

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. Mira-Bejaia
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Thème

**Valorisation d'un déchet industriel dans les matrices
cimentaires**

Présenté par :

GUEDJALI Lila

MEBROUKINE Walid

Soutenu le : 16/10/2021 Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom

Mme L.AIT BRAHAM

Univ. de Bejaia

Présidente

Mme D. BELLACHE

Univ. de Bouira

Examinatrice

Mr S. HADDAD

Univ. de Bejaia

Encadrant

Mr K. MOUSSACEB

Univ. de Bejaia

Co-encadrant

Remerciement

Mes remerciements vont avant tout à mon Dieu, sa grâce m'a permis d'arriver au bout de mes efforts en me donnant la santé, la force, le courage.

On ne saurait mettre ce travail à notre actif sans exprimer une reconnaissance envers certaines personnes sans lesquelles le présent travail n'aurait pu aller à son terme.

On tient à remercier d'abord notre promoteur Mr. MOUSSACEB Karim, d'avoir accepté de nous encadrer durant l'élaboration de notre mémoire, par ses orientations, ses conseils et sa patience, on tient à remercier également notre co-promoteur Monsieur HADDAD Said d'avoir accepté de diriger ce travail. Sa rigueur, sa disponibilité, son aide et ses efforts déployés.

On tient à remercier également Mr BERD Mourad pour son aide et sa disponibilité et ses multiples conseils.

On tient à remercier aussi Mme BRADAI, Mr MAMASSE, Mme AYAD Habiba.

On tient à remercier également les membres de jury d'avoir acceptées d'évaluer notre travail.

Un grand merci aux personnes qui ont pris le temps de lire et de corriger les imperfections de ce mémoire. Je remercie aussi ma famille, ainsi que toutes les autres personnes qui ont pris part à ce mémoire, d'une façon ou d'une autre, et l'ont rendu possible.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A mon support dans ma vie, qui m'a appris, m'a encouragé et m'a dirigé vers la

*Gloire, Qui m'a bénie par ses prières... **ma mère***

*A **mon père** parti trop tôt, j'espère que du monde qui est sien maintenant il apprécie*

cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part de sa fillette qui

toujours prié pour le salut de son âme

*A mon cher frère **Anis**, ma petite sœur chérie **Lydia***

Je veux vous exprimer mon affection et mon attachement, que dieu remplissent vos

vies de joie, bonheur et de réussite

*A ma meilleure amie **Lydia***

*A **Walid** mon cher ami avant d'être mon binôme*

*A mes amis : **Amel, Célia, Doria, Fariza, Karim, Massi, Mouna, Sonia***

Aux souvenirs de tous les bons moments que nous avons passés ensemble

Je vous souhaite une vie pleine de joie et de réussite

A tous mes amis à toute ma famille A tous ceux ayant contribué d'une manière ou

d'une autre, de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Lila

Dédicace

*Louange à Dieu tout puissant, qui m'a permis de voir ce jour tant attendu
A mes parents Dont le mérite, les sacrifices et les qualités humaines m'ont permis de vivre ce
jour.*

*Source inépuisable de tendresse, de patience et de sacrifice. Ta prière et ta Bénédiction m'ont
été d'un grand secours tout au long de ma vie. Quoique je puisse dire et écrire, je ne pourrais
exprimer ma grande affection et ma profonde reconnaissance.*

Puisse Dieu tout puissant, vous préserver et vous accorder la santé, longue vie et Bonheur.

*A mes Frères et mes sœurs : **salim, said, bizak, fouzia, yasmine.***

*A ma belle-sœur **Meriem** adorée*

*A mes petits neveux : **Manar, Lina, Djahida, Nihal, Axel***

A mes oncles et leurs épouses

A mes tantes adorées

*A ma chère cousine **Salima** pour son aide et son soutien*

*Aucun langage ne saurait exprimer mon respect et ma considération pour votre soutien et
encouragements. Je vous dédie ce travail en reconnaissance de l'amour que vous m'offrez
quotidiennement et votre bonté exceptionnelle. Que Dieu le Tout Puissant vous garde et vous
procure santé et bonheur.*

*A chère amie **LILA**, mon binôme : meilleurs Spécial dédicace à toi : trouve l'expression de ma
parfaite considération.*

*A mes amis : **Karim, Massi, Loucif, Yanis, Houas, Billal, Reda, Zaki, Ghano, Lamine, Nabil,
Djamel, Mazigh, Fariza, Sonia, Mouna, Celia, Nawal.***

Walid

Table de matière

REMERCIEMENT	I
DEDICACE	II
LISTE DES ABREVIATIONS	VIII
LISTE DES FIGURES	IX
LISTE DES TABLEAUX	XI
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE	3
PARTIE 1 : GENERALITES SUR LES DECHETS	3
I.1.1. Classification des déchets.....	3
I.1.1.1. Déchets urbains.....	3
I.1.1.2. Déchets hospitaliers ou déchets d’activités de soins	4
I.1.1.3. Déchets agricoles	4
I.1.1.4. Déchets industriels.....	4
I.1.2. Comportement des polluants toxiques dans les matrices cimentaires et leurs interactions	6
I.1.3. Procédés de stabilisation/solidification (S/S).....	7
I.1.3.1. Chaulage des déchets	8
I.1.3.2. Procédés d’enrobage à l’aide de liants organique.....	9
I.1.3.3. Vitriification.....	10
I.1.3.4. Stabilisation /solidification à base de liants hydrauliques	11
I.1.4. Evaluation du procédé de stabilisation/solidification.....	13
I.1.5. Tests de lixiviation	14
PARTIE 2 : VALORISATION DES DECHETS	16
I.2.1. Nuisance de L’industrie sur l’environnement et les ressources [20].....	16
I.2.2. Stratégies de traitement des déchets [20]	16
I.2.3. Pourquoi valoriser ?[20].....	17
I.2.3.1. La valorisation de matière par le réemploi, la réutilisation ou le recyclage [20].....	18
I.2.3.2. La valorisation organique par le compostage ou la méthanisation [20]	19
I.2.3.3. La valorisation énergétique [21].....	19

I.2.3.4. L'enfouissement	20
I.2.4. Méthodologie d'étude.....	20
I.2.5. Valorisation des déchet industriels dans le ciment [21]	22
PARTIE 3 : GENERALITES SUR LES CEMENTS	23
I.3.1. Définition des ciments.....	23
I.3.2. Constituants des ciments	23
I.3.2.1. Constituants principaux	23
I.3.2.2. Constituants secondaires.....	26
I.3.2.3. Additifs	26
I.3.2.4. Adjuvants	26
I.3.3. Principe de fabrication de ciments [34].....	26
I.3.3.1. La carrière	26
I.3.3.2. Le concassage	27
I.3.3.3. Le broyage et le séchage.....	27
I.3.3.4. Le préchauffage et la cuisson	27
I.3.3.5. Le stockage du clinker, Le broyage du ciment	28
I.3.3.6. Le stockage et les expéditions	28
I.3.3.7. La salle de contrôle et le contrôle qualité	28
I.3.4. Types de ciments courants.....	28
I.3.5. Hydratation de ciment portland.....	29
I.3.6. Les principaux hydrates [37]	29
I.3.7. Mécanismes de l'hydratation [38].....	30
I.3.7.1. Hydratation des silicates	33
I.3.7.2. Hydratation des aluminates [40].....	34
I.3.8. Structure de la pâte de ciment durcie	34
I.3.9. Lixiviation des matériaux cimentaires [37].....	35
PARTIE 4 : GENERALITES SUR LE GRAPHENE.....	37
I.4.1. C'est quoi le carbone	37
I.4.2. Les formes allotropiques du carbone.....	37
I.4.2.1. Les formes naturelles	37
I.4.2.2. Les formes synthétiques.....	38
I.4.3. Qu'est-ce-que c'est le Graphene ?.....	39

I.4.3.1. Structure du Graphene	39
I.4.4. Qu'est-ce que c'est l'oxyde de Graphene ?.....	40
I.4.4.1. La structure de l'oxyde de Graphene.....	40
I.4.4.2. Les techniques d'élaboration de l'oxyde de Graphene.....	43
I.4.4.3. Les propriétés de l'oxyde de Graphene	43
I.4.4.4. Application de l'oxyde de Graphene	44
CHAPITRE II : MATERIAUX, FORMULATIONS ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX	46
II.1. SYNTHÈSE DE L'OXYDE DE GRAPHENE PAR LA METHODE HUMMER MODIFIEE.....	46
II.2. PREPARATION DES ECHANTILLONS DE DECHETS INDUSTRIELS (PREPARATION MECANIQUE).....	47
II.3. FORMULATIONS DES MORTIERS	49
III.4. FORMULATION DES MORTIERS SANS L'OXYDE DE GRAPHENE.....	49
II.5. DETERMINATION DES PROPRIETES PHYSIQUE	51
II.5.1. Teneur en humidité [59].....	51
II.6. CARACTERISATION DES MATERIAUX	51
II.6.1. Détermination des résistances mécaniques des matériaux	51
II.6.2. Analyse granulométrique	51
II.6.2.1. Analyse granulométrique par tamisage	51
II.6.2.2. Analyse granulométrique par laser	52
II.6.2.3. Les différents coefficients à calculer	52
II.7. TCLP (TOXICITY CHARACTERISTIC LEACHING PROCEDURE).....	54
II.7.1. Détermination de la solution de lixiviation pour l'échantillon solide	54
II.7.2. Préparation de la solution de lixiviation [68].....	55
II.7.3. Préparation de l'échantillon pour la lixiviation (Figure II.8).....	55
II.8. EAU REGALE (MISE EN SOLUTION PAR ATTAQUE ACIDE).....	56
II.9. METHODES D'ANALYSES POUR SOLIDES.....	57
II.9.1. Analyse infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF).....	57
II.9.1.1. Principe.....	57
II.9.1.2. Mode de fonctionnement.....	58
II.10. METHODE D'ANALYSES DES SOLUTIONS.....	58
II.10.1. Spectrométrie d'absorption atomique à flamme (SAAF) [76].....	58
II.10.1.1. Principe.....	59
II.10.1.2. Mode de fonctionnement.....	60

II.10.2. Analyse chimique ICP (Plasma à couplage inductif).....	60
II.10.2.1. Principe de fonctionnement.....	60
II.10.2.2. Préparation des échantillons	60
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	62
III.1. CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX UTILISES	62
III.1.1. Caractéristiques du ciment utilisé	62
III.1.2. Caractéristiques du sable utilisé.....	63
III.2. PREPARATION DU DECHET.....	63
III.3. ANALYSES GRANULOMETRIQUES	67
III.4. ANALYSE INFRA-ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURRIER (IRTF)	73
III.4.1. IR de déchet	73
III.4.2. IR d'Oxyde de Graphene	74
III.4.3. IR de ciment.....	75
III.5. POURCENTAGE D'HUMIDITE.....	76
III.6. ANALYSE SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE (SAA).....	77
III.7. ANALYSE CHIMIQUE (ICP).....	77
III.8. RESISTANCE MECANIQUE DES FORMULATIONS AVANT ET APRES LE OXYDE DE GRAPHENE.....	79
III.8.1. Résistances mécaniques des formulations Avant l'ajout de OG.....	79
III.8.2. Résistances mécaniques des éprouvettes avec l'ajout de l'oxyde de graphene	80
CONCLUSION.....	82
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	84
ANNEXES.....	84

Liste des abréviations

S/S : Stabilisation/Solidification

DII : Déchet Industriel Inertes

DIB : Déchet Industriel Banal

DIS : Déchet Industriel Spéciaux

OG : Oxyde de Graphene

DRX : Diffraction des Rayon X

TCLP: Toxicity Charactrestic Leaching Procedure

L/S: rapport Liquide, Solide

IR : Infrarouge

ATG : Athermogravimétrie

SAA : Spectrométrie d’Absorption Atomique

ICP : Plasma à Couplage Inductif

COT : Carbone Organique Total

Liste des figures

Figure I.1 : Stratégies de traitement des déchets	17
Figure I.2 : Valorisation des déchets	18
Figure I.3 : Méthodologie d'étude	21
Figure I.4 : Abattage et transport du calcaire	26
Figure I.5 : Concassage et pré-homogénéisation	27
Figure I.6 : Préchauffage et cuisson de la farine	27
Figure I.7 : Stockage broyage du clinker	28
Figure I.8 : la courbe caractéristique de calorimétrie isotherme d'un ciment	31
Figure I.9 : Schéma du processus de lixiviation d'une pâte de ciment	32
Figure I.10 : Représentation schématique de la pâte de ciment hydraté.....	35
Figure I.11 : Structure cristalline du graphène	39
Figure I.12 : Structure du graphène	40
Figure I.13 : Les Modèles structuraux de l'oxyde de graphène proposé par : a) Hofmann et Holst, b) Ruess	41
Figure I.14 : Modèles structuraux de l'oxyde de graphène proposé par : a) Scholz et Boehm, b) Nakajima-Matsuo.....	41
Figure I.15 : Proposition de modèles de la structure de l'OG par Lerf-Klinowski; a) absence de fonctions acides carboxyliques, b) présence d'acide carboxylique au niveau des bordures	42
Figure II.1 : Etape 1 de la synthèse d'oxyde de Graphene	42
Figure II.2 : Etape d'ajout de l'eau bidistillée et la fin de bain glacé	46
Figure II.3 : Etape de traitement de la solution avec H ₂ O ₂	46
Figure II.4 : Etapes de décantation, filtration, séchage de la préparation	47
Figure II.5 : préparation mécanique de déchet industriel	47
Figure II.6 : fabrication des mortiers	49
Figure II.7 : Classement de l'Indice de dispersion de Folk et Ward.....	50
Figure II.8 : Préparation de l'échantillon à la lixiviation	54
Figure II.9 : attaque acide (eau régale)	56
Figure II.10 : appareil d'infrarouge	56
Figure II.11 : Schéma d'un diffractomètre expliquant le principe d'analyse par infrarouge.....	57
Figure III.1 : DRX du ciment analysé.....	58
Figure III.2 : courbe granulométrique de déchet initial	62
Figure III.3 : schéma de préparation mécanique	64

Figure III.4 : courbe granulométrique de déchet [0-2]mm	66
Figure III.5 : courbe granulométrique de déchet [0-1]mm	68
Figure III.6 : courbe granulométrique de ciment	70
Figure III.7 : Infrarouge de déchet	72
Figure III.8 : Infrarouge oxyde de Graphene	74
Figure III.9 : Infrarouge ciment	75
Figure III.10 : résistance mécanique des formulations sans l'oxyde de Graphene à flexion	79
Figure III.11 : résistance mécanique des formulations sans l'oxyde de Graphene à compression	80
Figure III.12 : résistance mécanique à compression de FM3 comparé FMOG aux différentes masses de l'oxyde de Graphene	80
Figure III.13 : résistance mécanique à flexion de FM3 comparé FMOG aux différentes masses de l'oxyde de Graphene	81

Liste des tableaux

Tableau I.1 : valeurs limites des critères d'admission des déchets dans un centre de stockage de déchets ultimes dangereux après Stabilisation/Solidification.	12
Tableau I.2 : Liste des différents types de ciments courants normalisés par la norme NF P 15-301.....	29
Tableau II.1 : Les formulations réaliser sans l'oxyde de Graphene (en proportion de chaque constituant).....	49
Tableau II.2 : Les formulations réaliser avec l'oxyde de Graphene (à 20% de déchet).....	50
Tableau II.3 : Tableau des correspondances	52
Tableau II.4 : les marges de module de finesse et l'utilisation	53
Tableau II.5 : les marges de l'indice de Trask (Sorting-Index So)	62
Tableau III.1 : Elément constitutif de ciment utilisé	63
Tableau III.2 : Pourcentage des différentes fractions de sable utilisé	63
Tableau III.3 : masses des retenues (déchet initial) dans chaque tamis de différents diamètres.....	63
Tableau III.4 : refus et tamisât cumulé de déchet initial	64
Tableau III.5 : diamètres aux différents pourcentages de tamisât de déchet initial.....	65
Tableau III.6 : différents coefficients de déchet initial.....	67
Tableau III.7 : tamisat et refus cumulé de déchet [0-2]mm	68
Tableau III.8 : diamètres aux différents pourcentages de tamisât de déchet [0-2]mm.....	69
Tableau III.9 : différents coefficients de déchet [0-2]mm.....	69
Tableau III.10 : tamisat et refus cumulé de déchet [0-1]mm.....	70
Tableau III.11 : diamètres aux différents pourcentages de tamisât de déchet [0-1]mm.....	71
Tableau III.12 : différents coefficients de déchet [0-1]mm.....	71
Tableau III.13 : tamisat et refus cumulé de ciment	72
Tableau III.14 : diamètres aux différents pourcentages de tamisât de ciment.....	73
Tableau III.15 : différents coefficients de ciment.....	73
Tableau III.16 : identification des bandes observées sur spectres IR pour le déchet	75
Tableau III.17 : identification des bandes observées sur spectres IR pour l'oxyde de graphene.....	76
Tableau III.18 : identification des bandes observées sur spectres IR pour le ciment.....	76
Tableau III.19 : pourcentages d'humidités au diamètre différents	77
Tableau III.20 : composition chimique du déchet trouvé par la SAA.....	77
Tableau III.21 : composition chimique du déchet trouvé par la ICP.....	78
Tableau III.22 : composition chimique du déchet trouvé par la ICP (échantillon Attaque Acide).....	78

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le domaine sur lequel porte cette recherche a trait à l'environnement et plus particulièrement à l'écologie industrielle et la valorisation des déchets.

Chaque civilisation génère des résidus inutilisés qui, avec le temps, deviennent une source de danger pour la vie des êtres humains et l'environnement. Dans les pays développés les déchets solides (ménagère, agricole ou industriel) ne cessent de croître en quantité, de devenir plus complexe, voir plus nocifs. À l'origine de pollutions et de nuisances, ils sont aussi source d'énergie et de matières premières.

Cependant, il est indispensable que le choix des modes d'élimination ou de traitement repose sur la quantité et la qualité des déchets. Il existe cinq grandes stratégies de gestion des déchets industriels [1]. Les deux premières concernent l'arrêt de la production d'un déchets donné et l'optimisation du procédé dont il est issu, elles visent une réduction de la quantité des déchets produits. Les deux suivantes ont pour objectif de traiter les déchets, il s'agit du rejet éco-compatible et du recyclage ou de la réutilisation. Elles s'adressent aux déchets dont la quantité a été réduite ou aux "irréductible" par les deux premières voies. Non seulement ces quatre stratégies ne permettent pas de gérer tous les déchets, mais elles conduisent inmanquablement à générer des déchets secondaires. La dernière stratégie consiste à stocker les déchets. Elle s'adresse aux déchets exclus (déchets ultimes dangereux) et aux déchets secondaires issu des quatre précédentes stratégies.

La loi algérienne sur l'élimination et le traitement des déchets ne prévoit aucun procédé de stockage des déchets ultimes de manière définitive.

La sévérité des nombreuses normes d'acceptation des déchets ultimes en centre de stockage où en décharge a permis l'essor des procédés physico-chimiques d'inertage, notamment par l'utilisation de la technique de stabilisation/solidification par les liants hydraulique (notamment le ciment).

La facilité de mise en œuvre du procédé de stabilisation/solidification par liants hydrauliques, son faible coût et la résistance mécanique relativement élevé du matériau durci justifient le fait qu'il soit actuellement le plus utilisé par les différents procédés de stabilisation existant (chaulage, fixation physique, fixation chimique et vitrification) dans le monde pour le confinement de déchets minéraux ultimes dangereux.

Les déchets stabiliser/solidifier (S/S) par les liants hydrauliques peuvent représenter une source de pollution dans les milieux de stockage ou de valorisation. La pollution provoquée par ces déchets impose une durabilité sur des périodes longues jusqu'à la mise au point de nouveaux procédés mettant une valorisation avantageuse dans le futur. Car ces déchets S/S sont influencés non seulement par les chargements mécaniques mais aussi par l'échelle du temps à prédire et de l'ordre de quelques centaines d'années. Ces échelles de temps nécessitent une connaissance approfondie des mécanismes physico-

chimiques qui sont à l'origine de la dégradation de ces matériaux cimentaires contenant des déchets toxiques [2].

Dans le présent travail de recherche, nous étudions la possibilité de confinement des déchets de l'Industrie algérienne par le procédé de stabilisation/solidification par les liants hydrauliques (ciment Portland). Notre objectif est de comprendre le comportement des déchets soumis à des milieux chimiquement agressif afin de prédire la pérennité de confinement des déchets ou la valorisation de ce dernier en l'introduisant dans la fabrication des ciments par exemple.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres répartis comme suit :

- **Chapitre I** : sera consacré à une synthèse bibliographique sur les généralités, qui se divise à son tour en quatre parties qui se présente comme suit :
 - **Partie I.1** : Généralités sur les déchets
 - **Partie I.2** : valorisation des déchets
 - **Partie I.3** : Généralités sur les ciments
 - **Partie I.4** : généralités sur l'oxyde de Graphene
- **Chapitre II** : sera consacré à la partie expérimentale en premier lieu nous présentant les matériaux d'étude et les formulations adopter ensuite nous décrirons les différentes techniques d'analyse employée pour caractériser le déchet et évaluer l'effet de l'ajout des déchets sur les propriétés mécaniques des formulations étudier.
- **Chapitre III** : nous présenterons les résultats obtenus lors de la campagne expérimentale menée sur le déchet de l'industrie de fabrication de couche bébés, les matériaux cimentaires sains et d'autre contenant différentes proportions de déchet. Et discuter les résultats trouver.

Enfin, nous terminons ce travail par une conclusion qui rappelle les objectifs des principaux résultats obtenues.

CHAPITRE I :

SYNTHESE

BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE 1 : GENERALITES SUR LES DECHETS

La réglementation algérienne de 12 décembre 2001 relative à la gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets – loi N° 01-19 Article 3, ajoute une obligation à la définition de la loi N° 83-03 de 08 février 1983 qui deviens à son tour «tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, et plus généralement toute substance, ou produit et tout bien meuble dont le propriétaire ou le détenteur se défait, projette de se défaire, ou dont il a l'obligation de se défaire ou de l'éliminer »[3].

« Un déchet » donc est un objet en fin de vie ou une substance ayant subi une altération physique ou chimique, qui ne présente alors plus d'utilité ou est destiné à l'élimination. Le mot vient de l'ancien français « déchiet » ou « déchié », soit « la quantité perdue dans l'usage d'un produit », ce qui en reste après son utilisation [4].

Pour mieux les traiter sont classés par catégorie en fonction de leur nature, de leur provenance ou encore de leur caractère plus ou moins toxique.

I.1.1. Classification des déchets

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

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

I.1.1.1. Déchets urbains

Les déchets urbains sont définis de manière générale comme les déchets produit par les ménages, ainsi que tous les déchets de composition analogue, Ils peuvent être regroupés par type de traitement comme les déchets recyclables (papier, verre, fer-blanc, déchets verts, aluminium, etc.), Les déchets incinérables ou "ordures ménagères" et les déchets inertes (vaisselle cassée, bacs à fleur, etc.). Les

déchets des collectivités locales (feuilles mortes, les résidus du nettoyage des rues, ...etc.) et les encombrants (déchets de l'activités domestique, carton, déchets de chantier, ...etc.) [6].

