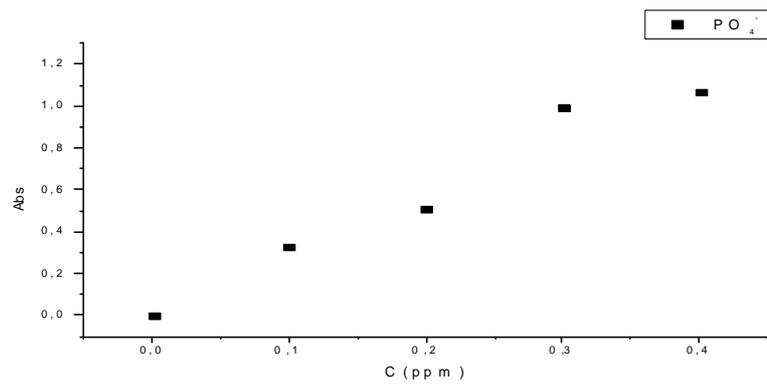


Figure A.7. Courbe d'étalonnage de PO_4^- utilisés dans l'analyse UV.

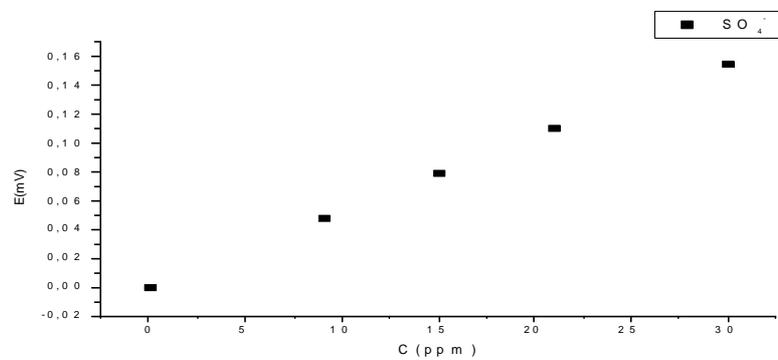


Figure A.8. Courbe d'étalonnage de SO_4^- utilisés dans l'analyse UV.

Résumé

Notre travail vise à évaluer l'impact de l'incorporation de polluants organiques modèles sur les propriétés physico-chimiques d'une matrice cimentaire et à étudier sur le long terme, le relargage de ces polluants et de certains cations minéraux de la matrice en scénario de lixiviation.

La première partie est consacrée à la caractérisation des propriétés structurales des matériaux par RX, IR, MEB, à l'évaluation de leurs performances mécaniques et à l'étude de l'influence des polluants sur la prise, suivie par calorimétrie. La méthodologie d'évaluation du transfert de polluants développée en seconde partie, repose sur des tests de lixiviation dont certains ont été adaptés pour prendre en compte la spécificité des polluants organiques. L'objectif est de dégager les propriétés physico-chimiques et les tests de lixiviation les plus pertinents pour évaluer l'applicabilité du procédé de Stabilisation/Solidification par liant hydraulique à des déchets contenant une fraction de polluants organiques.

MOT CLES : *Boue de forage pétrolière, ciment Portland, Stabilisation/Solidification, prise, lixiviation.*

Abstract

Our research aims to assess how the incorporation of organic pollutants will affect the physicochemical properties of a cement matrix, and to carry out a long term study of the resulting binders and their leaching behavior. The characterization of the materials includes a structural study using XRD, IR, SEM, a determination of their mechanical performances and a calorimetric investigation into the effects of pollutants on the hydration behavior of the material. The assessment methodology to investigate the long-term release of organic pollutants is based on leaching tests. Some of these have been adapted to take into account the specificity of organics. The objective is to point out relevant physicochemical properties and to propose pertinent leaching tests to evaluate the Stabilization/Solidification process that is applied to wastes which contain organic pollutants.

KEYWORDS: *Oil drilling mud, ordinary Portland cement, Stabilization/Solidification, setting, leaching*