I.1.1.2. Déchets hospitaliers ou déchets d'activités de soins

Les déchets d'activités de soins sont définis comme les déchets issus des activités de diagnostic, de suivi et de traitement préventifs, curatifs ou palliatifs dans les domaines de la médecine humaine et vétérinaire, étant un ensemble de matières infectées et pouvant être constitués de : déchets médicaux infectieux (composés de papier, plastique, verre ou de textile), déchets pathologiques (tout déchet issu de tissus ou de carcasses animales, de tissus ou de prélèvements humains non-reconnaisables), déchets pointus ou tranchants infectés (seringues, d'aiguilles, scalpels, lames), déchets infectieux liquides (sang, liquide pleural, péritonéal, péricardique, amniotique, synovial, etc.), déchets de laboratoires (milieux de culture, prélèvement, etc.), déchets pharmaceutiques tels que les vaccins périmés et les lots non-conformes destinés à la destruction[7].

I.1.1.3. Déchets agricoles

Déchet agricole désigne un déchet qui provient de l'agriculture, de la sylviculture et de l'élevage, constitué de déchets organiques (déjections animales) et de déchets dangereux (produits phytosanitaires non utilisés, emballages vides ayant contenus des produits phytosanitaires, etc.) [8].

I.1.1.4. Déchets industriels

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

Pour les industriels, le caractère de déchet est bien souvent lié à une valeur commerciale nulle ou négative, le déchet à valeur commerciale positive n'étant plus considéré comme déchet, ce qui induit une perception différente de celle des autorités compétentes.

La diversité des origines explique la nature et les caractéristiques très diverses des déchets. Ils peuvent être soit dangereux (spéciaux), soit non dangereux (Banal) ou encore inertes [9].

I.1.1.4.1. Déchets industriels inertes (DII)

Les déchets inertes ne se décomposent pas, ne brûlent pas et ne produisent aucune réaction physique ou chimique. Enfin, ils ne détériorent pas d'autres matières en contact de manière préjudiciable à l'environnement ou à la santé humaine. Ils sont principalement des déchets minéraux produits par l'activité de construction (industrie de fabrication de produits de construction).

Du point de vue de la classification des déchets, les déchets inertes sont une sous-catégorie de déchets non dangereux. Ils constituent plus de 90 % des déchets produits par les travaux publics et de l'ordre de 70 % de ceux produits par le bâtiment. [9].

I.1.1.4.2. Déchets industriels banales (DIB)

Les déchets Industriels Banals font partie de ce que l'on appelle les déchets non dangereux et non inertes ne présentent aucun risque pour les usagers. Ils sont générés par les entreprises, artisans, commerçants et prestataires de services.

Les DIB sont constitués des emballages usagés (caisses, palettes, housses et films plastique, bidons, sacs...), Des matériaux divers mélangés (chutes, tissus, moquettes, cartons, papiers, cuirs, plastiques, verres, cuir, gravats, bois, métaux, résidus, sciures, déchets alimentaires, déchets de production, découpes...) [9].

I.1.1.4.3. Déchets industriels spéciaux (DIS)

Les déchets industriels spéciaux sont des déchets dont l'élimination nécessite des précautions particulières de protection de l'environnement. Ces déchets sont considérés comme une source menaçant la santé des êtres humains et l'environnement lorsqu'ils sont en contact direct avec l'eau. Les DIS font l'objet d'un contrôle administratif renforcé en matière de stockage, transport, prétraitement et élimination. Ils se composent notamment de déchets :

- Contenant des substances telle que l'amiante ;
- Constitués de boues de peinture, d'hydrocarbures, de produits de vidange ;
- Provenant de l'industrie pétrolière, pharmaceutique et phytopharmaceutique ;
- Provenant des ateliers de traitement de surfaces ;
- Provenant de l'activité radioactive ;
- Provenant de l'industrie chimique et contenant des métaux lourds nommés « déchets ultimes ».

La croissance de quantité des déchets générée par les différentes nations dans le monde a sollicité les chercheurs vers la recherche des technologie appropriées afin de remédier à la problématique actuelle des déchets dangereux. La contamination des nappes phréatiques par ces déchets provoque des effets nuisibles sur la santé humaine et l'environnement. Il est donc nécessaire de traiter les déchets pour les éliminer de manière sûre et dans des conditions respectueuses de l'environnement. Nous développerons dans cette partie les différents procédés de stabilisation/solidification menant à l'élimination des caractères polluant des déchets.

Un déchet ultime est un résidu 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. Ces déchets ultimes doivent donc être stockés de manière définitive ou jusqu'à la mise au point de nouveaux procédés permettant de les valoriser de manière rentable [2].

I.1.2. Comportement des polluants toxiques dans les matrices cimentaires et leurs interactions

Nous intéresserons plus particulièrement au cas des métaux lourds pour lesquels les mécanismes de l'hydratation sont largement étudiés. Généralement, les cations métalliques sont piégés dans des phases de C-S-H et sous forme de composés peu solubles (hydroxydes métalliques). Les anions sont piégés par substitution dans des phases de type ettringite. Ces phénomènes de fixation permettent de réduire la fraction lixiviable ; lorsque les déchets solidifié/stabilisés sont en contact avec l'eau. Les principales interactions entre les métaux lourds dans une matrice cimentaire sont décrites ci-après : [2]

- **Arsenic (As)** : les composés de l'arsénique sont très dangereux. Ses états d'oxydation sont +3 (arsénite), +5 (arséniate) et -3. Il peut former des complexes de calcium-arsénite (CaAsO_3^{3-}) ce qui limite sa mobilité et augmente la prise du ciment. En présence d'ions As^{5+} , l'hydratation est retardée à cause de la formation de $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, très peu soluble, sur les particules de clinker. L'arsenic est donc immobilisé efficacement quand il est oxydé sous la forme +5. Des arséniate de fer (III) peuvent aussi se former. L'arséniate peut se substituer partiellement au sulfate dans l'ettringite Les ions As^{3+} peuvent être adsorbés de manière significative par les C-S-H ($\text{CaO-SiO}_2\text{-As}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$) ; cette capacité d'adsorption diminue quand le ratio Ca/Si augmente.
- **Cadmium (Cd)** : Son degré d'oxydation est +2 et il peut se substituer au calcium dans les hydrates. Au cours de l'hydratation, il peut se retrouver sous forme d'hydroxyde ($\text{Cd}(\text{OH})_2$) qui a une très faible solubilité en milieu alcalin ou sous la forme $\text{CaCd}(\text{OH})_4$. $\text{Cd}(\text{OH})_2$ peut servir de centre de nucléation pour les C-S-H. De manière générale, les ciments et les agents pouzzolaniques sont efficaces pour stabiliser le cadmium mais pas le laitier. La présence de cadmium augmente la formation d'ettringite [2].
- **Chrome (Cr)** : On le trouve sous les formes +3 et +6, la forme +6 étant la plus toxique pour l'environnement. Son rôle sur la prise du ciment est encore mal cerné. Le chrome peut se substituer à l'aluminium, au calcium ou à la silice dans les hydrates ; dans les C-S-H, CrO_4^{5-} il peut se substituer à SiO_4^{4-} . Au cours de l'hydratation, le Cr^{3+} est oxydé en Cr^{6+} . Pour stabiliser le chrome avec du ciment Portland, il faut donc utiliser des agents réducteurs pour favoriser la forme +3, la forme +6 n'étant pas stabilisée avec du ciment Portland. La présence de chrome augmente la formation d'ettringite [2].
- **Cuivre (Cu)** : Le cuivre a un effet retardateur sur l'hydratation du ciment. Les formes $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et $\text{CuSiO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ sont produites pendant l'hydratation.

- **Mercure (Hg) :** C'est le métal lourd le plus dangereux. On peut le retrouver sous sa forme HgO. Il a été observé que sa présence est souvent accompagnée de carbonates (de calcium et autres), qui se forment avec le dioxyde de carbone atmosphérique, ce qui peut affecter la structure cimentaire. Le mercure est efficacement immobilisé par un ciment enrichi en sulfate [1].
- **Plomb (Pb) :** Il est présent sous les degrés d'oxydation +2 et +4. Il peut se substituer au calcium dans les hydrates. Le plomb retarde l'hydratation des ciments, car il précipite sous forme, très peu soluble, de sulfate ou de carbonate sur la surface des silicates de calcium et d'aluminium. Cela forme une couche imperméable, qui gêne la diffusion de l'eau et par conséquent, l'hydratation. On le retrouve aussi sous les formes PbO ou Pb(OH)₂. Il peut également être présent sous la forme de l'ion complexe Pb(OH)³⁻, qui forme des sels plus solubles que PbO ou Pb(OH)₂. Dans des environnements très basiques, il peut se former des ions complexes pouvant contenir jusqu'à six atomes de Pb (par exemple [Pb₆O(OH)₆]⁴⁺) [2].
- **Zinc (Zn) :** Le zinc (degré d'oxydation +2) est un métal amphotère. ZnO ralentit fortement l'hydratation du ciment et Zn²⁺ retarde la formation de la portlandite au début de l'hydratation. Il peut se substituer au calcium dans les hydrates. La présence de zinc diminue la perméabilité du ciment, probablement en favorisant la formation d'ettringite. Dans des conditions très basiques, on peut retrouver les hydroxydes complexes Zn(OH)₄²⁻ et Zn(OH)³⁻, qui ne peuvent alors pas être adsorbés sur les C-S-H. D'autres études mettent en évidence le fait que, dans les C-S-H, le zinc ne semble pas se substituer au calcium mais plutôt être incorporé dans les espaces inter-foliaires.[2].
- **Nickel (Ni) :** le nickel est un métal lourd toxique qui cause des maladies respiratoires et du cancer, son état d'oxydation est 2+. Les études menées sur le nickel montrent que la présence de ce dernier pendant l'hydratation du ciment conduit à une accélération de l'hydratation du ciment. Il a été observé que l'augmentation de la quantité du nickel dans les matrices cimentaires engendre une augmentation de la résistance en compression aux jeunes âges [10].

I.1.3. Procédés de stabilisation/solidification (S/S)

Les procédés de Solidification/stabilisation ont pour but de piéger les polluants afin de réduire leur mobilité. Les polluants sont soit liés physiquement, soit inclus dans une matrice stabilisée, soit liés chimiquement. Le terme stabilisation/solidification combine en fait deux fonctions différentes [11] :

- **La stabilisation :** Le caractère massif du déchet traité ralentit le contact avec l'eau et donc la solubilisation des éléments pris dans leur globalité. Toutefois la solubilisation de la plupart des éléments non stabilisés dépend de la structure du réseau poreux, et donc à plus ou moins long terme, la quasi-totalité du contenu en ces éléments est entraînée par contact avec une solution dans la phase liquide. Seuls sont retenus dans la matrice ciment les éléments stables ou stabilisés. Leur solubilisation dépend

de l'état de cette matrice ciment et donc de l'agressivité de l'environnement vis-à-vis d'elle. L'hypothèse d'un stockage dans une alvéole spécifique aux déchets traités par liant hydraulique semble améliorer les effets de stabilisation (dans les cas où la matrice ciment stabilise effectivement des éléments) [11].

- **La solidification** : la solidification consiste à lier physiquement ou à emprisonner les polluants au sein d'une masse stable, dure et inerte. La solidification doit être appliquée sur l'ensemble de la matrice polluée. L'objectif est de réduire le contact eau/polluants en agissant principalement sur la diminution de la porosité (réduction de la perméabilité) [12].

La masse du déchet augmente inévitablement au cours du traitement par ajout de réactifs alors que l'évolution de son volume dépend de la répartition granulométrique initiale du déchet brut. Le procédé génère un matériau solide, résistant mécaniquement. Dans le cas de déchets poreux, la résistance du déchet traité dépend essentiellement du déchet brut, de sa granulométrie, de sa compacité et de sa résistance. La cohésion du déchet traité est fortement influencée par la nature de l'interface déchet brut-ciment, elle-même dépendant de la nature du déchet brut. Ainsi, le catalyseur utilisé, constitué d'un support d'acide silicique et d'éléments alcalins, à la surface très accidentée, crée avec le ciment une liaison solide alors que le charbon actif, constitué essentiellement de carbone, à la surface peu accidentée, reste séparé du ciment. Quel que soit le déchet, un procédé utilisant un liant hydraulique génère un matériau contenant des vides et des pores correspondant au retrait de « l'eau d'ouvrabilité ». Ces vides et ces pores augmentent la surface d'échange entre le déchet traité et son environnement et notamment la possibilité pour l'eau d'accéder au cœur du déchet traité [11].

Les traitements stabilisation/solidification ont donc comme objectifs

- 1- De réduire la solubilité des polluants contenue initialement dans le déchet ;
- 2- D'améliorer les propriétés physiques de déchet, afin d'en faciliter la manipulation et/ou le stockage et d'en réduire la perméabilité ;
- 3- De limiter l'interface entre le déchet et le milieu extérieur, l'eau en particulier, principal vecteur potentiel de pollution vers l'environnement.

Il existe différentes techniques de stabilisation et/ou solidification faisant appel à différents liants ou réactifs, pouvant impliquer des conditions thermiques spécifiques pour leurs mises en œuvre. Les procédés actuels existants peuvent être de deux natures : à chaud ou à froid [13]. Elles sont :

I.1.3.1. Chaulage des déchets

L'ajout de chaux à un déchet organique est une technique simple de stabilisation, particulièrement adaptée aux déchets organiques. Le résidu obtenu présente alors une siccité, une stabilité biologique et une maniabilité telles qu'une valorisation agricole peut être envisagée. Parfois, l'objectif de la stabilisation du déchet par chaulage consiste à atteindre les valeurs limites fixées par la

réglementation pour l'admission en centre de stockage, à savoir, une siccité supérieure à 30 %, un pH supérieur à 6 et une teneur limitée en COT.

Le chaulage d'un déchet consiste à mélanger ce dernier à de la chaux vive. Lors de ce mélange, la chaux va réagir avec l'eau contenue dans le déchet (ou conjointement ajoutée), selon la réaction d'hydratation suivante [14] :



Le principal produit de cette réaction est la portlandite, autrement appelée « chaux hydratée », ou « chaux éteinte ». Ce qui augmente le pH et ce qui permet à son tour de limiter les mauvaises odeurs. Cette réaction présente une cinétique chimique telle qu'en quelques heures on peut considérer la réaction comme étant terminée. La forte exo-thermicité de cette réaction d'hydratation va entraîner une montée en température au cœur même du déchet. Cette dernière sera responsable de l'évaporation d'une part importante de l'eau contenue initialement dans le déchet. Ceci, additionné à l'ajout de chaux sous forme de matière sèche, entraîne une augmentation importante de la siccité du déchet (généralement supérieure à 30 %).

L'application d'un taux de chaux élevé permet une stabilisation à plus long terme de déchet, qui peut ainsi être stocké plusieurs mois.

I.1.3.2. Procédés d'enrobage à l'aide de liants organique

I.1.3.2.1. Enrobage à l'aide de bitume

Parmi les liants organiques, les liants bitumineux dont les propriétés permettent de fabriquer des enrobés bitumineux constituent des matrices de choix pour les procédés de stabilisation/solidification. Le traitement consiste alors à réaliser un matériau analogue à un enrobé bitumineux dans lequel les déchets se substituent aux agrégats. La littérature concernant les déchets stabilisés/solidifiés par des liants bitumineux est beaucoup moins abondante que celle consacrée aux déchets stabilisés/solidifiés par des liants hydrauliques. Des études ont été engagées sur les déchets nucléaires notamment ceux de faible et moyenne activité. Hormis cette catégorie particulière de déchets, des résidus d'incinération d'ordures ménagères] et des déchets minéraux de l'industrie chimique sont mentionnés comme des déchets ayant été enrobés dans des liants bitumineux [15].

Le mélange de liant bitumineux à une charge minérale engendre des enrobés bitumineux correspondants aux différents matériaux selon les proportions employées. Ainsi l'asphalte synthétique, agrégats enrobés à 40-50% en poids de ciment asphaltique (mélange bitumefiller), est distingué du béton bitumineux, agrégats enrobés à 10% de ciment asphaltique. Ces deux matériaux présentent des propriétés différentes dues, par exemple, à des variations importantes des distances entre les granulats, de la surface d'enrobage, du volume de vides [15].

A l'instar des bétons hydrauliques, la fabrication des enrobés bitumineux se déroule selon les étapes suivantes.

- Stockage des constituants pour préserver leurs propriétés ;
- Dosage ;
- Chauffage du bitume pour atteindre sa température d'application dans un malaxeur ou un pétrin calorifugé et éventuellement séchage des agrégats dans un sécheur ; [15].
- Mélange du bitume chaud et des granulats éventuellement préchauffés et séchés dans le malaxeur ou pétrin, ou coulée du bitume chaud sur les granulats mis en place, ou coulée des granulats sur le bitume chaud répandu, selon l'application (fabrication de chaussée, de matériaux d'étanchéité, ...) ;
- Transport et mise en place ; les enrobés sont surtout fabriqués sur place. Ces deux étapes se résument donc souvent à une coulée de l'enrobé du malaxeur au lieu d'utilisation. Un enrobé bitumineux « frais » acquiert ses propriétés physiques définitives dès qu'il a refroidi de sa température de fabrication (entre 130 et 230°C) à sa température d'utilisation [11].

I.1.3.2.2. Enrobage à l'aide de matériaux thermoplastique

Les matériaux thermoplastiques sont des composés macromoléculaires qui ont la propriété de devenir pâteux et relativement fluides lorsque l'on élève la température. Comme pour les bitumes, ils retrouvent un état solide si la température s'abaisse. Ils peuvent alors avoir des qualités d'enrobage et permettre le confinement des déchets granulaire. Le polyéthylène, le polypropylène et le polychlorure de vinyle sont des matériaux thermoplastiques courant mais dont le cout reste prohibitif pour l'enrobage des déchets. De plus des différents plastiques ne sont pas tjrs compatible quand il s'agit de les mélanger pour les refondre. Le principe de traitement consiste à récupérer des matières plastique provenant du tri sélectif d'ordres ménagères et de les utiliser pour l'enrobage des REFIOM en vue de leurs éliminations. On peut même envisager la valorisation des matériaux obtenus en fabriquant des profilés en plastique provenant des collectes sélectives d'ordures ménagères dans lesquels les REFIOM sont mélangés dans des proportions. Le mélange est malaxé à chaud puis extruder et profiler. Les qualités mécaniques des matériaux peuvent s'avérer satisfaisante mais leurs comportements à long terme est incertain et la valorisation d'objet contenant les REFIOM enrobé reste un peu crédible. [13].

I.1.3.3. Vitrification

La vitrification est un traitement de fusion à haute température permettant d'obtenir un solide non cristallin. Les éléments polluants des déchets, métaux lourds essentiellement, sont oxydés avec la matrice. Le verre obtenu doit avoir une stabilité à long terme. Les déchets concernés sont les résidus des incinérateurs (cendres volantes, boues de traitement de gaz), ainsi que l'amiante et les gravats amiantés,

la laine de verre et la laine de roche. Des projets sont également développés pour les mâchefers de déchets hospitaliers et de déchets industriels spéciaux [16].

Depuis les débuts de la filière électronucléaire française, la vitrification a été développée pour le confinement à long terme de déchets radioactifs issus du retraitement du combustible usé. En fin de cycle, il s'agit alors de traiter des déchets ayant une forte charge radioactive et la solidification a pour objectif d'obtenir une forme solide sûre pour le confinement à long terme, comme le stockage géologique, par exemple. Les conditions technico-économiques et les exigences de sécurité sont particulières au cas des déchets radioactifs. Il n'y a, dans ce cas, pas d'alternative pour la gestion à long terme des déchets résultant du retraitement des combustibles usés. La vitrification intervient en bout de chaîne de traitement et s'applique à des solutions concentrées de produits de fission, qui sont séchées puis calcinées. On obtient alors, par fusion, des vitrifiés qui permettent de satisfaire aux exigences de sûreté posées par le stockage à long terme. Actuellement, environ 99 % des émetteurs α et 90 % des émetteurs β et γ sont vitrifiés [14].

I.1.3.4. Stabilisation /solidification à base de liants hydrauliques

La S/S par liants hydrauliques a été utilisée pour traiter les déchets nucléaires pour un début au années cinquante, ensuite elle a été largement appliquée aux déchets dangereux, cette technique elle a été identifiée par l'EPA des Etats-Unis comme la meilleure technologie disponible pour 57 types de déchets dangereux réglementés. « Barth et al » ont montré que l'utilisation de ciment et/ou des matériaux pouzzolanique comme liants dans la stabilisation des déchets pollués a été efficace pour réduire le lessivage et le danger des polluants.

Un liant hydraulique s'agit de poudres constituées de sels minéraux anhydres instables. En présence d'eau, ils s'hydratent, forment une pâte qui fait prise et qui durcit progressivement. Au sens strict du terme, les liants hydrauliques sont les ciments et la chaux. Les matériaux pouzzolaniques (cendres volantes, scories, ciment au laitier ...) sont souvent utilisés en tant qu'additifs à ces liants. Notre intérêt dans ce travail se focalise sur les ciments [11].

Ce qui a rendu cette technique fiable pour la gestion des déchets ultimes consiste en :

- La simplicité de la mise en œuvre de ce procédé ;
- La disponibilité des liants hydrauliques ;
- Son faible coût ;
- Une résistance mécanique élevée ;
- La capacité de rétention chimique des polluants à l'intérieur des phases ;
- Une faible perméabilité ;
- Une durabilité relativement élevée.

Une fois la S/S faite, les blocs massifs doivent être stockés dans un centre de stockage des déchets ultime. Ces déchets massifs S/S doivent répondre à des critères fixés par la législation. Les valeurs limites des critères d'admission des déchets dangereux stabilisés/solidifiés dans un centre de stockage des déchets ultimes sont fixés dans le tableau suivant :

Tableau I.1 : valeurs limites des critères d'admission des déchets dans un centre de stockage de déchets ultimes dangereux après Stabilisation/Solidification [13].

Critères	Seuils limites
pH	Compris entre 4 et 13
Siccité	>10%
Fraction soluble	<10%
Indice phénols	<100mg/kg
Carbone Organique Total COT	<100mg/kg
Cr ^{VI}	<2000mg/kg
Cr total	<5mg/kg
Pb	<50mg/kg
Zn	<250mg/kg
Cd	<25mg/kg
Cn	<5mg/kg
Ni	<50mg/kg
As	<10mg/kg
Hg	<5mg/kg
Résistance à la compression R _c	>1MPa
Résistance à la traction R _t	>0.1MPa

I.1.3.4.1. Mécanisme de rétention des polluants au sein de la matrice

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

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

- **La précipitation** : le milieu fortement alcalin (basique) et riche en cations Ca⁺² de la matrice ciment autorise la précipitation d'hydroxydes métalliques ou de sels de calcium [13].
- **L'adsorption** : nous avons évoqué plus haut la cohésion entre les hydrates, les forces et les liaisons mises en cause sont également responsables de l'adsorption de composés exogènes à la surface

de ces hydrates, et surtout à celle du C-S-H selon la littérature. Ce composé présente effectivement une grande surface spécifique et, en milieu basique, des charges négatives superficielles non compensées [17].

- **L'intégration dans les hydrates** : lors du gâchage, les métaux en solution peuvent être incorporés en tant qu'impuretés dans le réseau cristallin des hydrates de la matrice ciment. L'incorporation s'effectue selon deux modes : l'addition correspond à une intégration de particules entre les couches structurales des hydrates en formation massive, et la substitution représente la réaction d'échange entre un atome de la structure cristalline de l'hydrate et un atome exogène. Tous les hydrates peuvent intégrer des particules par substitution, de l'aluminium ou du calcium dans tous les cas, des sulfates pour les monosulfates et l'ettringite, du fer et du silicium pour le CS-H. Par contre, seule la structure en feuillets du C-S-H autorise l'addition d'éléments exogènes, dans les espaces inter feuillets [18].

- **Le piégeage mécanique (inclusion)** : des composés métalliques peuvent servir de centres de nucléation et rester piégés au cœur des cristaux formés, se dissoudre à l'interface grain de ciment/hydrates en formation ou rester enfermés sous forme solide ou dissoute dans des pores non débouchant [18].

- **Substitution dans le réseau cristallin** : Un atome peut se substituer à un autre dans le réseau cristallin ; sa charge et sa taille doivent alors être similaires. C'est, par exemple, le cas d'un ion métallique incorporé dans le réseau cristallin lors de sa précipitation, ou bien qui diffuse dans le solide pour combler un vide ou remplacer un atome du solide.

I.1.4. Evaluation du procédé de stabilisation/solidification

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 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 :

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

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 [19].

- **La première sous-catégorie** : Les tests qui permettent d'étudier les mécanismes de relargage notamment la diffusion des espèces dans le matériau et le test de comportement à la lixiviation sur éprouvettes monolithiques ;
- **La deuxième sous-catégorie** : 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. 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 ;

- **La troisième sous-catégorie :** Les tests qui permettent de déterminer le maximum extractible d'un polluant susceptible d'être lixivié, TCLP modifié de l'Amérique du Nord, les tests américains le type de solvant [19].

PARTIE 2 : VALORISATION DES DECHETS

I.2.1. Nuisance de L'industrie sur l'environnement et les ressources [20]

L'industrie en Algérie a une part de responsabilité majeure dans la pollution globale du pays. Certes, l'industrie de production reste un moteur essentiel de la croissance économique et de la compétitivité, mais il est également reconnu qu'une réduction de la pollution et l'utilisation rationnelle des ressources et de l'énergie, constituent des impératifs de développement durable et rendent fréquemment les coûts unitaires des produits moins élevés.

Les nuisances de l'industrie sur l'environnement sont :

- Emission de vaste quantité de polluants dans l'atmosphère ;
- Production des déchets solides industriels (la production de la fonte dans les hauts fourneaux est accompagné par une production parallèle d'un sous-produit solide (laitier du haut fourneau) ;
- Déversement dans les eaux des déchets toxiques et autres déchets organiques ainsi libérés dans la nature.

N'oublions pas les nuisances de l'industrie sur les ressources : L'exploitation des ressources naturelles telle que pratiquée actuellement n'est pas sans effets négatifs sur l'environnement : tel que Cicatrices dans le paysage (carrières et mines), Destruction du patrimoine forestier et Sur exploitation des ressources (extraction abusive des sables de mer).

I.2.2. Stratégies de traitement des déchets [20]

Malgré les quantités importantes des déchets dans notre pays qui atteignent actuellement une gestion des déchets solides n'est pas à l'heure actuelle développée. Quelquefois la récupération de certaines matières valorisables est pratiquée, mais la qualité reste très insuffisante. La stratégie d'une bonne gestion des déchets s'appuie sur deux grands principes :

- Il faut prendre en compte simultanément les notions de matière, d'énergie, d'environnement et d'économie.
- Des lorsque ces stratégies ont pour objectif le retour des déchets dans le milieu naturel, il y a lieu de s'inspirer des lois qui régissent le fonctionnement de ce milieu. Ces lois existent à travers les cycles biogéochimiques qui régissent la circulation des éléments chimiques. La gestion des déchets passe par cinq stratégies possibles qui sont représentés à la figure (I.1) suivante :

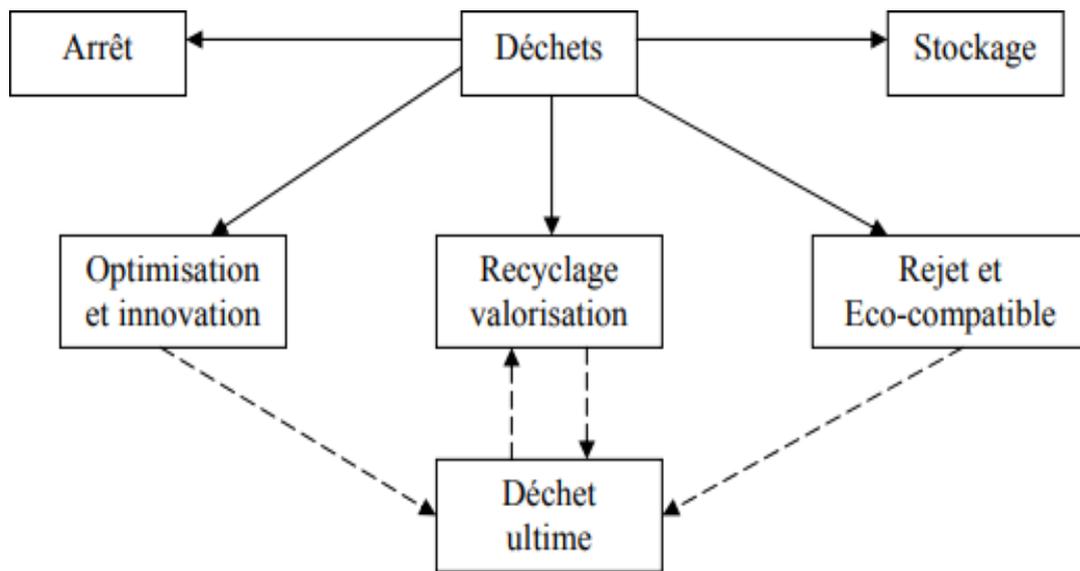


Figure I.1 : Stratégies de traitement des déchets.

I.2.3. Pourquoi valoriser ?[20]

L'intérêt qui est porté de plus en plus à la valorisation des déchets et des sous-produits industriels est lié à la fois à la crise de l'énergie, à la diminution des ressources mondiales en matières premières et enfin la législation qui devient très sévère concernant la protection de la nature et l'environnement. Les arguments peuvent être résumés en :

- Augmentation de la production ;
- Le coût de stockage ou de traitement est de plus en plus élevé ;
- Une législation de plus en plus sévère ;
- Une meilleure gestion de la recherche ;

Seules les stratégies de valorisation, de rejet éco-compatible et de stockage concernant directement la gestion des déchets. Leur mise en œuvre concrète passe par un certain nombre de filières techniques, elles articulent autour des objectifs généraux suivants :

- Valorisation énergétique ;
- Valorisation en matière première organique et minérale ;
- Valorisation en science des matériaux ;
- Valorisation en agriculture ;
- Valorisation en technique de l'environnement ;

- Technique dite d'élimination.

Ces objectifs sont représentés à la figure (I.2) suivante :

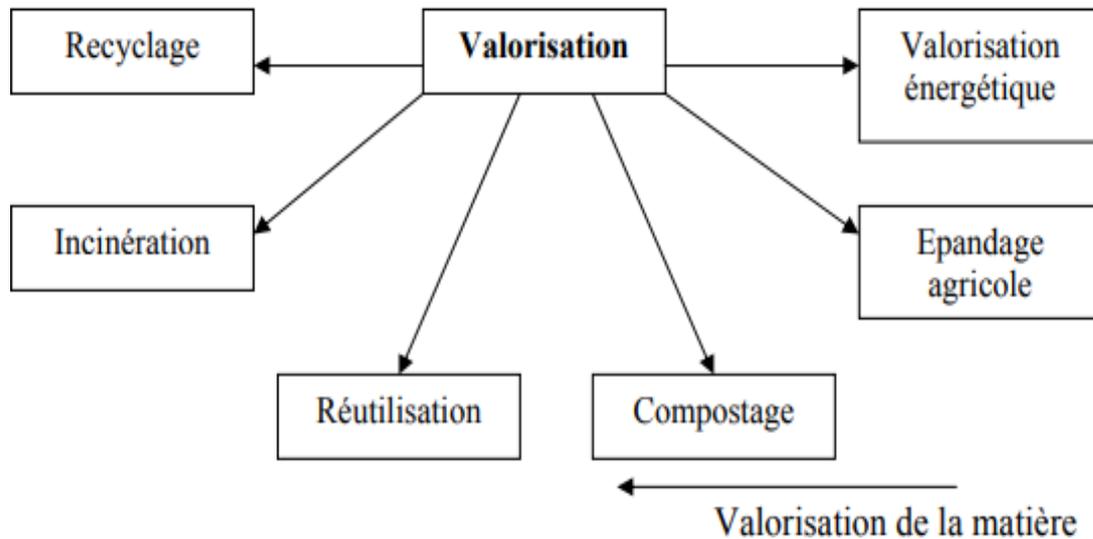


Figure I.2 : Valorisation des déchets.

I.2.3.1. La valorisation de matière par le réemploi, la réutilisation ou le recyclage [20] :

- **Le réemploi**

Le réemploi consiste à utiliser une nouvelle fois un produit ou objet usagé, pour un usage analogue à celui de sa première utilisation ou pour une autre utilité, sans qu'il y ait de traitement intermédiaire. Il s'agit, en d'autres termes, de prolonger la durée de vie du produit avant qu'il ne devienne un déchet tout en limitant les processus de transformation du produit. Il permet donc une réduction de l'utilisation de ressources naturelles et donc, des impacts négatifs sur l'environnement.

- **La réutilisation**

La réutilisation consiste à utiliser de nouveau un déchet, pour un usage différent de son premier emploi. Exemple : l'utilisation de pneus usagers pour protéger la coque des bateaux.

- **Le recyclage**

Le recyclage désigne la réintroduction d'un matériau contenu dans un déchet dans le cycle de production, en remplacement total ou partiel d'une matière première neuve. Par

exemple, utiliser les bouteilles cassées et les refondre pour en faire des bouteilles neuves. Selon la norme ISO 14 041, les critères de recyclage en « boucle fermée » sont rencontrés lorsqu'un produit est réutilisé après la fin de sa durée de vie (utile) tout en maintenant ses propriétés matérielles inhérentes. Quant au recyclage en « boucle ouverte », il est une option dans laquelle les propriétés matérielles du produit sont modifiées lors du processus de recyclage. Par ailleurs, le « souscyclage » (*downcycling*) renvoi au recyclage dit en « boucle ouverte », durant lequel les propriétés matérielles du produit sont réduites fonctionnellement lors du processus, comparée à une matière vierge ou à une matière recyclée en « boucle fermée »

Cette méthode confère une véritable valeur aux déchets permettant de réaliser des économies de coût, d'énergie et de matière [20].

I.2.3.2. La valorisation organique par le compostage ou la méthanisation [20]

« Utilisation pour amender les sols de compost, digestat ou autres déchets organiques transformés par voie biologique » (ADEME : Traitement et valorisation). Dans le milieu naturel, la transformation de matières organiques peut se faire de deux manières : le compostage et la méthanisation. Néanmoins, cette dégradation peut être maîtrisée industriellement et appliquée aux déchets ménagers. De ce fait, l'élimination des déchets est réduite au profit de la valorisation, et peut être utilisée par les agriculteurs en tant qu'engrais. Ce type de valorisation permet une réduction de 45 à 50% du volume des déchets).

- **Le compostage**

Le compostage correspond à la décomposition de matière organique grâce à des micro-organismes présents dans l'eau et l'oxygène (aérobie). Cette décomposition engendre un dégagement de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone, et donne naissance à un résidu composé de matières organiques et de minéraux appelé compost ou amendement organique [20]

- **La méthanisation**

Proche du compostage, l'opération de méthanisation consiste à transformer des matières organiques en conditions anaérobies (sans oxygène), produisant à la fois un gaz combustible, appelé biogaz (mélange de gaz carbonique et de méthane), et un amendement organique. Comme pour le compost, cette fermentation est le résultat de l'activité microbienne naturelle ou contrôlée.

I.2.3.3. La valorisation énergétique [21]

La valorisation énergétique consiste à utiliser une source d'énergie résultant de

l'incinération ou de la thermolyse. Ces modes de traitement des déchets sont tout à fait applicables dans un système industriel appliquant les principes de l'écologie industrielle puisqu'ils permettent de récupérer l'énergie de la combustion.

- **L'incinération avec valorisation énergétique**

L'opération d'incinération consiste à brûler des déchets hétérogènes dans des fours aménagés à cet effet en fonction de leurs caractéristiques ; composition des ordures, taux d'humidité, pouvoir calorifique. Actuellement, il s'agit du deuxième mode de traitement des déchets ménagers, après la mise en décharge, dans les pays européens. Le poids de l'incinération comme mode de traitement, face à l'abandon de la mise en décharge des déchets ménagers devrait se renforcer dans le temps.

- **La thermolyse**

La thermolyse (ou pyrolyse) est une technique qui allie recyclage et valorisation énergétique. Après avoir été broyés, séchés et criblés, les déchets ne sont pas brûlés, mais chauffés, à moyenne température (450 à 750°) en conditions d'anaérobies.

I.2.3.4. L'enfouissement

Enfin, le dernier mode de traitement des déchets est l'enfouissement, méthode la moins écologique de toute puisque le déchet n'est ni réutilisé, ni valorisé. Ce mode de gestion s'applique essentiellement aux déchets ultimes dont aucune solution, à l'heure actuelle, n'a été trouvée.

I.2.4. Méthodologie d'étude

Lorsqu'on souhaite inventorier toutes les possibilités de traitement qui peuvent être utilisées pour un déchet donné, on peut adopter la démarche (méthodologie d'étude) suivante : Proposée par (Clastres, 2004). Représenté dans le schéma (I.1) suivant :

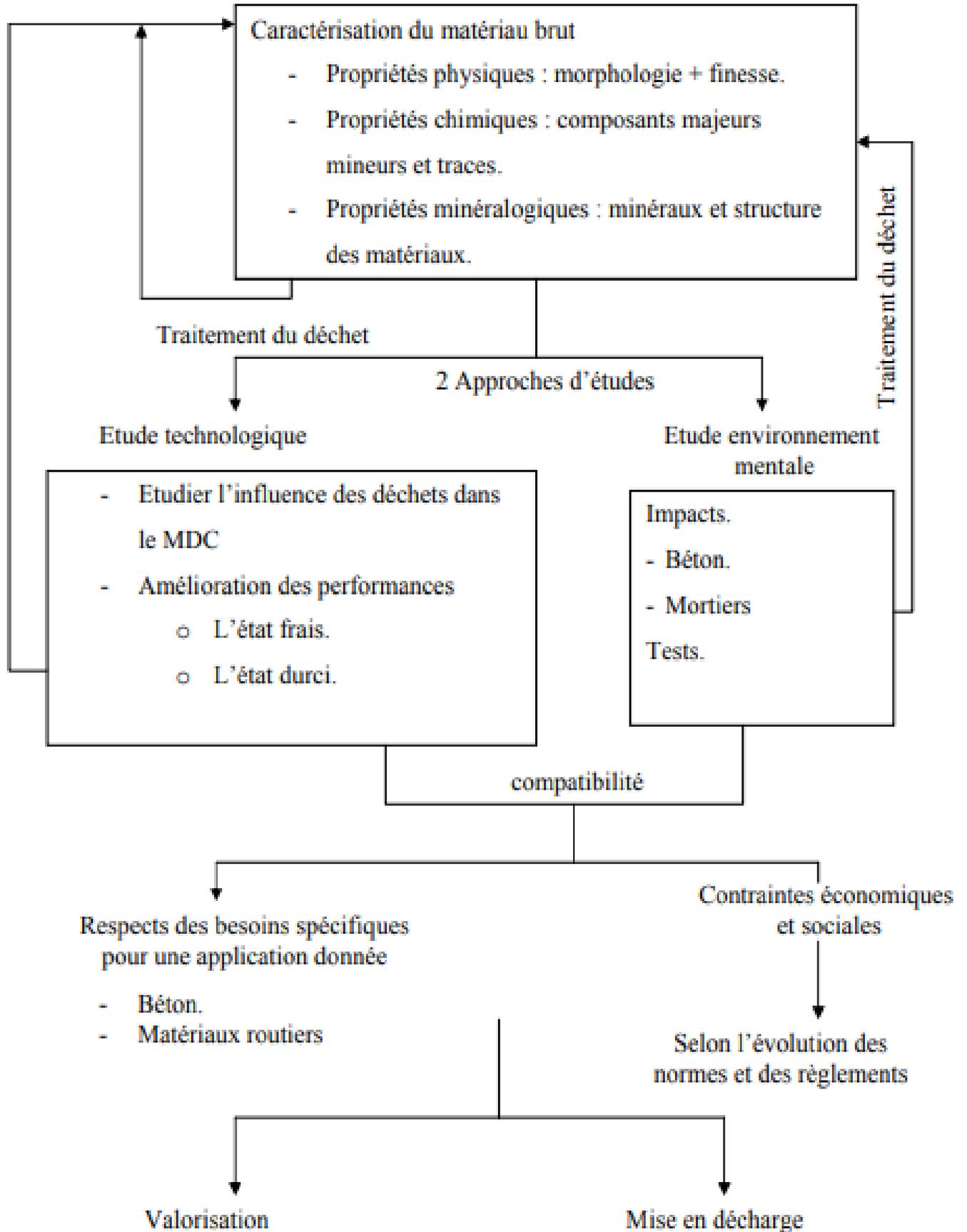


Figure I.3 : Méthodologie d'étude [21]

I.2.5. Valorisation des déchets industriels dans le ciment [21]

Face aux nuisances causées par l'industrie sur l'environnement, l'inquiétude ne cesse de grandir; et notre domaine est appelé à jouer un rôle important dans la protection de la nature et l'environnement par l'utilisation des déchets solides dans la fabrication des matériaux de construction (liants et bétons) et dans la réalisation des structures (remblais et les assises de chaussées, ...) afin de limiter l'exploitation excessive des ressources naturelles et de diminuer la pollution atmosphérique (en remplacement du ciment portland par les ajouts). Il faut signaler ici que notre pays, depuis la première conférence mondiale sur l'environnement organisée à Stockholm en 1972 a pris progressivement conscience de la nécessité à intégrer la dimension environnementale dans la démarche de planification du développement et d'utilisation durable des ressources naturelles du pays [21].

Les déchets industriels ont trouvé leurs places comme additifs aux matériaux cimentières dans la fabrication des bétons et des mortiers de ciment. Parmi ces déchets, le fumé de silice, le laitier granulé de haut fourneau, les cendres volantes ...etc. Ces déchets peuvent être incorporés dans le béton comme ajout minéral ou granulats fins (sable), afin d'améliorer certaines propriétés à l'état frais (telles que la fluidité et la prise) ou à l'état durci (telles que la résistance mécanique et la durabilité du béton) [22].

PARTIE 3 : GENERALITES SUR LES CIMENTS

I.3.1. Définition des ciments

Le ciment est un liant hydraulique obtenu par cuisson (à 1450°C) et broyage d'un mélange de calcaire et d'argile [23].

Est une matière pulvérulente, formant avec l'eau ou avec une solution saline une pâte plastique liante, capable d'agglomérer, en durcissant, des substances variées. Il désigne également, dans un sens plus large, tout matériau interposé entre deux corps durs pour les lier [24].

I.3.2. Constituants des ciments

Les ciments courants ont pour constituant principal le clinker, auquel il peut être ajouté d'autres matériaux (calcaire, laitier de haut fourneau, les cendres volantes, etc.) dont le but est de modifier certaines de leurs propriétés et de proposer une gamme de produits capables de résoudre les différents problèmes qui se posent lors de la réalisation de certains ouvrages, soit en raison de conditions environnementales, soit pour des raisons de performances mécaniques. On distingue des constituants principaux, secondaire et additifs [25].

I.3.2.1. Constituants principaux

I.3.2.1.1. Clinker portland (K)

Le clinker portland, composant principal qui confère au ciment ces propriétés hydrauliques. C'est le produit de la cuisson d'un mélange de matériaux naturels (essentiellement calcaires, marnes ou argiles, plus rarement sables, bauxite, minerai de fer...) complété éventuellement de produits de substitution (sables industriels, terres polluées, mâchefers, déchets alumineux ou de la sidérurgie...) [26].

La composition des clinkers gris est représentée par quatre grandes phases cristallines caractéristiques de la chimie du ciment. Elles sont en moyenne les suivantes :

- **Ca₃SiO₅ silicate tricalcique** (SiO₂ – 3 CaO) : 50 à 65 % (alite) ;
- **Ca₂SiO₄ silicate bicalcique** (SiO₂ – 2 CaO) : 15 à 20 % (bélite) ;
- **Ca₃Al₂O₆ aluminate tricalcique** (Al₂O₃ – 3 CaO) : 5 à 15 % (alumine) ;
- **Ca₄Al₂Fe₂O₁₀ ferro-aluminate tétracalcique** (Al₂O₃ – Fe₂O₃ – 4 CaO) : 5 à 10 % (ferrite). [27]

En dehors de ces quatre principales phases, le clinker comporte également :

- **De la chaux libre** : dont le pourcentage ne doit pas excéder 2% dans le clinker pour ne pas provoquer une expansion en présence d'eau ;

- **De l'oxyde de magnésium MgO** : encore appelé périclase, qui, non combiné (qui n'a pas la forme suivante : MgCO_3 , MgCl_2 , Mg(OH)_2), peut être à l'origine d'une expansion par réaction avec l'eau [28].

I.3.2.1.2. Laitier granulé de haut fourneau (S)

Le laitier granulé des hauts fourneaux est un mélange de plusieurs composants, mais il s'agit essentiellement d'une combinaison de CaO et de silice non cristalline hautement réactive [29]

Le laitier, sous-produit de la fabrication de la fonte brusquement refroidi par aspersion d'eau, est un matériau hydraulique lorsqu'il est activé. Il se présente sous forme de nodules dont la composition chimique comporte de l'oxyde de calcium dans des proportions de l'ordre de 40 à 50%, de la silice entre 25 et 35%, de l'alumine entre 12 et 30% ainsi que de la magnésie et d'autres oxydes (Fe_2O_3 , P_2O_5 , MnO , TiO_2) en très faible quantités. Tous ses éléments sont pratiquement les mêmes que ceux de clinker. Le laitier retient moins bien l'eau de gâchage que le ciment portland et craint donc davantage la dessiccation. Par contre, il résiste mieux à l'action destructrice des sulfates, à la dissolution de la chaux par les eaux pures ainsi que par celles contenant du gaz carbonique. [30]

I.3.2.1.3. Cendres volantes (V et W)

La cendre volante sont des produits pulvérulents de grande finesse, proviennent du dépoussiérage des gaz de chaudière et centrales thermiques.

Les composants de la cendre volante varient considérablement. Mais toutes les cendres volantes contiennent des quantités substantielles de silicium (sous forme de dioxyde de silicium (SiO_2), et des formes (amorphe et cristalline) de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) ainsi parfois que du calcium (sous forme d'oxyde de calcium (CaO) provenant des strates carbonifères où le charbon s'est lentement formé. Et peuvent être :

- **Cendres siliceuses** : est constituée principalement de particules sphériques vitrifiées ayant des propriétés pouzzolaniques. Elle se présente sous forme d'une poudre fine, allant du gris au noir suivant les teneurs en imbrûlés et en oxyde de fer (plus foncé que le ciment). Douce au toucher, elle est composée essentiellement de silice réactive (teneur supérieure à 25 % en masse) et d'alumine. Le restant contient de l'oxyde de fer et d'autres oxydes. La proportion de chaux réactive doit être inférieure à 5 % en masse.
- **Cendres volantes calciques** : est une poudre fine ayant des propriétés hydrauliques et pouzzolaniques. Composée essentiellement de chaux réactive (supérieure à 5 % en masse), de silice réactive et d'alumine. Le restant contient de l'oxyde de fer et d'autres oxydes.

La quantité de la chaux (CaO) dans ce type de cendres est élevée, c'est pourquoi elles sont susceptibles de faire prise sans liant, seulement au contact de l'eau (d'où leur nom : cendres hydrauliques) et dégagent de la chaleur en s'hydratant [31].

I.3.2.1.4. Pouzzolanes naturelles (Z)

Les pouzzolanes naturelles sont en général des matériaux d'origine volcanique ou bien des roches sédimentaires ayant une composition chimique et minéralogique appropriée. La pouzzolane appartient à la famille des roches éruptives. Les roches éruptives proviennent de la consolidation de magma émanant des profondeurs de l'écorce terrestre. On distingue deux (2) types de roches éruptives : Les roches plutoniques et Les roches volcaniques.

Les roches volcaniques se divisent en deux groupes tels que les laves et les projections ; les pouzzolanes appartiennent à ce dernier groupe [32].

I.3.2.1.5. Schistes calcinés (T)

Les schistes acquièrent des propriétés hydrauliques et pouzzolaniques lorsqu'ils sont activés thermiquement. C'est en particulier le cas des schistes houillers brûlés dans les chaudières. Ils ont des propriétés hydrauliques et pouzzolaniques.

I.3.2.1.6. Calcaires (L)

Les calcaires sont des produits obtenus par broyage fin de roches naturelles présentant une teneur en carbonate de calcium - CaCO_3 - supérieure à 75 %. Les calcaires L et LL ont une teneur en carbone organique (TOC maximale) respectivement de 0,5 % et 0,2 % en masse [33].

I.3.2.1.7. Fumée de silice (D)

Les fumées de silice sont des particules très fines (environ $1\mu\text{m}$) qui présentent une très forte teneur en silice amorphe. Elles proviennent de la réduction de quartz de grande pureté par du charbon dans des fours à arc électrique utilisés pour la production de silicium et d'alliages de Ferro silicium. Ce sont des particules environ 100 fois plus petites que les grains de ciment [33].

I.3.2.1.8. Sulfate de calcium (gypse)

Il est ajouté aux autres constituants du ciment pour réguler la prise (de 3 à 5% du poids du ciment). C'est en général du gypse (sulfate de calcium hydraté $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$), de l'anhydrite (sulfate de calcium anhydre CaSO_3) ou de l'hémi hydrate ($\text{CaSO}_3, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$).

I.3.2.2. Constituants secondaires

Les constituants secondaires sont des matériaux minéraux naturels ou des matériaux dérivés du processus de fabrication du clinker ou des constituants définis comme constituants principaux (sauf s'ils sont déjà inclus en tant que constituants principaux du ciment). Ils ne peuvent excéder 5 % du poids total du ciment [33].

I.3.2.3. Additifs

Les additifs sont des constituants qui ne figurent pas dans ceux énumérés ci-dessus et qui sont ajoutés pour améliorer la fabrication ou les propriétés du ciment. La quantité totale des additifs doit être inférieure ou égale à 1 % de la masse de ciment. La proportion des additifs organiques, sous forme d'extrait sec, doit être inférieure ou égale à 0,5 % de la masse de ciment. L'additif le plus courant est l'agent de mouture qui permet d'augmenter le débit des broyeurs [33].

I.3.2.4. Adjuvants

Un adjuvant est un produit dont l'incorporation à faible dose (inférieure à 5 % de la masse de ciment) aux bétons, mortiers ou coulis lors du malaxage ou avant la mise en œuvre, provoque des modifications des propriétés du mélange, à l'état frais ou durci. Les adjuvants font l'objet de la norme NF EN 934, Partie 2 "Adjuvants pour béton, mortier et coulis. Définition - exigences - conformité - marquage et étiquetage." L'emploi d'un adjuvant ne doit pas altérer les caractéristiques mécaniques, physiques ou chimiques du béton, du mortier ou du coulis, ni les armatures. Chaque adjuvant est défini par une fonction principale, caractérisée par la ou les modifications majeures qu'il apporte aux propriétés des bétons, des mortiers ou des coulis, à l'état frais ou durci. L'efficacité de la fonction principale de chaque adjuvant peut varier en fonction de son dosage et des autres composants [33].

I.3.3. Principe de fabrication de ciments [34]

I.3.3.1. La carrière

Le calcaire cimentier est abattu à l'explosif et acheminé par dumper vers le hall de concassage.

(Figure I.4)

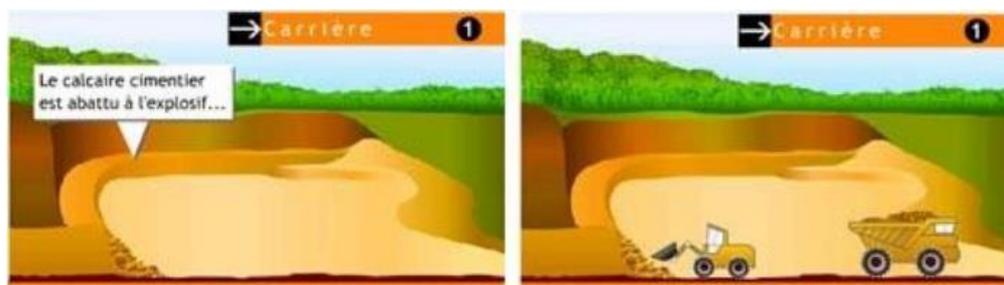


Figure I.4 : Abattage et transport du calcaire

I.3.3.2. Le concassage

Les matériaux sont réduits par le concasseur à une taille maximum de 80 mm La roche est ensuite échantillonnée en continu pour déterminer la quantité des différents ajouts nécessaires (oxyde de fer, alumine, silice) et arriver ainsi à la composition chimique idéale. Le mélange est ensuite stocké dans un hall de pré homogénéisation où la matière est disposée en couches horizontales superposées puis reprise verticalement. (Figure I.5).

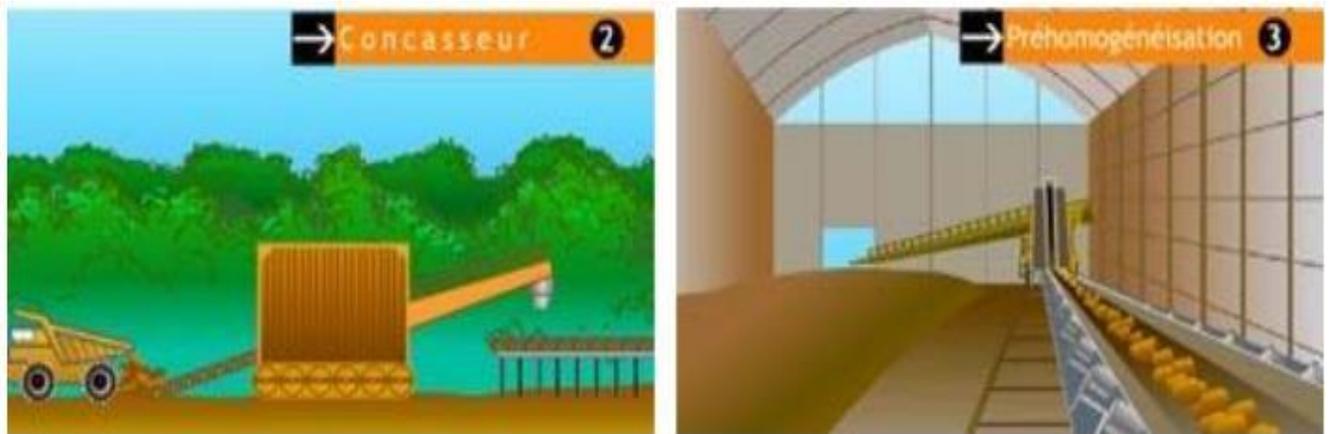


Figure I.5 : Concassage et pré-homogénéisation

I.3.3.3. Le broyage et le séchage

Les matières premières sont ensuite séchées et broyées très finement. On obtient la farine. Celle-ci sera plus tard introduite dans le four sous forme pulvérulente ou préalablement transformée en granules.

I.3.3.4. Le préchauffage et la cuisson

Avant introduction dans le four, la farine est chauffée à environ 800 °C dans un préchauffeur à grille ou à cyclones. La cuisson se fait dans un four rotatif où la température de la flamme avoisine 1450°C. A la sortie du four, la matière appelée clinker passe dans un refroidisseur. (Figure I.6)

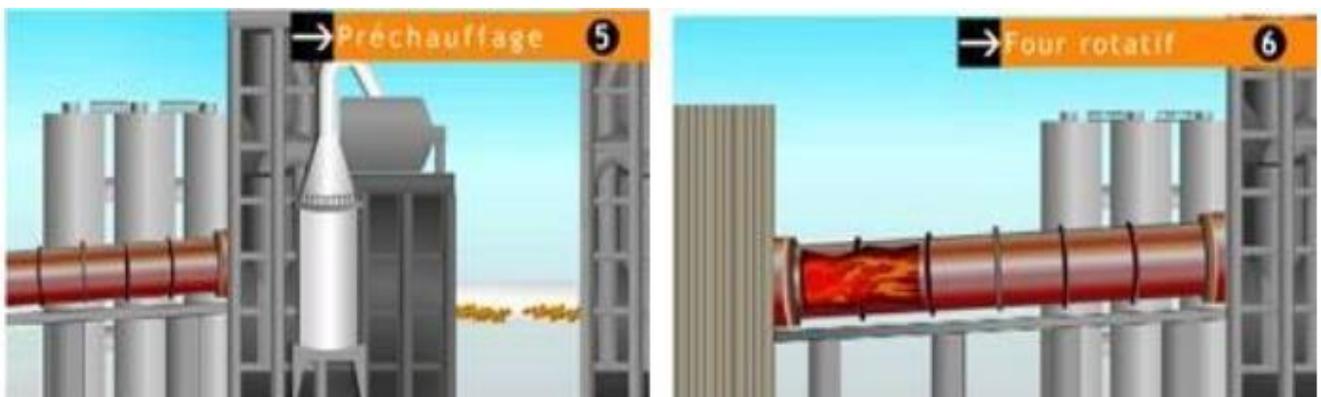


Figure I.6 : Préchauffage et cuisson de la farine

I.3.3.5. Le stockage du clinker, Le broyage du ciment

Le clinker refroidi est ensuite stocké sous un hall couvert ou dans des silos. Le clinker est broyé très finement dans un broyeur à boulets avec d'autres ajouts : cendres de centrales thermiques, laitier de haut-fourneau, gypse, dont les pourcentages déterminent les différents de qualités de ciment.

(Figure I.7)

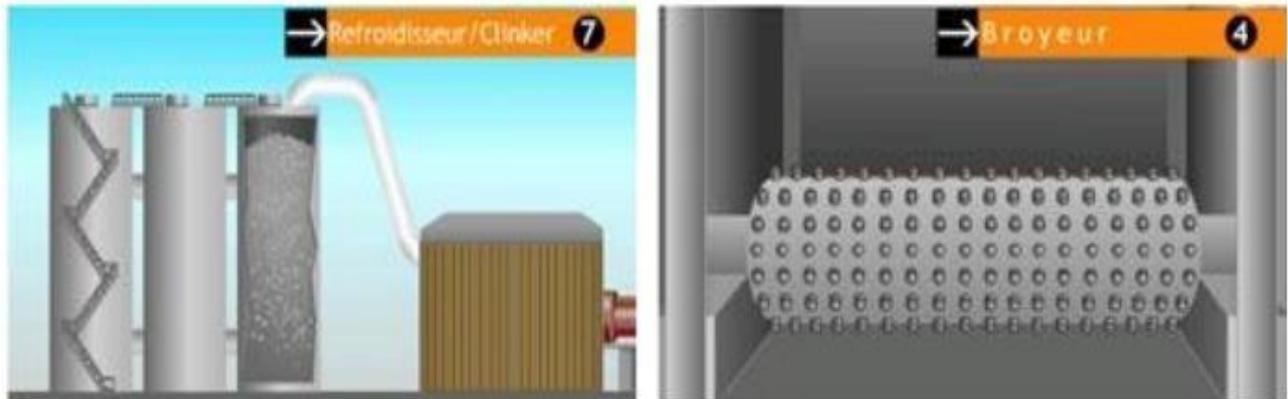


Figure I.7 : Stockage broyage du clinker

I.3.3.6. Le stockage et les expéditions

La large gamme de produits obtenus est stockée dans des silos avant d'être expédiée en vrac (par route, par voie fluviale) pour 70% de la production ou en sacs pour les 30% restants.

I.3.3.7. La salle de contrôle et le contrôle qualité

Les pilotes de la salle de contrôle conduisent l'usine depuis leurs écrans où s'affichent toutes les informations. A chacune des étapes de la transformation de la matière, des échantillons sont automatiquement prélevés et analysés de façon très rigoureuse [34].

I.3.4. Types de ciments courants

La norme NF EN 197-1 définit 27 ciments courants regroupés en cinq types selon leur composition [35]

- CEM I : Ciment Portland
- CEM IV : Ciment pouzzolanique
- CEM II : Ciment Portland composé
- CEM V : Ciment composé
- CEM III : Ciment de haut-fourneau.

Ces différents types sont classifié dans le tableau suivant :

Tableau I.2 : Liste des différents types de ciments courants normalisés par la norme NF P 15-301

Designation	Types de ciment	Clinker %	Ajouts et Teneurs en %	Matière 2 nd
CEM I	Ciment Portland	95 à 100 %	/	0 à 5%
CEM II /A	Ciment Portland	80 à 94 %	L'un des Ajouts 6 à 20 %	
CEM II /B	Composé	65 à 79 %	21 à 35 %	
CEM III/A	Ciment de hautfourneau	35 à 64 %	35 à 65 %	
CEM III/B		20 à 34 %	Laitier 66 à 80 %	
CEM III/C		5 à 19 %	81 à 95 %	
CEM IV/A	Ciment pouzzolanique	65 à 90 %	Pouzzolane, cendre/fumée silice 10 à 35 %	
CEM IV/B		45 à 64 %	36 à 55 %	
CEM V/ A	Ciment au laitier et aux cendres	40 à 64 %	Laitier 18 à 30 %	
CEM V/ B		20 à 39 %	et cendre 31 à 50 %	

I.3.5. Hydratation de ciment portland

Les ciments Portland Ordinaire sont composés majoritairement de phases silicates et de phases aluminates. C'est l'hydratation des phases silicates, au travers de la précipitation des C-S-H, qui est responsable de la prise et du durcissement des pâtes de ciment. L'hydratation du ciment Portland Ordinaire suit l'hydratation de ses phases silicates et plus particulièrement de l'alite.

Dans la chimie du ciment, le terme hydratation regroupe la totalité des changements qui se produisent quand un ciment anhydre ou un de ses composants se trouve en contact avec l'eau. Ces réactions sont généralement plus complexes qu'une simple conversion en hydrates. La prise du ciment est le processus d'évolution du système vers un mélange consistant et le développement de propriétés mécaniques remarquables. Du fait de la complexité du système à étudier, les travaux sur la chimie de l'hydratation du ciment Portland se sont focalisés sur les phases les plus importantes [36].

I.3.6. Les principaux hydrates [37]

Les hydrates comprennent : Les silicates de calcium hydratés (C-S-H), Les aluminates hydratés, La chaux hydratée (portlandite), De l'eau adsorbée sur certains cristaux, Des impuretés.

- **Le C-S-H** : occupent entre 50% et 60% du volume solide d'une pâte de ciment complètement hydratée, Le C-S-H est un gel solide qui a les propriétés d'un corps solide, Il a une structure en feuillet formée de cristaux très petits et mal cristallisés. La surface spécifique des C-S-H est très élevée (100 à 700 m²/g).

- **La chaux hydratée (CH ou portlandite)** : Elle occupe de 20 à 25% du volume des solides de la pâte de ciment complètement hydratée. Elle a une morphologie hexagonale prismatique (la morphologie est très variable en fonction des paramètres de composition du béton. Elle est produite à la suite de l'hydratation du C_3S et C_2S et Dans la pâte de ciment hydraté elle devient instable (lixiviation) lorsque le pH devient inférieur à environ 12,5.
- **Les aluminates hydratés** : Ils occupent de 15 à 20 % du volume solide de la pâte de ciment hydraté. On les retrouve généralement sous deux formes Ettringite (trisulfoaluminates) ou Monosulfoaluminates (plaquettes hexagonales).

I.3.7. Mécanismes de l'hydratation [38]

Pour une hydratation totale, le ciment a besoin d'une quantité d'eau équivalente à 38% de son poids. Si on ajoute davantage, les couches d'eau entre les grains de ciment deviennent suffisamment épaisses pour que, même si le ciment est totalement hydraté, les produits de réaction ne puissent plus remplir entièrement les espaces entre les grains. L'excès d'eau par rapport à la stœchiométrie altère les propriétés mécaniques du matériau final. Du fait de la forte proportion du silicate tricalcique C_3S dans le ciment, l'hydratation de ce dernier se résume pour l'essentiel à l'étude du processus d'hydratation du C_3S , du moins sur le long terme. Différents mécanismes ont été proposés pour rendre compte du phénomène de l'hydratation du ciment. Cependant, le mécanisme le plus pertinent et toujours confirmé par les constatations expérimentales est celui décrit par Le Chatelier 1904.

C'est un mécanisme de dissolution-précipitation : lorsqu'on ajoute de l'eau au ciment, les réactifs anhydres vont progressivement passer en solution. Or, ils sont plus solubles que les produits d'hydratation finaux. Ils vont donc sursaturer la solution et causer la précipitation d'hydrates. Ceci va diminuer la concentration des espèces en solution et donc permettre de nouveau un passage en solution des constituants anhydres. Le phénomène se poursuivant ainsi jusqu'à l'hydratation totale. Lorsqu'on mélange du ciment avec de l'eau, la pâte fraîche de ciment ainsi formée se présente comme un système dispersé constitué d'un réseau de particules dans une phase aqueuse et les principaux mécanismes d'actions de l'eau sur la pâte de ciment sont les suivants :

- **L'adsorption** : fixation physique ou chimique en surface des molécules d'eau.
- **L'hydrolyse** : transformation du solide et décomposition de l'eau.
- **Dissolution/Solvatation** : rupture des liaisons ioniques dans le cristal et dispersion des ions dans le liquide qui sont rapidement hydratés.

- **Cristallisation** : elle a lieu en deux parties, la germination (ou nucléation) qui consiste à former des assemblages (germes) aléatoirement, puis la croissance des germes qui s'effectue par accumulation d'atomes ou de molécules en couches successives au niveau de l'interface liquide/solide [38]

L'hydratation du ciment Portland implique, nous venons de le voir, la réaction des quatre phases minérales qui le composent. Comme le ciment est composé principalement de C_3S , c'est l'hydratation du C_3S qui contrôle la cinétique globale de l'hydratation. Il existe cependant une synergie entre les différentes réactions.

D'après Alexa Bresson, 2006, la courbe caractéristique de calorimétrie isotherme d'un ciment qui peut être découpée en quatre périodes est sur la figure (I.8) suivante :

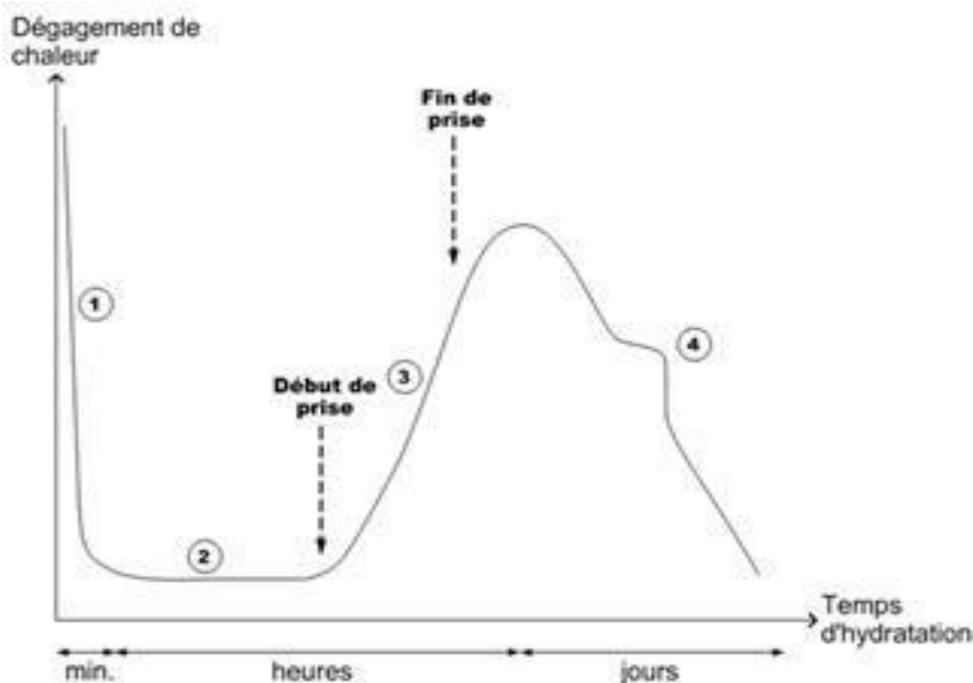


Figure I.8 : la courbe caractéristique de calorimétrie isotherme d'un ciment

Cette courbe caractéristique est découpée en quatre périodes [39] :

Période 1 : réactions initiales

Cette période débute dès le contact entre l'eau et le ciment et dure quelques minutes. Le C_3S et le C_3A des grains de ciment réagissent immédiatement avec l'eau, formant de l'ettringite et des C-S-H (métastables) : les ions entrent en solution.

Période 2 : période dormante

Le dégagement de chaleur est faible. Aucune évolution de la pâte ne semble se produire. Les réactions chimiques ont pourtant commencé : des ions passent en solution dans l'eau durant cette phase

(ions calcium, silicates, hydroxydes et sulfates). Quand l'eau de gâchage est saturée en ions, le début de la prise se produit. Le pH de la solution augmente, ce qui ralentit la dissolution des constituants.

Période 3 : période d'accélération

Cette période débute lorsque la concentration en ions Ca^{2+} et OH^- de la solution devient critique, la conductivité électrique de la solution étant alors à son maximum. Cette sursaturation induit la précipitation de la portlandite. Il s'ensuit alors les mécanismes de dissolution, de nucléation et de précipitation des différentes phases, permettant la formation des hydrates (ettringite, portlandite, C-S-H). Cette activité chimique dégage beaucoup de chaleur. Les hydrates formés commencent à s'enchevêtrer et créent donc un solide.

Période 4 : période de ralentissement (Figure I.9)

Les grains anhydres se trouvent recouverts d'une couche d'hydrates qui s'épaissit de plus en plus. Pour que l'hydratation se poursuive, il faut que l'eau diffuse à travers les pores de gel. La chaleur dégagée diminue. Si le réseau poreux est fermé, une partie du ciment n'est jamais atteinte et donc ne sera jamais hydratée. C'est pendant cette période que l'ettringite de type AFt se dissout afin de se transformer en type AFm. Les mécanismes complexes à l'origine de la création des différents produits de l'hydratation que sont les silicates et les aluminates sont l'adsorption, l'hydrolyse, la dissolution, la solvataion et la cristallisation.

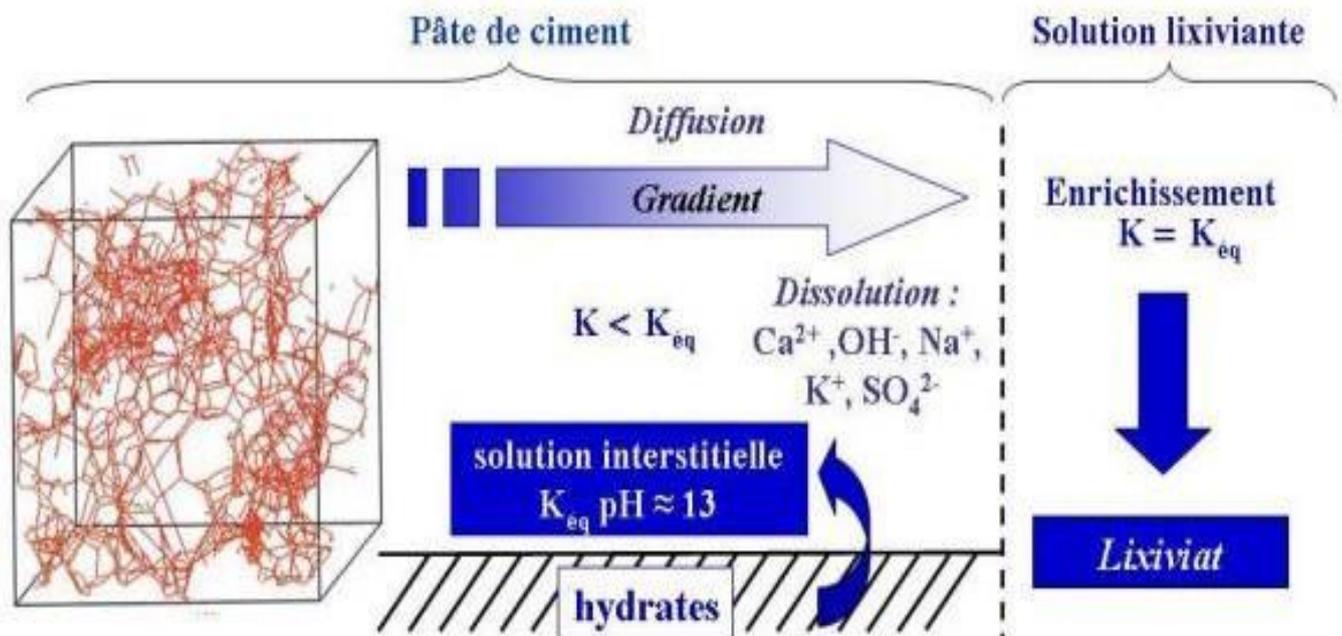


Figure I.9 : Schéma du processus de lixiviation d'une pâte de ciment

I.3.7.1. Hydratation des silicates

L'hydratation des silicates de calcium se fait selon trois réactions chimiques principales s'amorçant successivement puis devenant simultanées.

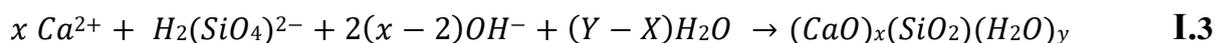
- **Dissolution du silicate tricalcique (C₃S)**

La dissolution intervient dès le gâchage du ciment ce qui rend le milieu très fortement basique. Les espèces majoritaires sont alors les ions calcium, les hydroxyles et les ions silicates ($H_2SiO_4^{2-}$) formés selon la réaction exothermique suivante :



- **Croissance rapide du gel de C-S-H**

Après quelques minutes d'hydratation et pendant quelques heures, les silicates, les ions calcium et hydroxyles vont donner lieu à la nucléation d'une phase de silicates de calcium hydratés appelée C-S-H, dont le rapport molaire CaO/SiO_2 est inférieur à 3. Cette précipitation complexe peut être résumée par l'équation :



Le produit de cette réaction a fait l'objet de nombreuses études et notamment par diffraction des rayons X. Il a été démontré qu'il s'agit d'un gel, pas tout à fait amorphe, comportant une structure cristalline imparfaite. L'ordre à courtes distances ($< 100 \text{ \AA}$) existant au sein des phases C-S-H leur confère la propriété de nanostructures. C'est ce gel complexe qui est à l'origine des propriétés de cohésion du ciment.

- **Précipitation de la portlandite**

Quelques heures après le début de l'hydratation, la concentration des ions calcium en solution et le pH deviennent très élevés (entre 12,4 et 13,5). Dans ces conditions l'hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$ ou « portlandite ») précipite selon la réaction :



L'enchevêtrement du gel C-S-H donne sa solidité au ciment. Les C-S-H se développent à la surface des grains de ciment non hydratés et comblent progressivement les interstices capillaires entre les grains. Au bout de quelques heures, la couche d'hydrates qui enrobe les grains de ciment devient assez épaisse pour ralentir la diffusion des ions et de l'eau vers les composants anhydres du système. L'hydratation ralentit de plus en plus, mais peut se poursuivre pendant des mois voire des années.

I.3.7.2. Hydratation des aluminates [40]

L'aluminate tricalcique est le composé du ciment le plus réactif avec l'eau. C'est parce que l'hydratation des aluminates est très rapide que les cimentiers ajoutent du gypse au clinker pour contrôler ces réactions. Les réactions avec les aluminates s'effectuent en plusieurs étapes :

✓ **Étape 1 : Formation d'ettringite (phase AFt)**

Les aluminates réagissent avec le sulfate du gypse pour former de l'ettringite TSA (trisulfoaluminate de calcium hydraté) : $((CaO)_6 (Al_2O_3) (SO_3)_3, 32H_2O)$. Cette réaction est fortement exothermique. Une couche d'hydrates vient entourer les aluminates qui forment alors une couche protectrice autour du grain.

✓ **Étape 2 : Transformation de l'ettringite en monosulfate de calcium hydraté**

Lorsque le gypse est épuisé, la concentration en sulfates de la solution baisse. L'ettringite devient alors instable et se dissout pour former du monosulfate de calcium hydraté (appelé AFm) : $((CaO)_3(Al_2O_3) (CaSO_4), 12H_2O)$. Les réactions chimiques s'intensifient.

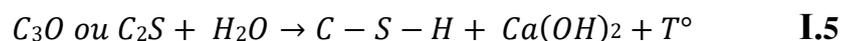
✓ **Étape 3 : Hydratation des aluminates résiduels**

Au bout de quelques semaines, en général, l'ettringite se transforme totalement en monosulfoaluminate. Au-delà d'un mois, les réactions se poursuivent lentement avec l'aluminate (C_3A) et l'aluminoferrite (C_4AF) pour former de l'aluminoferrite de calcium hydraté. Même si les séquences réactionnelles sont proches du C_3A , l'aluminoferrite tétracalcique (C_4AF) est nettement plus lent à réagir et n'apparaît de manière significative qu'une fois que le gypse est totalement épuisé.

I.3.8. Structure de la pâte de ciment durcie

La pâte de ciment hydraté est le résultat de la réaction chimique entre l'eau et le ciment (la réaction d'hydratation). C'est un processus chimique complexe où les principaux composés du ciment C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF réagissent pour former de nouveaux composés insolubles qui durcissent avec le temps. C'est surtout l'hydratation du C_3S et du C_2S qui participent le plus au développement de la résistance en produisant des C-S-H.

- Très sommairement la réaction d'hydratation du C_3S et du C_2S est la suivante :



- Les hydrates les plus importants sont les C-S-H, un composé nonstoichiométrique. Il s'agit d'un gel qui influence la plupart des propriétés de la pâte

- La réaction du C_3A avec l'eau est très violente (beaucoup de chaleur) et elle doit être contrôlée par les sulfates (gypse : CSH_2 ou anhydrite : CS), La réaction du C_3A forme des sulfoaluminates dont la forme la plus connue est l'ettringite ($3CaO.Al_2O_3.CaSO_4.31H_2O$).
- La réaction du C_4AF dégage peu de chaleur et participe peu au développement de la résistance.
- La pâte de ciment hydraté est formée par : Les hydrates ($C - S - H, Ca(OH)_2$, sulfoaluminates), des grains de ciment non-hydraté, des espaces capillaires et des bulles d'air.

La **figure I.10** (Tiré de pigeon 1981 composition et hydratation du ciment portland, séminaire progrès dans le domaine du béton, Québec, septembre 1981, p. 36-72). Montre une représentation schématique d'une pâte de ciment partiellement hydratée. On y retrouve : Des grains de ciment (10 à 80 μm au départ) partiellement hydratés et recouverts d'une couche d'hydrates, Des capillaires remplis ou partiellement remplis d'eau, Des hydrates (surtout des C-S-H et de la chaux qui remplissent graduellement les espaces entre les grains de ciment, et Les pores de gel ne sont pas représentés et les bulles d'air sont trop grandes pour apparaître sur cette figure I.10 [37].

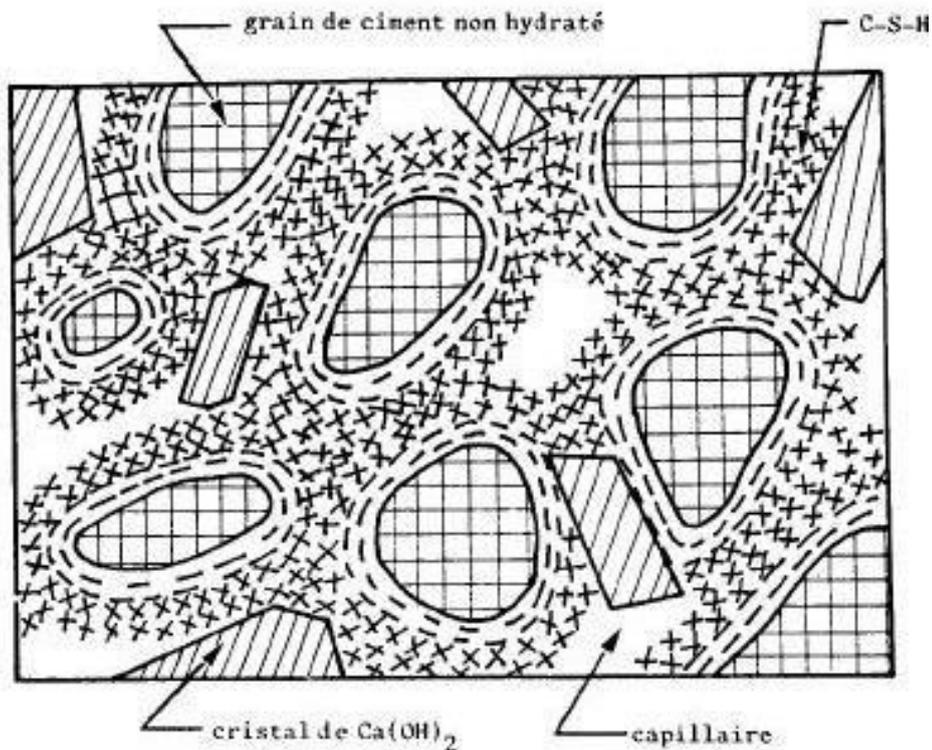


Figure I.10 : Représentation schématique de la pâte de ciment hydraté

I.3.9. Lixiviation des matériaux cimentaires [37]

Les matériaux cimentaires sont des matériaux très alcalins ($pH \approx 13$) et sont faciles à être attaqués par l'eau pure et les solutions agressives. Il est connu que, tous les composés hydratés de ciment sont stables seulement qu'avec la solution interstitielle chargée par des concentrations très élevées en ions

Ca^{2+} et OH^- . La mise en contact d'un matériau cimentaire avec une solution faiblement ou fortement chargée en minéraux entraîne une dissolution progressive des phases de ciment hydraté perturbant l'équilibre de la matrice cimentaire et causant une dégradation rigoureuse du matériau, ce phénomène est appelé la lixiviation chimique. Cette dernière implique une détérioration de nombreuses propriétés physiques et mécaniques des matériaux cimentaires telles que : la porosité, le module d'élasticité, la résistance à la compression et le fluage, et cela est lié aux phénomènes suivants :

- **Transport de matière par diffusion** : dû au gradient de concentration entre la solution interstitielle du matériau cimentaire et la solution agressive ;
- **Réaction chimique de dissolution-précipitation** provoquées par les modifications de conditions locales (la variation de concentrations résultant par la diffusion).

PARTIE 4 : GENERALITES SUR LE GRAPHENE

I.4.1. C'est quoi le carbone :

Le carbone est l'élément chimique non métallique de symbole C et de numéro atomique 6. Il est présent dans de nombreux composés naturels : gaz carbonique de l'atmosphère, roches calcaires, combustibles (gaz, pétrole, charbons minéraux). C'est de plus un constituant fondamental de la matière vivante. Par la photosynthèse, les plantes convertissent le gaz carbonique de l'air en hydrates de carbone, lesquels sont dégradés en gaz carbonique par les êtres vivants. Cette chaîne fermée constitue le cycle du carbone.

Le carbone est le quatorzième des éléments de la surface de la Terre classés par ordre d'abondance décroissante. Il constitue environ 0,9 p. 100 en masse de la lithosphère et de l'hydrosphère réunies. Certains échantillons, graphite et diamant, existent à l'état naturel sous forme cristallisée et dans un très grand état de pureté.

La grande majorité des composés du carbone relèvent de la chimie organique ; seuls seront examinés dans cet article des composés minéraux : oxydes et leurs dérivés, carbures métalliques et composés d'insertion, composés azotés [41].

Le carbone est un élément indispensable à la vie et en chimie organique, le carbone forme plus de composés que tous les autres éléments chimiques réunis [42].

I.4.2. Les formes allotropiques du carbone

Les formes allotropiques du carbone présentes naturellement à l'état solide sur terre sont le carbone amorphe et trois formes cristallisées. D'autres ont d'abord été synthétisées.

I.4.2.1. Les formes naturelles

- **Carbone amorphe** : Le carbone amorphe est une forme allotropique du carbone qui est produite lorsque du charbon, du gaz de houille ou du bois est brûlé à haute température sans beaucoup d'apport d'oxygène. Dans ces conditions, la combustion n'est pas complète. C'est une forme cristalline solide et fuligineuse (elle rappelle la suie) de carbone qui est créée. Elle est constituée de cristaux microscopiques d'autres variétés de graphite. C'est une forme souvent qualifiée de carbone presque pur [43].

- **Le graphite** : Le graphite est un des quatre allotropes du carbone, est un minéral de carbone (C) élémentaire, de structure cristalline hexagonale. Sa couleur varie de noire à gris-noir. C'est un minéral tendre, flexible, d'éclat métallique et d'aspect graisseux et luisant [44].

- **Le diamant** : Le diamant est la forme stable du carbone à température et pression élevées alors que le graphite est la forme stable du carbone à température et pression ordinaires. C'est un minéral transparent composé de cristaux de carbone pur. Cette pierre précieuse est connue pour être le minéral le plus dur qui soit [45].

- **La lonsdaléite** : La lonsdaléite est un minéral qui, avec le diamant et le graphite, est l'une des trois formes cristallisées naturelles du carbone.

Il faut savoir que la lonsdaléite est l'allotrope hexagonal du diamant : en effet, le diamant standard possède un système cristallin cubique, tandis que la lonsdaléite possède un réseau hexagonal, la rendant jusqu'à 58% plus dure qu'un diamant normal [46].

I.4.2.2. Les formes synthétiques

De nombreuses structures basées sur le carbone ont également été synthétisées tel que

- **Charbon actif** : Le charbon actif décrit une famille d'adsorbants carbonés à structure cristalline avec une porosité très développée en interne. Une grande variété de produits de charbons actifs présente des caractéristiques différentes, en fonction de la matière de départ (animale ou végétale) et de la technique d'activation utilisée pour leur fabrication [47].

Il est produit à partir de matières carbonées ayant subi un traitement thermique appelé activation.

- **Noir de carbone** : Le noir de carbone appelé « noir de fumée » est une des formes amorphe et élémentaire du carbone, tel qu'il est présent dans les suies, ou sous forme de carbone colloïdal (contrairement au diamant et au graphite qui en sont des formes cristallines). Il n'a pas d'odeur. On nomme actuellement noir de carbone les petites particules de carbone plus pures que celles trouvées dans la suie, C'est la forme de carbone élémentaire la plus commune et utilisée [48].

- **Fibres de carbone** : Les fibres de carbone sont particulièrement fines de l'ordre de 5 à 10 micromètres de diamètre. et sont composées presque exclusivement d'atomes de carbone -- plus quelques pourcents d'atomes d'azote, d'oxygène et d'hydrogène. Elles servent notamment à renforcer certains matériaux composites [49].

- **Nanotubes de carbone** : Sont une forme allotropique du carbone appartenant à la famille des fullerènes. Ils sont composés d'un ou plusieurs feuillets d'atomes de carbone enroulés sur eux-mêmes formant un tube. Le tube peut être fermé ou non à ses extrémités par une demi-sphère. On distingue les nanotubes de carbone simple-feuillet et multi-feuillets [50].

- **Fullerènes** : Les fullerènes font partie de la Famille de composés du carbone possédant au minimum 60 atomes de carbone, formant des sphères carbonées où les atomes de carbone sont disposés en polyèdres semi-réguliers répartis sur la sphère [51].
- **Graphène** : Comme son nom l'indique, le graphène s'obtient à partir du graphite et il s'agit d'un simple feuillet en deux dimensions, composé d'atomes de carbone arrangé selon un motif hexagonal. Avec leur épaisseur d'un seul atome de carbone [52].

I.4.3. Qu'est-ce-que c'est le Graphene ?

Le graphène est un cristal bidimensionnel (monoplan) carbone dont l'empilement constitue le graphite. Il fut isolé en 2004 par Andre Geim, du département de physique de l'université de Manchester. Il peut être produit de deux manières : par extraction mécanique du graphite (graphène exfolié) dont la technique a été mise au point en 2004, ou par chauffage d'un cristal de carbure de silicium, qui permet la libération des atomes de silicium (*graphène épitaxie*) [53].

C'est une monocouche planaire d'atomes de carbone disposés en un réseau tridimensionnel en nid d'abeilles avec une longueur de liaison carbone-carbone (C-C) de 0.142nm.

I.4.3.1. Structure du Graphene

C'est une structure cristalline (**Figure I.11**), dite en nid d'abeille (**Figure I.12**), et qui réalise un pavage hexagonal du plan. Chaque atome de carbone est symbolisé par un disque soit blanc (atome dit de type A), soit noir (atome dit de type B) ; les traits sont des liaisons covalentes entre carbones. Les atomes A et B sont à des positions géométriquement non équivalentes. Le motif est constitué d'un atome de chaque type et, dans une maille élémentaire, le motif apparaît une seule fois.

Vue d'artiste d'une feuille de graphène, basée sur des données de microscopie électronique en transmission. Les vaguelettes statiques ont une hauteur d'environ 1 nanomètre et une taille latérale d'environ 10 nanomètres. (Illustration par Jannik Meyer) [54].

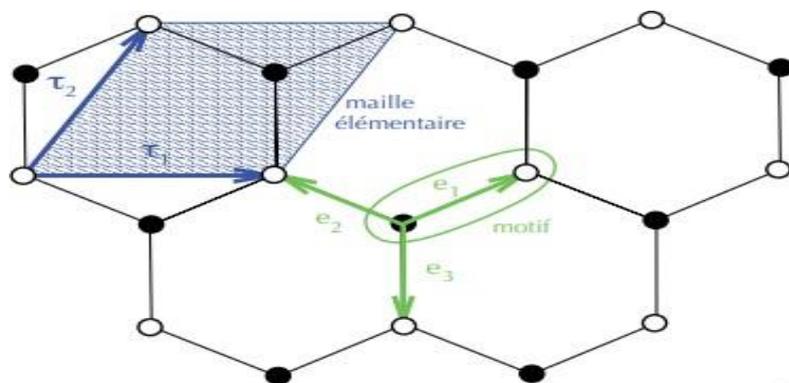


Figure I.11 : Structure cristalline du graphène

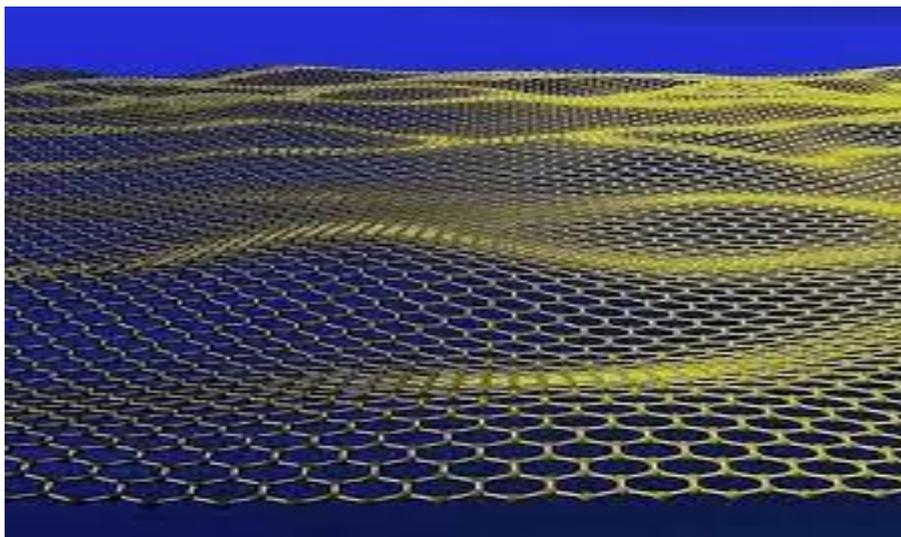


Figure I.12 : Structure du graphène [54]

I.4.4. Qu'est-ce que c'est l'oxyde de Graphene ?

L'oxyde de graphène (OG) est une nanostructure de carbone qui a suscité un grand intérêt en raison de sa grande surface, sa polyvalence chimique mais aussi, OG présente des propriétés optiques, électriques et thermiques intéressantes. La fonctionnalisation chimique de OG est une étape critique pour développer des matériaux multi-fonctionnalisés pour une large gamme d'applications [54].

L'oxydation et l'exfoliation du graphite conduisant à la formation d'oxyde de graphite puis d'oxyde de graphène qui peut être réduit, dans une dernière étape, afin d'obtenir un graphène qui reste souvent défectueux [55].

I.4.4.1. La structure de l'oxyde de Graphene

La structure de l'oxyde de graphène est très variable et sa structure absolue dépend des conditions utilisées pour sa synthèse. En effet, aucune formule moléculaire ne peut être donnée avec précision pour l'oxyde de graphène malgré les différentes avancées de la recherche. Plusieurs structures ont été conçues relativement à la variation de groupements fonctionnels. Cependant pour établir une chimie contrôlée de l'OG, il faut connaître strictement la structure exacte de l'OG. Le développement du modèle de la dynamique structurale de l'OG peut être expliqué par Tour et Dimiev et cela par leurs nombreux résultats (Dimiev et al., 2012). En 1940, un premier modèle explicatif de la structure de l'OG a été présenté par Hofmann et Holst par déduction que la distribution des groupements hydroxyle (-OH) et époxyde (1,2-éther) étaient distribués de manière randomiser sur le plan basal parallèle à l'axe horizontal de l'OG figure (a) (Hofmann et Holst, 1939)

Un autre modèle a été proposé par Ruesse en 1946. Ce modèle introduit des groupements hydroxyles et il suggère que la structure (**Figure I.13**) est composée de carbone sp^3 Figure (b) (Ruess, 1947).

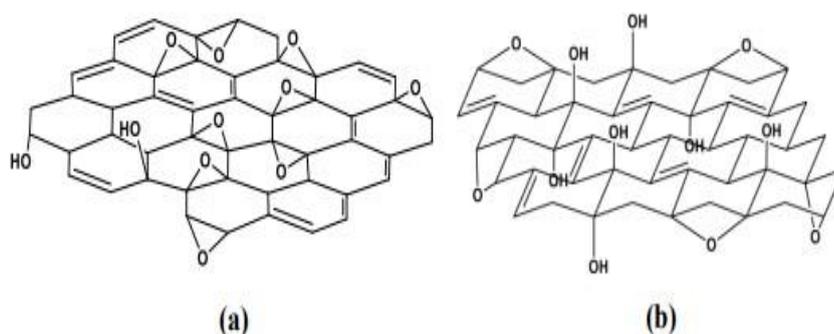


Figure I.13 : Les Modèles structuraux de l'oxyde de graphène proposé par : a) Hofmann et Holst, b) Ruess

En 1969, une autre structure de l'OG a été suggérée par Scholz et Boehm, ou celle-ci sera dépourvue des fonctions époxydes (figure a) (Scholz et Boehm, 1969). Cependant, Nakajima-Matsuo en 1994 proposa le même modèle de celui de Scholz et Boehm, ou il remplaça les fonctions époxydes de la structure de l'OG par des unités carbonyles et hydroxyle avec une distribution intermittente sur la surface sa surface (figure b) (Nakajima, T et al., 1988) (**Figure I.14**).

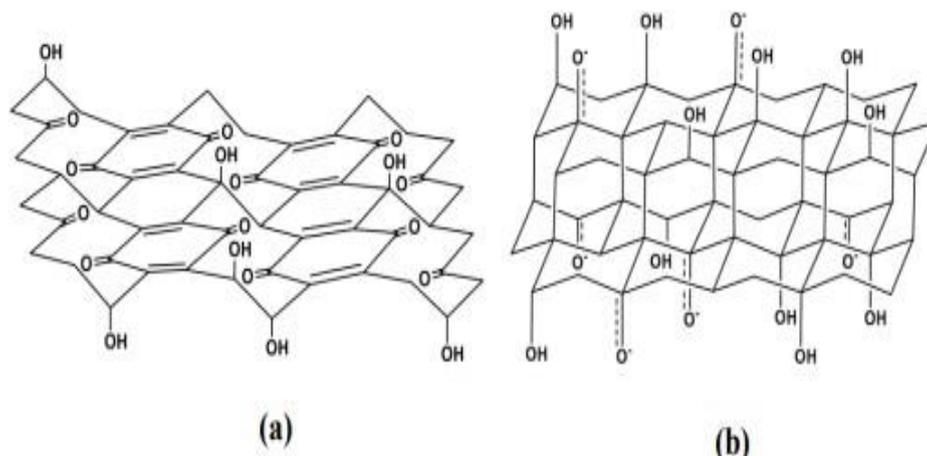


Figure I.14 : Modèles structuraux de l'oxyde de graphène proposé par : a) Scholz et Boehm, b) Nakajima-Matsuo

Lerf et Klinowski, a développé un autre modèle de l'OG qui est le plus répondu contrairement aux modèles développés précédemment, utilisent ainsi une alternative qui considère la nature amorphe et non stœchiométrique de l'OG. Ce dernier a été analysé par résonance magnétique nucléaire (Lerf et al., 1998). Ces deux chercheurs ont démontré aussi la présence des doubles liaisons C=C (figure a). Par la suite, un autre modèle (**Figure I.14**) a été proposé, il est plus perfectionné et représente l'existence de fonctions carboxyliques et cétones, ces dernières ont permis l'explication de la structure de l'OG au niveau des bordures (figure b).

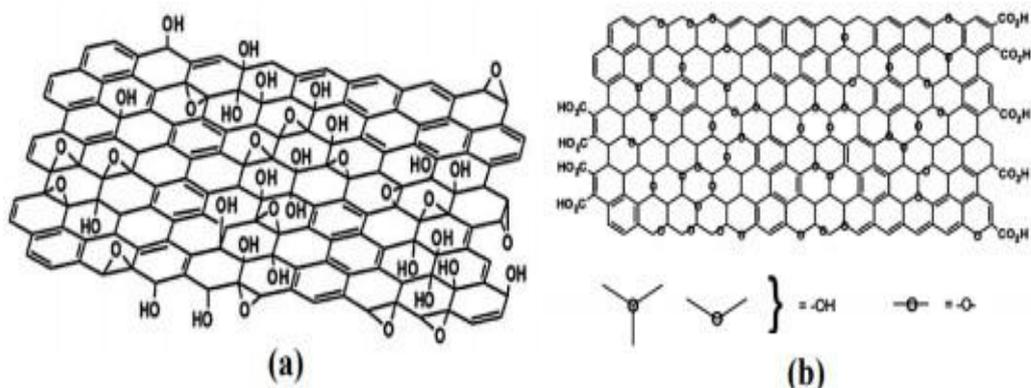


Figure I.15 : Proposition de modèles de la structure de l'OG par Lerf-Klinowski; a) absence de fonctions acides carboxyliques (Dreyer et al., 2010; He, H. et al., 1998), b) présence d'acide carboxylique au niveau des bordures.

La structure de l'OG n'a pas vraiment été définie exactement, cependant ce modèle ne cesse d'évoluer. Récemment un nouveau modèle a été proposé en contenant des groupements lactones en bordure des feuillettes de l'OG ainsi que des fonctions esters (Figure I.15.a) (Gao et al., 2009). C'est en 2006 qu'un autre modèle a été établi par Dékány (Figure I.15.b) qui représente une différence fondamentale des modèles précédents, mais qui ressemble davantage aux modèles de Ruess et Scholz-Boehm.

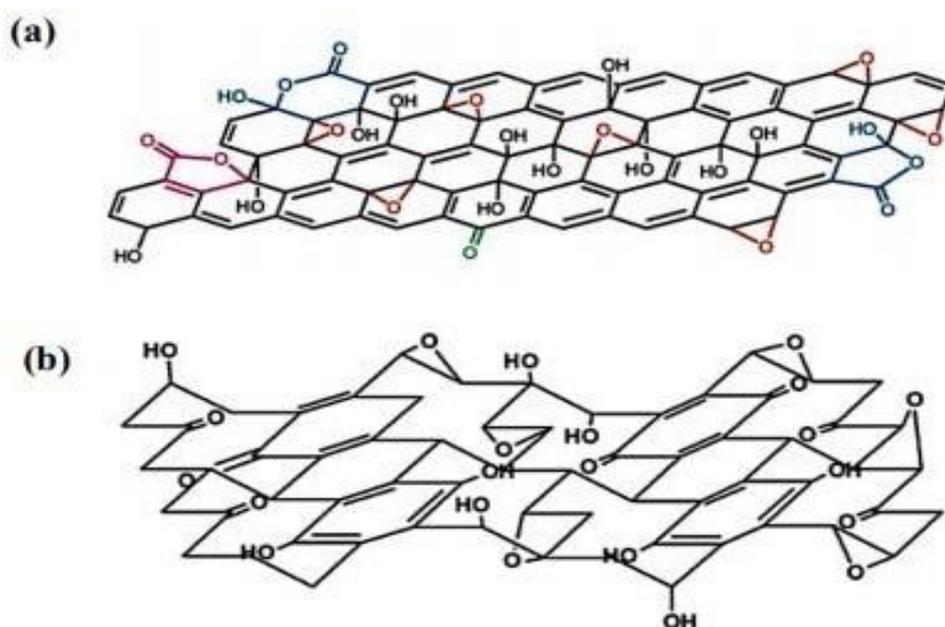


Figure I.16 : Modèles structuraux de l'OG ; a) modèle mettant en évidence la présence de fonction lactone (bleues), esters (roses), hydroxyles (noires), époxydes (rouges) et cétones (verts) (Gao et al., 2009), b) modèle proposé par Dékány (Dreyer et al., 2010 ; Szabó et al., 2006) [56].

I.4.4.2. Les techniques d'élaboration de l'oxyde de Graphene

Il est artificiellement créé en traitant le graphite avec des oxydants forts tels que l'acide sulfurique. Ces oxydants fonctionnent en réagissant avec le graphite et en éliminant un électron dans la réaction chimique. Cette réaction est connue sous le nom de réaction redox (réduction et oxydation), car l'oxydant est réduit et le réactif est oxydé.

La méthode la plus courante pour la création d'oxyde de graphite dans le passé a été la méthode Hummers et Offeman, dans laquelle le graphite est traité avec un mélange d'acide sulfurique, de nitrate de sodium et de permanganate de potassium (un oxydant très puissant). Cependant, d'autres méthodes ont été récemment développées qui sont plus efficaces, atteignent des niveaux d'oxydation de 70 %, en utilisant de plus grandes quantités de permanganate de potassium et en ajoutant de l'acide phosphorique combiné à l'acide sulfurique au lieu d'ajouter du nitrate de sodium [57].

I.4.4.3. Les propriétés de l'oxyde de Graphene

L'oxyde de graphène a des propriétés importantes qui se manifestent par la présence sur sa surface des groupements fonctionnels oxygénés, il est le précurseur du graphène. Cependant, dans la plupart des cas, les chercheurs n'arrivent pas à définir exactement les propriétés particulières du matériau qui le rend approprié à son utilisation spécifique ou dans des réactions déterminées. Plusieurs modèles structuraux ont été proposés pour l'oxyde de graphène, mais la structure proposée par « Lerf et al » est la plus utilisée, c'est la seule structure qui a été approuvée.

La structure de l'OG est formée par un ensemble répétitif de carbone de forme hexagonale ayant à la fois des atomes de carbone hybridés sp^2 et d'atomes de carbone hybridé sp^3 . Les fonctionnalisations oxygénées créent des défauts au niveau de sa structure qui se traduit par la présence de trou entre la valence et sa bande de conductance en le transformant en un semi-conducteur ou même en un isolant, et cela dépendamment de son degré de dérivation. En effet, la conductivité est une propriété qui peut être facilement accordée à l'OG. Cette propriété est relative à la perturbation du réseau des liaisons sp^2 et qui est manifestée faiblement au niveau de certains $\mu S\ cm^{-1}$. D'autres propriétés se confèrent à l'oxyde de graphène tel que les propriétés amphiphiles ou il est chargé négativement dans des conditions physiologiques. Il présente un plan basal hydrophobe et des bordures hydrophiles, ce qui est différent du graphène. Cette différence permet à l'OG d'avoir une meilleure solubilité dans différents solvants. La charge de l'oxyde de graphène peut être inversée en interagissant avec des réactifs polycationiques tels que les polymères ou alors les dendrimères. En effet, la présence de l'OG dans les cellules peut potentiellement interagir avec des surfaces hydrophiles chargées positivement ou bien négativement telles que les protéines, ADN, Aptamères et acides nucléiques. L'oxyde de graphène présente aussi une très grande surface spécifique qui le rend attrayant non seulement pour son utilisation dans la catalyse,

mais aussi dans plusieurs applications. Sa large surface a été déterminée par la méthode de Brunauer–Emmett–Teller (BET). La surface calculée pour l'OG est de $890 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, tandis que celle calculée expérimentalement en solution aqueuse est de $736.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

I.4.4.4. Application de l'oxyde de Graphene

La présence des groupements fonctionnels oxygénés dans la structure de l'OG lui confère un avantage potentiel pour son utilisation dans plusieurs domaines et applications. En effet, la polarité des groupements fonctionnels lui permet d'avoir une bonne dispersibilité dans l'eau ainsi que dans différents solvants. Cependant, après la dispersion de l'OG dans l'eau, on obtient une suspension stable qui peut être efficacement déposée sur divers substrats pour une préparation ultérieure sous forme de films conducteurs minces par utilisation de différentes méthodes telles que la pulvérisation, le revêtement ainsi que par la coulée. Les applications de l'oxyde de graphène ne se résument pas seulement ici, il peut être utilisé aussi en [57].

- **Médecine : véhiculer de médicament**

Des chercheurs de l'université Monash ont découvert que la feuille d'oxyde de Graphene peut être transformé spontanément en gouttelettes de cristaux liquide comme un polymère.

Cette découverte ouvre la porte à l'utilisation potentielle d'un médicament porteur dans les gouttelettes de Graphene et à la libération du médicament en atteignant le tissu ciblé lorsque les gouttelettes changent de forme sous le champ magnétique. Une autre application possible est la détection de la maladie si le Graphene se modifie en présence de certains marqueurs de la maladie tels que les toxines [58].

- **Oxydo-réduction (redox)**

L'oxyde de Graphene peut être réduit de manière réversible et oxydé par un stimulus électrique. La réduction et l'oxydation contrôlées dans des dispositifs à deux bornes contenant des films d'oxyde de Graphene multicouche se traduisent par une commutation entre l'oxyde de Graphene partiellement réduit et le Graphene, un procédé qui modifie les propriétés électroniques et optiques. L'oxydation et réduction sont liées à la commutation résistive [59].

- **Environnement : élimination des contaminants**

L'oxyde de Graphene est non toxique et biodégradable sa surface est couverte de groupe époxy, hydroxy et carboxyle qui interagissent avec les cations et les anions il est soluble dans l'eau et forme des suspensions colloïdes stables dans d'autres liquide parce qu'il est amphiphile. Dispersé dans des

liquides, il présente d'excellentes capacités de sorption. Il peut éliminer le cuivre, le cobalt, le cadmium, l'arséniate et les solvants organiques.

En 2013, il a été démontré qu'il était capable d'éliminer les nucléides radioactifs de l'eau, y compris les isotopes radioactifs des actinides (élément de numéros atomique 89 à 103) et les lanthanides (les terres rares, numéros atomique 57 à 71) [59].

L'OG a été largement utilisé dans la science de l'environnement pour des détections multiples ou encore dans la décontamination des eaux de divers déchets liés aux rejets pharmaceutiques. Cette détection est basée sur la désactivation de la photoluminescence qui est due à la liaison entre l'OG et les molécules biologiques telles que les protéines, anticorps ainsi que les aptamères, ou l'OG est appliquée comme biocapteurs [56].

CHAPITRE II :
MATERIAUX,
FORMULATION ET
PROTOCOLES
EXPERIMENTAUX

CHAPITRE II : MATERIAUX, FORMULATIONS ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

Dans ce chapitre, nous présentons les matériaux utilisés pour la synthèse de l'Oxyde de Graphene et les protocoles expérimentaux afin de réaliser les formulations des déchets ainsi que la caractérisation de ces derniers et son traitement.

II.1. Synthèse de l'oxyde de Graphene par la méthode Hummer modifiée

La synthèse de l'oxyde de graphène par la méthode de Hummer suit les étapes suivantes

- **Etape 1 :**

On mélange 2g de poudre de graphite avec 2g de nitrate de sodium (NaNO_3) dans 90ml (H_2SO_4 à 98%) dans un récipient de 1000 ml mis dans un bain glacé ($0-5^\circ\text{C}$) avec une agitation mécanique continue pendant 2h (**Figure II.1**). Ensuite on ajoute au faire et à mesure 12g de permanganate de potassium pendant 2h de sorte à garder la température inférieure à 5°C pendant 4h.



Figure II.1 : Etape 1 de la synthèse d'oxyde de Graphene

- **Etape 2 :** l'ajout de l'eau bidistillée et la fin de bain glacé

Toujours sous agitation mécanique on ajoute 184ml d'eau bidistillée (H_2O) doucement pendant 2heures. A la fin de bain glacé notre mélange est mis à 35°C avec agitation continue pendant 2 autres heures (**Figure II.12**).



Figure II.2 : Etape d'ajout de l'eau bidistillée et la fin de bain glacé

- **Etape 3 : traitement avec H_2O_2**

Ensuite on passe à l'étape de séchage on introduit notre récipient dans l'étuve à $98^\circ C$ pendant 10 à 15 minutes, après on remet ce dernier au bain maintenu à une température de $30^\circ C$ pendant 10 minutes, puis à $25^\circ C$ température ambiante pendant 2h. La solution obtenue et traitée avec 40 ml d'hydrogène peroxyde (H_2O_2) la couleur change elle devient jaune clair (**Figure II.3**).



Figure II.3 : Etape de traitement de la solution avec H_2O_2

- **Etape 4 : décantation, filtration, séchage**

A ce stade on laisse le mélange se décanter puis on récupère le précipité par filtration sous vide tout en rinçant à plusieurs reprises avec solution d'HCL à 39%, Le mélange est rincé avec l'eau bidistille jusqu'à avoir un gel (de pH neutre) finalement on passe au le séchage a l'étuve à T $60^\circ C$ pendant quelques jours (**Figure II.4**).



Figure II.4 : Etape de décantation, filtration, séchage de la préparation

II.2. Préparation des échantillons de déchets industriels (préparation mécanique)

Avant de procéder à une analyse quelconque d'un échantillon solide, celui-ci subit un traitement mécanique qui est la phase la plus délicate pour obtenir un échantillon représentatif. Pour atteindre cet objectif, nous appliquons les différents procédés mécaniques (criblage, concassage, tamisage ; homogénéisation, quartage, broyage) tout en obéissant à la loi de RICHARD.

Après avoir pesé le déchet brut on l'introduit dans une série de cribles AFNOR normalisé afin d'avoir tous les diamètres du déchet initial pour ensuite le passer dans un concasseur à mâchoires et broyer ce dernier jusqu'au diamètre 2mm pour enfin homogénéiser et faire le quartage.

- **Criblage, Tamisage** : Le criblage et le tamisage sont des opérations unitaires qui ont pour but de séparer une population de fragments de matière suivant leur dimension. Théoriquement, le terme tamisage est réservé à des séparations fines au-dessous du millimètre et le terme criblage à des séparations grossières, mais usuellement, le terme criblage recouvre les deux types de séparation [60].
- **Concassage, broyage** : Cette opération sert à réduire les dimensions des blocs de matière première à une granularité de l'ordre de quelques millimètres. Pour cela, nous avons utilisés le concasseur à mâchoire. Et pour réduire à une granularité plus petite on opte pour le broyage avec un broyeur.
- **Quartage** : Le quartage est une opération indispensable pour une meilleure représentativité de l'échantillon. Avant cette opération, il est nécessaire de procéder à une homogénéisation, par transformation petit à petit en une galette circulaire, puis on la partage en quatre quarts égaux, dont on prélève deux quarts opposés. Les deux autres quarts seront ainsi gardés comme témoins. La même procédure est suivie jusqu'au quartage finale.
- **Homogénéisation** : est une opération indispensable pour avoir un bon mélange et une meilleure représentativité de l'échantillon. Dans notre cas, cette opération vient juste après le concassage. Donc, Le matériau concassé subi une homogénéisation afin d'avoir une distribution minéralogique homogène des éléments composants l'échantillon.

Cet échantillonnage obéi à la loi de Richard qui est comme suit :

$$Q_i \geq Kd^2 \dots\dots\dots(II.1)$$

$$\text{Et : } m < \frac{Q_i}{Kd^2} \dots\dots\dots(II.2)$$

$$n \qquad \qquad \text{Ln}(m)$$

$$\text{Et : } m = 2 \rightarrow n = \frac{1}{\text{Ln}(2)} \dots\dots\dots (II.3)$$

Qi : masse de l'échantillon vérifiant la loi de Richards en (kg) (tamisât) ;

D : diamètre du plus gros grain qui est égale à ;

K : coefficient de répartition de la minéralisation qui est égale à 0,1 si l'échantillon est considéré homogène et K= 0.5 dans le cas où l'échantillon est considéré hétérogène ;

D'où ; **n** : le nombre de quartages.

Et **m** : masse après le quartage qui est égale à kg.

La représentativité de l'échantillon est déterminée par la loi de RICHARDS [58] :

$$Q_i \geq Kd^2 \text{ avec } m \leq \frac{Q_i}{Kd}^2 \text{ ou } m = 2^n \quad \text{II.4}$$



Figure II.5 : préparation mécanique de déchet industriel.

II.3. Formulations des mortiers

Nous avons choisi un procédé à base de liant hydraulique, donc à base du ciment, du sable et de l'eau. La confection des formulations est généralement basée sur la norme NF EN 196-1 [98]. Et la quantité de déchets. La quantité d'eau est un paramètre important pour l'obtention d'une matrice performante. Pour assurer une condition idéale d'hydratation, la quantité d'eau à utiliser pour fabriquer des éprouvettes en mortier est calculée par le rapport (eau/ciment) $\frac{E}{C} = 0.5$, cette quantité d'eau est suffisante pour une bonne maniabilité et non pas trop élevée pour éviter d'augmenter la porosité [59].

Les formulations réalisées sans l'oxyde de Graphene (en proportion de chaque constituant) sont présentées dans le tableau II.1 suivants :

Tableau II.1 : Les formulations réalisées sans l'oxyde de Graphene avec la proportion de chaque constituant.

Notation	Eau (ml)	Sable (g)	Ciment (g)	Déchet (g)	Taux en déchet (%)
FM1	225	1350	450	0	0%
FM2	225	1350	405	45	10%
FM3	225	1350	360	90	20%
FM4	225	1350	315	135	30%
FM5	225	1350	270	180	40%
FM6	225	1350	225	225	50%

III.4. Formulation des mortiers sans l'oxyde de Graphene

Chaque matériau est préparé dans un malaxeur de 3kg. Le ciment et le déchet sont mélangés en

premier à vitesse pendant 10min. le sable est alors ajouté et l'ensemble est malaxé pendant quelques

minutes. L'eau distillé est enfin ajoutée et le tout est malaxé pendant 15 minutes environ, il est nécessaire de stopper l'agitation pour racler le fond de malaxeur à l'aide d'une spatule afin d'assurer l'hydratation de tout le mélange. Ensuite les mélanges sont moulés pour préparer des éprouvettes (3 pour chaque matériau, fabriquer à LTMGP) avec des dimensions de 40mm×40mm×160mm pour les essais mécaniques à 7jours ainsi qu'à 28jours. Après avoir déterminé le bon pourcentage de déchet dans le ciment (celui qui a la bonne influence sur le comportement des échantillon). Afin de passer à la deuxième étape qui est la formulation des matériaux tout en ajoutant des quantités différentes de l'oxyde de Graphene comme adjuvant à la formulation précédente choisi.

Les dernières formulations réalisées (à 20% de déchets) sont présentées dans le tableau II.2 suivant:

Tableau II.2 : Les formulations réaliser avec l'oxyde de Graphene (à 20% de déchet).

Notation	Eau (ml)	Sable (g)	Déchet (g)	Ciment (g)	Oxyde de Graphene (g)
FMG1	225	1350	90	360	0.50
FMG2	225	1350	90	360	1.50
FMG3	225	1350	90	360	3.00
FMG4	225	1350	90	360	5.00
FMG5	225	1350	90	360	7.50
FMG6	225	1350	90	360	10.5

Tous les matériaux fabriquer sont protégés autant que possible de l'air ambiant pour éviter la précipitation de la calcite (CaCO_3) sur les faces extérieures, ce qui modifie la dynamique de relargage des éléments [61].



Figure II.6 : fabrication des mortiers

II.5. Détermination des propriétés physique

II.5.1. Teneur en humidité [59]

Consiste à sécher dans l'étuve à $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ un échantillon d'une masse connue de matériau humide (m_0) pendant 24h (m_{0s}). L'humidité est déterminée par l'expression mathématique suivante :

$$\text{Humidité}(\%) = \frac{m_0 - m_{0s}}{m_0} \times 100 \quad \text{II.5}$$

II.6. Caractérisation des matériaux

II.6.1. Détermination des résistances mécaniques des matériaux

Les résistances mécaniques à la compression et à la flexion sont réalisées sur une presse hydraulique de type Controls 65-L11M2, selon la norme NF EN 196-1. [100]. L'essai consiste à étudier les résistances à la flexion et à la compression d'éprouvettes de prismatiques ($4\text{cm} \times 4\text{cm} \times 16\text{cm}$) des mortiers et des pâtes de ciment. Les prismes sont positionnés à la presse, une face latérale sur les rouleaux d'appui et l'axe longitudinal perpendiculairement aux appuis. La charge verticale est alors appliquée suivant la norme NF EN 196-1 pour déterminer la résistance en flexion. Les demi-prismes obtenus au terme de l'essai de flexion sont alors testés à la compression suivant la même norme [62].

II.6.2. Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique d'un sol consiste à déterminer la proportion des diverses classes de grosseur des particules. Il n'existe pas de méthode parfaite pour déterminer la granulométrie ; l'exactitude de la méthode dépend de la nature du sol et, plus précisément, de la forme géométrique des particules et du pourcentage des matières organiques qu'elles renferment. L'étude granulométrique des particules permet de déterminer la surface spécifique (m^2/g) du sol, ce qui permet d'estimer sa capacité d'adsorption des métaux et des substances organiques. Elle permet aussi d'estimer la quantité de matières en suspension et la quantité de matières sédimentées lorsque des travaux de dragage sont effectués.

Cette méthode est utilisée pour déterminer la granulométrie dans les sols, les sédiments et les déchets solides. Le domaine d'application se situe entre $0 \mu\text{m}$ et $2\,360 \mu\text{m}$ [63].

On présente deux méthodes d'analyse granulométrique :

II.6.2.1. Analyse granulométrique par tamisage

L'analyse granulométrique permet de déterminer et d'observer les différents diamètres de grains qui constituent un granulat. Pour cela l'analyse consiste à séparer et classer à l'aide de tamis ces grains selon leur diamètre. Les grains ainsi isolés peuvent être pesés pour déterminer la proportion de chacun dans le granulat. [64]

Les tamis sont également repérés par un numéro d'ordre appelé module. Le premier tamis, 0,08 a comme module le numéro 20, le suivant le module 21 et ainsi de suite.

A chaque maille correspond à un module et réciproquement. Tableau II.3 correspond

Tableau II.3 : Tableau des correspondances

Tamis (mm)	0.08	0.100	0.125	0.160	0.200	0.250	0.315	0.4	0.5	0.63
Module	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29

Norme expérimentale publiée par l'AFNOR, remplace la norme NF P 18-560 d'octobre 1978 (DIRR 108512). La présente norme a pour objet de définir le mode opératoire pour la détermination de la granularité des granulats dont les dimensions sont comprises entre 0,063 et 80mm. Elle s'applique aux granulats d'origine naturelle ou artificielle, utilisés dans le domaine du bâtiment et du génie civil [64].

II.6.2.2. Analyse granulométrique par laser

La diffraction laser est une technique de mesure de la taille des particules pour des matériaux allant de quelques centaines de nanomètres à plusieurs millimètres. Les principales raisons de son succès résident dans :

- Sa large plage dynamique - du submicronique au millimètre.
- Sa mesure rapide - les résultats sont générés en moins d'une minute.
- Sa répétabilité - de grands nombres de particules sont échantillonnés à chaque mesure.
- Sa rétroaction instantanée - surveillance et contrôle du processus de dispersion des particules.
- Sa cadence de mesure élevée - des centaines de mesures chaque jour.
- L'absence de calibration - vérification aisée grâce à des étalons standard.
- Technique parfaitement établie - couverte par l'ISO13320 (2009).

Pour ces raisons, la diffraction laser devient la technique de granulométrie standard dans de nombreux secteurs industriels, car elle est plus rapide, plus simple et offre une meilleure résolution que des techniques plus traditionnelles telle l'analyse des tamis [65].

II.6.2.3. Les différents coefficients à calculer

Une fois que les classes granulométriques sont définies, plusieurs coefficients seront calculés en se basant sur les différents paramètres de positionnement, à savoir :

- La médiane (moyenne) : correspond à D50 ;
- Les quartiles : correspondent aux D25, D75 ;
- Les percentiles : correspondent aux D1, D16, D84, D95, D99.

Avec : $D\emptyset = -\log_2(Dmm) = -3.32193 \log_{10}(Dmm)$ [65] II.6

- **Module de finesse M_f [66] :**

$$M_f = \frac{\Sigma \text{des refus cumulés}}{100} \quad \text{II.7}$$

Tableau II.4 : les marges de module de finesse et l'utilisation

Mf	Utilisation de sable
[1.8 ;2.2[Si on cherche particulièrement la facilité de mise en œuvre au détriment probable de la résistance.
]2.2 ;2.8[Si on cherche une ouvrabilité satisfaisante et une bonne résistance avec des risques de ségrégation limités.
]2.8 ;3.2[Si on cherche des résistances élevées au détriment de l'ouvrabilité avec des risque de ségrégation.
>3.2	Le sable est à rejeter.

- **Coefficient de courbure**

$$C_c = \frac{D_{30}^2}{D_{60}D_{10}} \quad \text{II.8}$$

Si $1 < C_c < 3$: bien graduée

Et si $C_c > 3$ ou $C_c < 1$: mal graduée

- **Coefficient d'uniformité**

$$C_u = \frac{D_{60}}{D_{10}} \quad \text{II.9}$$

Si $C_u < 3$: La granulométrie est uniforme ou encore serrée.

Et si $C_u > 3$: La granulométrie est variée ou encore étalée.

- **Ecart type**

$$\sigma = \sqrt{\frac{D_{84}}{D_{16}}} \quad \text{II.10}$$

Le classement est mauvais lors que σ s'éloigne de 1. Et Le classement est optimal lors que $\sigma = 1$

- **Indice de Trask (Sorting-Index S_o)**

$$S_o(\text{mm}) = \sqrt{\frac{D_{25\text{mm}}}{D_{75\text{mm}}}} \quad \text{II.11}$$

Les marge de S_o par classement sont résumé dans le tableau II.5 suivant :

Tableau II.5 : les marges de l'indice de Trask (Sorting-Index S_o)

Les marges de S_o	Le classement
<1.17	Très bien classé
[1.17-1.20]	Bien classé

[1.20-1.35]	Assez bien classé
[1.35-1.87]	Moyennement classé
[1.87-2.75]	Mal classé
>2.75	Très mal classé

○ **Indice de dispersion de Folk et Ward [67] :**

Cet indice fait intervenir les extrémités de la courbe dans la définition du classement. Sa formule comme suit :

$$DFW\phi = \frac{D_{84\phi} - D_{16\phi}}{4} + \frac{D_{95\phi} - D_{5\phi}}{6.6} \quad \text{II.12}$$

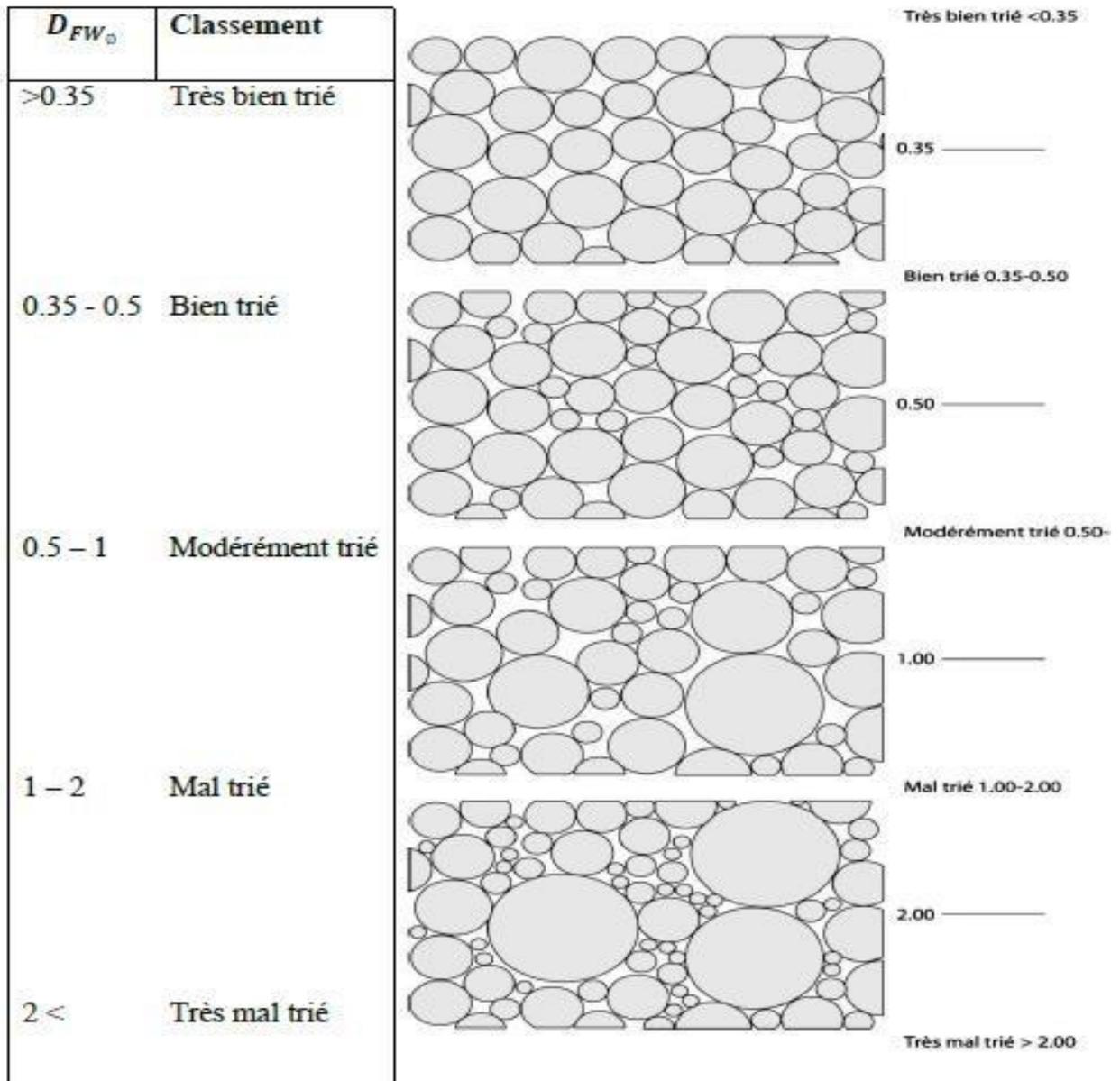


Figure II.7 : Classement de l'Indice de dispersion de Folk et Ward

II.7. TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)

II.7.1. Détermination de la solution de lixiviation pour l'échantillon solide

Notre échantillon (déchet) contenant seulement une phase solide à 100 %, visuellement doivent être lixiviés après broyage $\leq 9,5\text{mm}$. La détermination de la solution de lixiviation pour l'échantillon

solide (pré-test) dans le but d'évaluer la mobilité des espèces inorganiques seulement est effectuée comme suite : 5 g d'échantillon (déchet broyé à moins de 5 mm), non séchés sont pesés et mis dans un bécher contenant 96,5 ml d'eau et qu'on couvre avec un verre de montre. On agite vigoureusement avec un barreau magnétique pendant 5 minutes. 3,5 ml de la solution d'acide chlorhydrique 1 N sont ajoutés ensuite et mélangés légèrement. Le mélange est chauffé avec agitation à $50\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 10 minutes. Après 1 heure de refroidissement et homogénéisation de la solution obtenue, on mesure pH tout en agitant légèrement.

- Si le pH est inférieur à 5,0, utiliser la solution de lixiviation numéro 1
- Si le pH est supérieur ou égal à 5,0, utiliser la solution de lixiviation numéro 2

II.7.2. Préparation de la solution de lixiviation [68]

- **Solution de lixiviation numéro 1** : Dans un ballon de 1 litre contenant environ 500 ml d'eau, verser 5,7 ml d'acide acétique. Peser précisément environ 2,572 g d'hydroxyde de sodium et le dissoudre dans le ballon. Compléter au trait de jauge avec de l'eau. Le pH de cette solution devrait être $4,93 \pm 0,05$.
- **Solution de lixiviation numéro 2** : Dans une fiole jaugée de 1 litre contenant environ 500 ml d'eau, verser 5,7 ml d'acide acétique et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Le pH de cette solution devrait être $2,88 \pm 0,05$.

II.7.3. Préparation de l'échantillon pour la lixiviation (Figure II.8)

Dans une bouteille de 1 litre en verre ou en plastique, peser l'échantillon solide préalablement broyé à inférieur de 9,5 mm, Puis ajouter 400 ml de la solution de lixiviation appropriée (solution N°1 dans notre cas). En sorte que le rapport liquide/solide (L/S) égal à 20 ml/g

- On Bouche la bouteille et on la place sur un agitateur avec barreau magnétique pendant 18 heures ± 2 heures.
- Après la lixiviation, laisser décanter le solide pour faciliter la filtration.
- Filtrer sur un filtre ayant une porosité de $0,45\text{ }\mu\text{m}$.
- Mesurer le pH après la lixiviation.
- Acidifiée la moitié avec l'acide nitrique concentré à $\text{PH}<2$ pour l'analyse des cations
- Et en laisse l'autre pour l'analyse des anions.

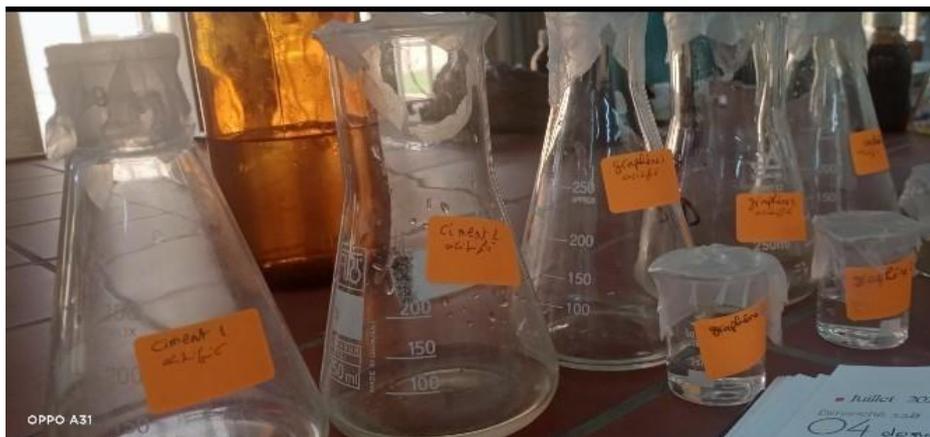


Figure II.8 : préparation de l'échantillon pour la lixiviation

II.8. Eau régale (mise en solution par attaque acide)

L'eau régale est obtenue en faisant réagir une mole d'acide nitrique 65% avec trois moles d'acide chlorhydrique 38%, une réaction dont l'équation s'écrit [69]:



Il s'agit d'un mélange fortement oxydant qui dissout de nombreux minéraux sulfurés de métaux communs ainsi que l'or et le platine. Cependant, il s'agit d'une solution de lixiviation partielle qui laisse un silicate non digéré et des résidus d'alumine ainsi que des minéraux réfractaires tels que le grenat et le spinelle [70].

L'essai consiste à introduire une masse $m=0.02\text{g}$ connue de l'échantillon dans une fiole, cette dernière est placée dans le mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique (1 :3), l'ensemble est chauffé doucement (à 160°C environ) et laisser évaporer à sec. Le résidu est dissout par l'ajout d'un des deux acides. La solution obtenue sera filtrée et analysée par une méthode spécifique pour déterminer la composition chimique élémentaire de l'échantillon analysé [71,72].



Figure II.9 : attaque acide (eau régale)

II.9. Méthodes d'analyses pour solides

II.9.1. Analyse infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectrométrie infrarouge est une technique utilisée pour la détermination indirecte des propriétés des produits lourds du pétrole. En effet, les bandes de vibration observées dans ce domaine sont très liées à la composition chimique des produits et des hydrocarbures en l'occurrence, par l'identification des groupements fonctionnels présent dans les matériaux. Cette analyse nous permet de classer l'échantillon en termes de fonctionnalités (aliphatité, aromaticité, ...etc.) [73].



Figure II.10 : appareil d'infrarouge

II.9.1.1. Principe

La spectrométrie infrarouge à transformée de fourrier est une méthode d'analyse pour l'échantillon, elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (énergie) apportée par un faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistra une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000cm^{-1} et 400cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes fois 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. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibrations actifs en infrarouge grâce à la théorie de groupe. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leurs masses. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorptions caractéristiques permettant d'identifier le matériau [74]

II.9.1.2. Mode de fonctionnement

L'analyse s'effectue sur des pastilles de Kbr (85% (0.008g) Kbr en poudre et 15% (0.002g) de l'échantillon finement broyé) à l'aide d'un spectromètre à la transformée de fourrier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure des longueurs d'ondes auxquelles le matériau absorbe et les intensités d'absorption [75].

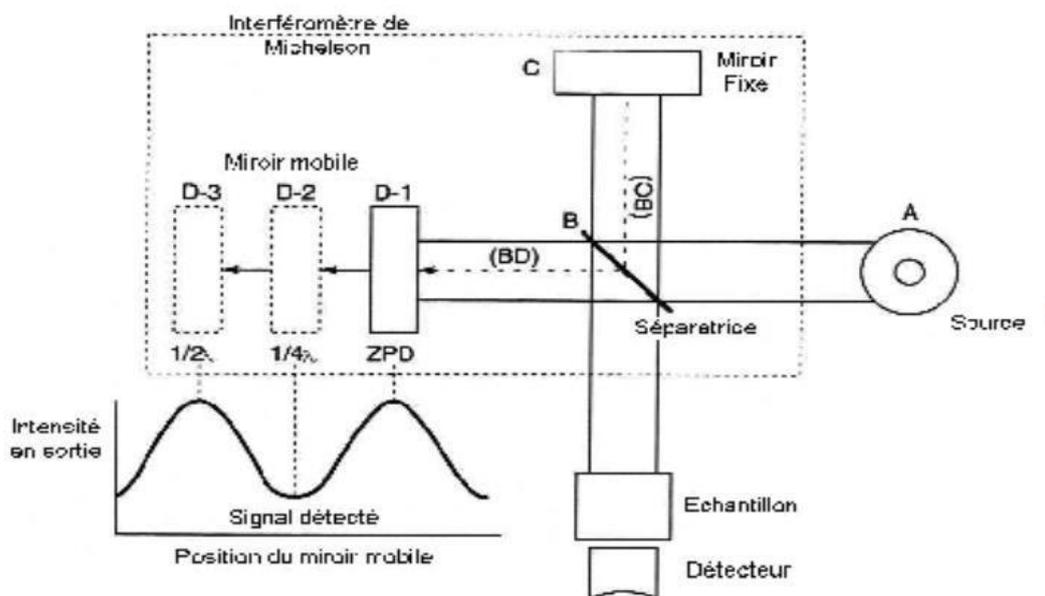


Figure II.11 : Schéma d'un diffractomètre expliquant le principe d'analyse par infrarouge

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinaient, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme (l'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau), c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier. Puis traité avec le logiciel 'IRsolution'[75].

II.10. Méthode d'analyses des solutions

II.10.1. Spectrométrie d'absorption atomique à flamme (SAAF) [76]

La spectrophotométrie d'absorption atomique est essentiellement une méthode d'analyse quantitative qui convient beaucoup mieux à la détermination des traces qu'à celle des composants

majeurs. La spectrométrie d'absorption atomique permet le dosage de nombreux matériaux inorganiques (roches et minerais, métaux et alliages...). Elle est donc très adaptée à l'étude du matériel archéologique. Elle permet aussi de quantifier les éléments métalliques en solutions (Gestion des déchets). Technique d'analyse destructrice, domaine d'application limité presque exclusivement aux métaux lourds (Cu, Zn, Pb, Cr, Fe, Cd, etc), nécessité d'avoir des concentrations assez faibles [76].

II.10.1.1. Principe

Dans l'AAS flamme (SAAF), l'échantillon est préparé sous forme de liquide et nébulisé dans la flamme. La caractéristique fondamentale de cette technique est l'atomisation qui survient dans la flamme [77]

L'aérosol pénètre dans le brûleur puis dans la flamme. Au bout d'un certain parcours au seuil de la flamme, le solvant de la gouttelette est éliminé, il reste les sels ou particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés.

La flamme air acétylène est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments. Sa température est de 2500°C environ. A la place d'une flamme, on peut également utiliser un four cylindrique en graphite pour atomiser l'échantillon. La lumière qui quitte la source n'est pas monochromatique [78].

On obtient un spectre de raies contenant :

- Les raies de l'élément à doser ;
- Les raies du gaz de remplissage dans la source ;
- Les raies d'éventuelles impuretés ;
- Les raies de l'atomiseur (flamme).

Le rôle du monochromateur consiste à éliminer toute la lumière, quelle que soit son origine, ayant une longueur d'onde différente de celle à laquelle on travaille le détecteur, Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur. Ce dernier mesure les intensités lumineuses nécessaires au calcul des absorbances. Il est relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition. On détermine :

Absorbance spécifique est due à l'élément à doser (sur une raie).et L'absorption non spécifique est due à l'absorption continue de la matrice. Des mesures permettent la correction des absorptions non spécifiques. À Dosage par absorption atomique.

La courbe d'étalonnage est déterminée de deux manières différentes :

- Étalonnage direct - > matrice simple (un seul élément à doser)
- Méthode des ajouts dosés - > matrice complexe ou inconnue [78].

II.10.1.2. Mode de fonctionnement

Les analyses par la SAA ont été réalisées à l'aide d'un appareil de type AA-6501F (atomic absorption flamme émission spectrophotomètre), qui dispose des hautes températures (2000 à 3000 °C) avec une source de gaz (air+ C₂H₂) utilisé ainsi que la solution à analyser et les étalons du métal lourd à déterminer à des concentrations différentes [79].

II.10.2. Analyse chimique ICP (Plasma à couplage inductif)

II.10.2.1. Principe de fonctionnement

Plasma à couplage inductif ou ICP, également appelé ICP-AES (Atomic Emission Spectrometry - spectrométrie d'émission atomique) ou ICP-OES (Optical Emission Spectrometry - spectroscopie d'émission optique.) sert à analyser plusieurs éléments simultanément et à des niveaux aussi bas que 1 à 10 parties par milliard (ppm) ou ppb. Il est employé dans une large variété de marchés comprenant l'alimentation et la boisson, les métaux, la pharmacie, la géologie, l'eau et le ciment [80].

La méthode consiste à ioniser l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon, ou parfois d'hélium, c'est-à-dire que les atomes de la matière à analyser sont transformés en ions par une sorte de flamme extrêmement chaude : jusqu'à 8 000 °K, mais en général autour de 6 000 °K pour les applications géochimiques. Certains appareils sont cependant dotés d'une option dite « à plasma froid », qui chauffent à plusieurs centaines de K tout de même, permettant l'analyse de molécules organiques qui seraient autrement détruites [81].

L'échantillon pénètre généralement dans le plasma sous une forme condensée (liquide ou solide), et doit donc subir les changements d'état suivants : fusion (pour les solides), vaporisation, ionisation. L'introduction a lieu au centre du plasma, parallèlement au flux de gaz plasmagène.

L'échantillon doit être introduit dans le plasma sous une forme finement divisée, car les puissances utilisées (généralement inférieures à 2 000 W de puissance incidente) ne permettent pas de traiter des particules de taille supérieure au micromètre durant leur temps de résidence au sein du plasma ; si l'on veut analyser un solide, il faut donc d'abord le transformer en une suspension de fines particules, portées par un courant de gaz plasmagène [81].

II.10.2.2. Préparation des échantillons

La voie la plus fréquemment employée a été celle de la dissolution, en général dans un acide, afin d'analyser la solution. Celle-ci est injectée dans le plasma sous la forme d'un fin aérosol, généré par un dispositif pneumatique (nébuliseur), ultrasonique ou physico-chimique (électrospray).

Les particules les plus fines sont ensuite sélectionnées par des méthodes de ségrégation physiques (centrifugation, impact sur un obstacle, sédimentation) dans une chambre de nébulisation. Récemment,

certaines nébuliseurs dits « à injection directe » ont été développés, permettant la formation de l'aérosol directement au sein du plasma, avec l'avantage d'économiser la partie de l'échantillon autrement perdue dans la chambre de nébulisation et augmentant ainsi le rendement de l'aérosol généré allant au plasma [82].

CHAPITRE III :
RESULTATS ET
DISCUSSIONS

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

On présentera dans ce chapitre les résultats obtenus lors de l'étude expérimentale ainsi que leurs discussions.

III.1. Caractéristiques des matériaux utilisés

La première étape dans cette étude est le choix de constituants. Nous avons choisi le traitement à base de liants hydraulique, donc à base de ciment et de l'eau, l'ajout de sable permet d'obtenir des matrices plus performantes.

III.1.1. Caractéristiques du ciment utilisé

Ciment CEM I : ciment portland

Tableau III.1 : Eléments constitutif de ciment utilisé

Élément	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl
%	52.10	18.25	1.95	1.75	0.56	1.32	0.39	0.26	0.01

Ce ciment est caractérisé par :

- Masse volumique : 3.03 g/cm³.
- Surface spécifique de Blaine : 3516 cm²/g.
- Perte au feu : 1.14.
- Chaux libre : 0.31.
- Résidus insolubles : 0.64.
- Temps de début et de fin de prise n'ont pas été estimés.

La figure III.1 suivante montre la DRX du ciment utilisé dans ce présent travail.

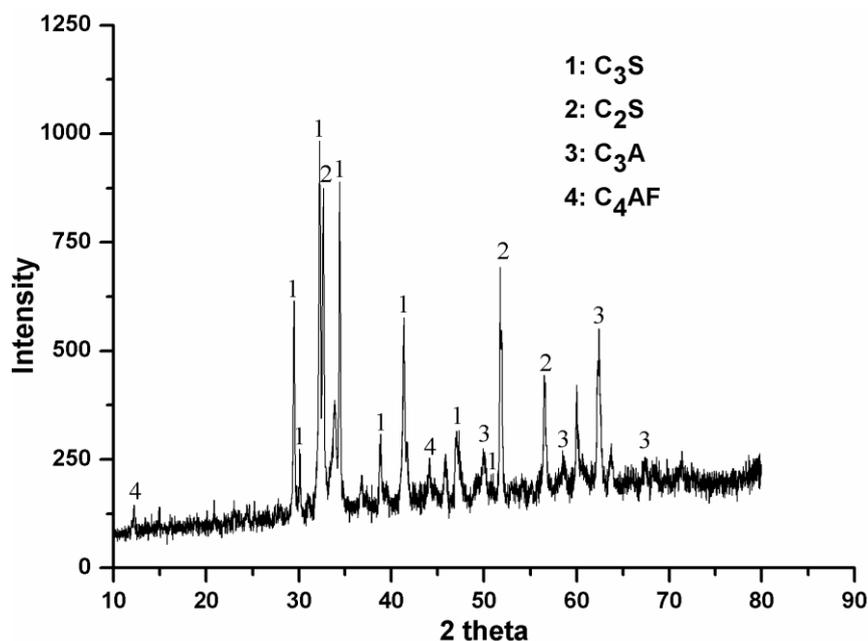


Figure III.1 : DRX du ciment analysé

III.1.2. Caractéristiques du sable utilisé

L'analyse granulométrique du sable utilisé montre les fractions suivantes comme indiquées dans le tableau suivant :

Tableau III.2 : Pourcentage des différentes fractions du sable utilisé

Ouverture du tamis (mm)	2.00	1.60	1.00	0.50	0.16	0.08
Refus cumulés (%)	0	10 ± 2	30 ± 2	63 ± 2	85 ± 2	99 ± 1

Ce sable a les caractéristiques suivantes :

- Masse volumique : 2630 kg/m³.
- Absorption en eau : 0.15 %.
- Module de finesse : 2.55.
- Teneur en chlorure < 45 ppm.
- SiO₂ : 98.35%.
- Al₂O₃ : 0.45%.
- Fe₂O₃ : 0.06%.
- PAF : 950°C = 0.16.

III.2. Préparation du déchet

Pour commencer le traitement de rejet industriel d'une unité de fabrication de couche bébé qui est calciné à 450°C. On pèse le déchet initial qui est d'une masse 10.105 Kg, on introduit cette masse dans une série de tamis Afnor normalisé on obtiens de différentes masses des retenues dans chaque tamis de différents diamètres dans le tableau III.3 ci-dessous :

Tableau III.3 : masses des retenues (déchet initial) dans chaque tamis de différents diamètres.

Tamis	Diamètre (mm)	Masse (g)
1	>12.5	376.4
2	[12.5 ; 9[457.1
3	[9 ; 8[184.6
4	[8 ; 4.5[999.2
5	[4.5 ; 3.15[622.2
6	[3.15 ; 2[1425.2
Fond du tamis	[2 ; 0[5697.9

- **Courbe granulométrique**

Tableau III.4 : refus et tamisât cumulé de déchet initial

W	Masse refus(g)	Tamisat (g)	Refus cumulé (%)	Tamisât cumulé (%)
12,5	376,4	3,85553029	3,85553029	96,1444697
9	457,1	4,68215434	8,53768463	91,4623154
8	184,6	1,89088972	10,4285744	89,5714256
4,5	999,2	10,2349784	20,6635527	79,3364473
3,15	622,2	6,37330219	27,0368549	72,9631451
1	1425,2	14,5985701	41,635425	58,364575
0	5697,9	58,364575	100	0
La masse total	9762,6			

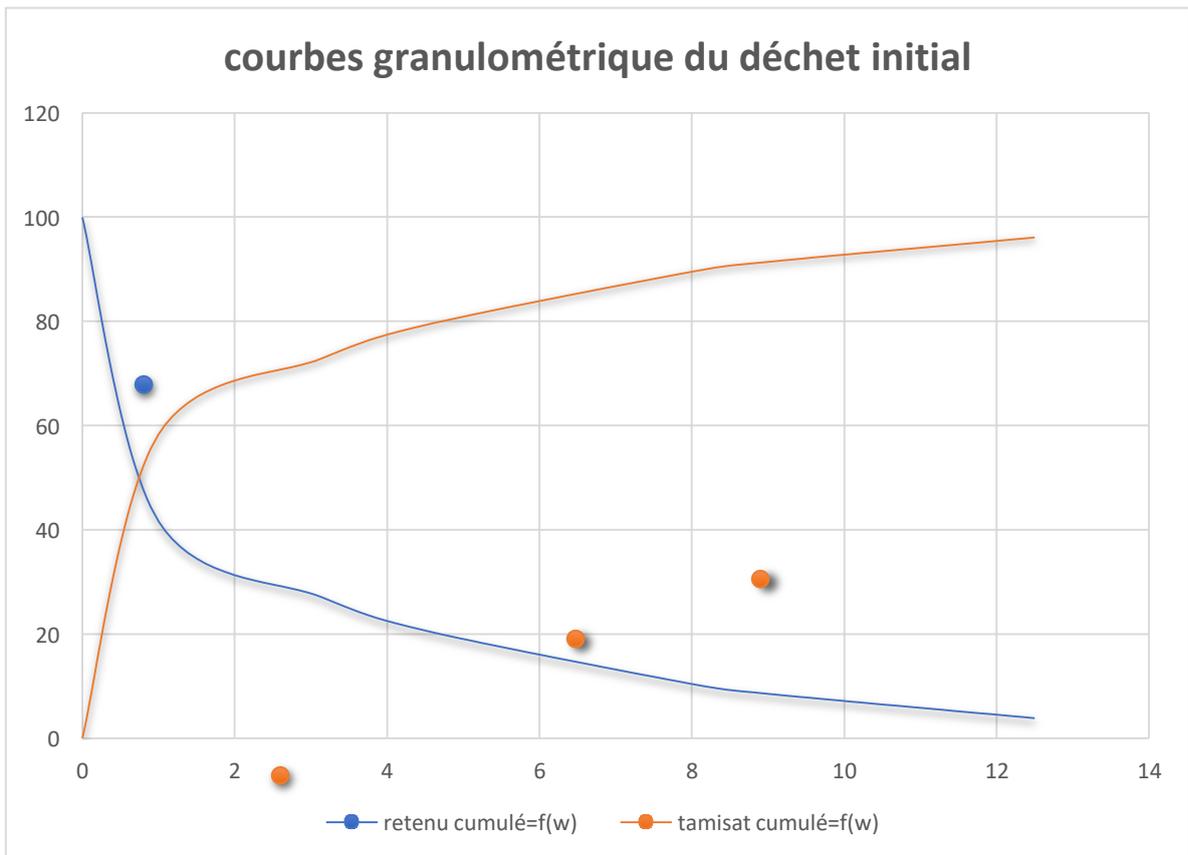


Figure III.2 : courbe granulométrique de déchet initial

Les diamètres suivants représentent respectivement le diamètre aux différents pourcentages de tamisât.

Pour avoir leurs valeurs il suffit de projeter le pourcentage sur la courbe de tamisât cumulé puis de lire la valeur.

Tableau III.5 : diamètres aux différents pourcentages de tamisât de déchet initial

Diamètre	Valeurs (mm)		D _Φ	Valeurs
D ₃₀	0.364		D _{84Φ}	-2.596
D ₆₀	1.091		D _{16Φ}	2.139
D ₁₀	0.136		D _{95Φ}	-3.552
D ₈₄	6.045		D _{5Φ}	3.458
D ₁₆	0.227			
D ₉₅	11.727			
D ₅	0.091			
D ₂₅	0.318			
D ₇₅	3.545			

Tableau III.6 : différents coefficients de déchet initial

Coefficient	Lois	Résultat	Observation
Module de finesse (Mf)	$\frac{\Sigma \text{des refus cumulés}}{100}$	2,12157622	La facilité de mise en œuvre au détriment probable de la résistance.
Coefficient de courbure (Cc)	$C_c = \frac{D_{30}^2}{D_{60}D_{10}}$	0,89297460	Cc < 1 donc le déchet est mal gradué.
Coefficient d'uniformité (Cu)	$C_u = \frac{D_{60}}{D_{10}}$	8.02205882	Cu > 3 donc La granulométrie est variée ou encore étalée
Ecart type (σ)	$\sigma = \sqrt{\frac{D_{84}}{D_{16}}}$	5.160422071	Le classement est mauvais parce que σ est très loin de 1
Indice de trask (So)	$S_o = \sqrt{\frac{D_{25}}{D_{75}}}$	0.299505940	L'indice est entre 0 et 1.17 donc l'échantillon est très bien classé
Indice de dispersion de folk (D_{fw})	$DFW = \frac{D_{84} - D_{16}}{4} + \frac{D_{95} - D_{5}}{6.6}$	-2.24587121	L'indice est < 0.35 donc il est très bien trié

On concasse les retenus des tamis (1, 2, 3, 4). Après avoir mélangé toutes les masses obtenues au concassage et celle des tamis (5, 6, et le fond de tamis) on passe au broyage de ces dernières jusqu'à 2mm.

On étale toute la masse de l'échantillon sur une surface plate sous forme d'une galette à une épaisseur inférieure ou égale à 2mm et on quarté puis on la partage en quatre quarts égaux, dont on prélève deux quarts opposés. Les deux autres quarts seront ainsi gardés comme témoins. La même procédure est suivie jusqu'au 4ème quartage.

Suivant la méthode de richard.

$$Q_i \geq K \cdot d^2 \quad \text{III.16}$$

On suppose que c'est homogène donc on prend k=0.1

A cette étape on prend 803g et on les broie jusqu'à ≤100 μm qui va servir pour la substitution du ciment. Et on broie la masse témoin (475.3g) jusqu'à 1mm pour pouvoir continuer le quartage selon la méthode de richard en arrivant au 6ème quartage on arrête et on broie l'échantillon restant jusqu'à 40μm qui va servir aux analyses chimiques. Le schéma suivant présente les différentes étapes de préparation mécanique d'échantillon :

Témoins (1)
 $Q_{t1} = 4699.5g$

$Q_1 = 4841g$

Témoins (2)
 $Q_{t2} = 2205.2g$

$Q_2 = 2586.9g$

Témoins (3)
 $Q_{t3} = 1287.4g$

$Q_3 = 1288.1g$

Témoins (4)
 $Q_{t4} = 475.3g$

$Q_4 = 803g$

$D \leq 1mm$

Témoins (5)
 $Q_{t5} = 214.7g$

$Q_5 = 260.8g$

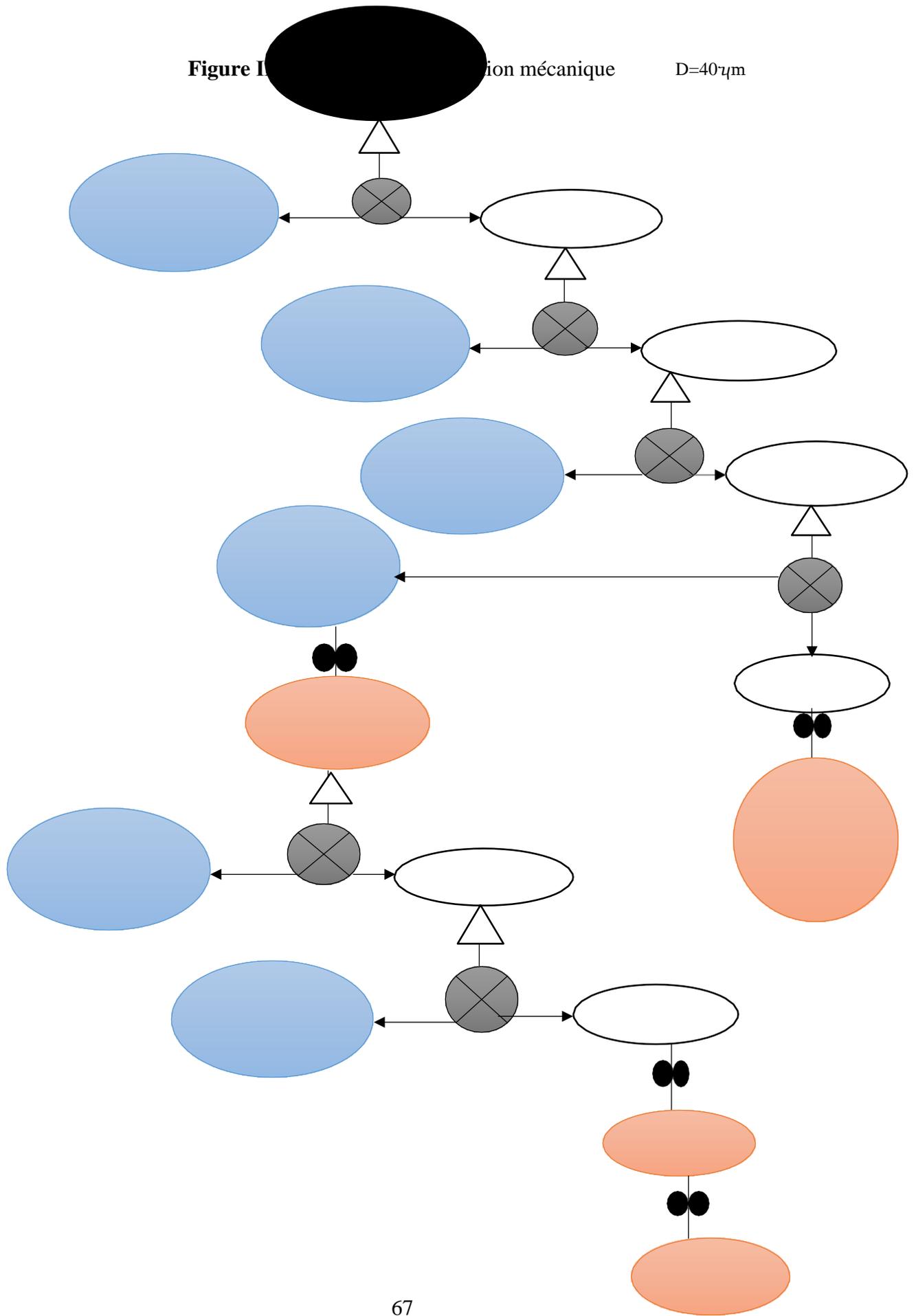
$D = 100\mu m$
 Pour la substitution
 de ciment

Témoins (6)
 $Q_{t6} = 124.33g$

$Q_6 = 136.2g$

$D = 500\mu m$

Figure 11 : Simulation mécanique D=40 μ m



III.3. Analyses granulométriques

Dans notre cas d'étude de déchet à 2mm et à 1mm, les courbes granulométriques ainsi étudiées présentent des coefficients d'uniformité (C_u) assez stable, avec des valeurs nettement supérieures à 3, laissant dire que nos échantillons présentent une granulométrie étalée pour des valeurs de $C_u = [3.31-10]$. Contrairement au coefficient de courbure (C_c), où on constat que nos échantillons présentent une granulométrie bien graduée (continuité bien répartie) pour tous les échantillons, seul l'échantillon initial qui présente une granulométrie granulométries male répartie (continuité mal répartie), Pour approfondir la connaissance des sédiments et du régime de sédimentation sur la base des courbes granulométriques et en utilisant les formules de (R.L. Folk & W.C. Ward 1957) nous avons calculé certains paramètres granulométriques. D'après les résultats de l'analyse « sorting index », les échantillons de déchet varient entre $[0.2995-0.6417]$ qui laisse dire que notre échantillon présente une classification stable et l'échantillon est très bien classé.

D'après les résultats de l'analyse d'indice de dispersion de Folk et Ward pour les échantillons de déchet, on constate que les valeurs de dispersion associées à nos échantillons sont des valeurs à signe négatif étalant sur $[-1.169 ; -2.245]$, et d'après l'échelle logarithmique de Folk et Ward 1957, on constate que les échantillons associés présentent une dispersion très bien triée avec des valeurs $D_{FW} \ll 0.35$.

- **Déchet de [0 – 2]mm**

Tableau III.7 : tamisat et refus cumulé de déchet [0-2]mm

D (μm)	Tamisât cumulé (%)	Refus cumulé (%)
2000	99,968	0,032
1112,773	84,729	15,271
677,048	53,608	46,392
411,938	42,334	57,666
250,637	29,006	70,994
152,496	20,002	79,998
92,783	11,52	88,48
56,452	7,588	92,412
34,347	3,987	96,013
20,898	0,772	99,228
4,707	0,099	99,901
1,06	0,088	99,912
0,088	0	100



Figure III.4 : courbe granulométrique de déchet [0-2]mm

Les diamètres suivants représentent respectivement le diamètre aux différents pourcentages de tamisât. Pour avoir leurs valeurs il suffit de projeter le pourcentage sur la courbe de tamisât cumulé puis de lire la valeur.

Tableau III.8 : diamètres aux différents pourcentages de tamisât de déchet [0-2]mm

Diamètre	Valeurs (µm)		D _Φ	Valeurs
D ₃₀	250		D _{84Φmm}	-0.1375
D ₆₀	750		D _{16Φmm}	3.1004
D ₁₀	75		D _{95Φmm}	-0.6323
D ₈₄	1100		D _{5Φmm}	4.5873
D ₁₆	116.66			
D ₉₅	1550			
D ₅	41.66			
D ₂₅	200			
D ₇₅	933.33			

Tableau III.9 : différents coefficients de déchet [0-2]mm

Coefficient	Lois	Résultat	Observation
Module de finesse (Mf)	$\frac{\Sigma \text{des refus cumulés}}{100}$	17,468986	/
Coefficient de courbure (Cc)	$C_c = \frac{D_{30}^2}{D_{60}D_{10}}$	1.111111	1 < Cc < 3 donc il est bien gradué
Coefficient d'uniformité (Cu)	$C_u = \frac{D_{60}}{D_{10}}$	10	Cu > 3 donc La granulométrie est variée ou encore étalée.
Ecart type (σ)	$\sigma = \sqrt{\frac{D_{84}}{D_{16}}}$	3.0706856 9	Le classement est mauvais lors qu'il s'éloigne de 1
Indice de trask (So)	$S_o = \sqrt{\frac{D_{25}}{D_{75}}}$	0.462910	L'indice est entre 0 et 1.17 donc l'échantillon est très bien classé
Indice de dispersion de folk (D _{fw})	$DFW = \frac{D_{84\phi} - D_{16\phi}}{4} + \frac{D_{95\phi} - D_{5\phi}}{6.6}$	-1.6003235	L'indice est < 0.35 donc il est très bien trié

- **Déchet [0-1]mm**

Tableau III.10 : tamisat et refus cumulé de déchet [0-1]mm

D(μ m)	Tamisât cumulé (%)	Refus cumulé (%)
125,009	99,887	0,113
113,184	98,978	1,022
102,477	94,75	5,25
92,783	92,446	7,554
63,35	75,042	24,958
56,452	69,19	30,81
34,347	35,042	64,958
20,898	17,554	82,446
12,715	6,83	93,17
7,736	5,456	94,544
4,707	4,663	95,337
2,863	3,655	96,345
1,742	3,015	96,985
1,06	2,997	97,003
0,645	2,997	97,003
0,393	2,982	97,018
0,238	2,943	97,057
0,145	2,23	97,77
0,088	0,452	99,548

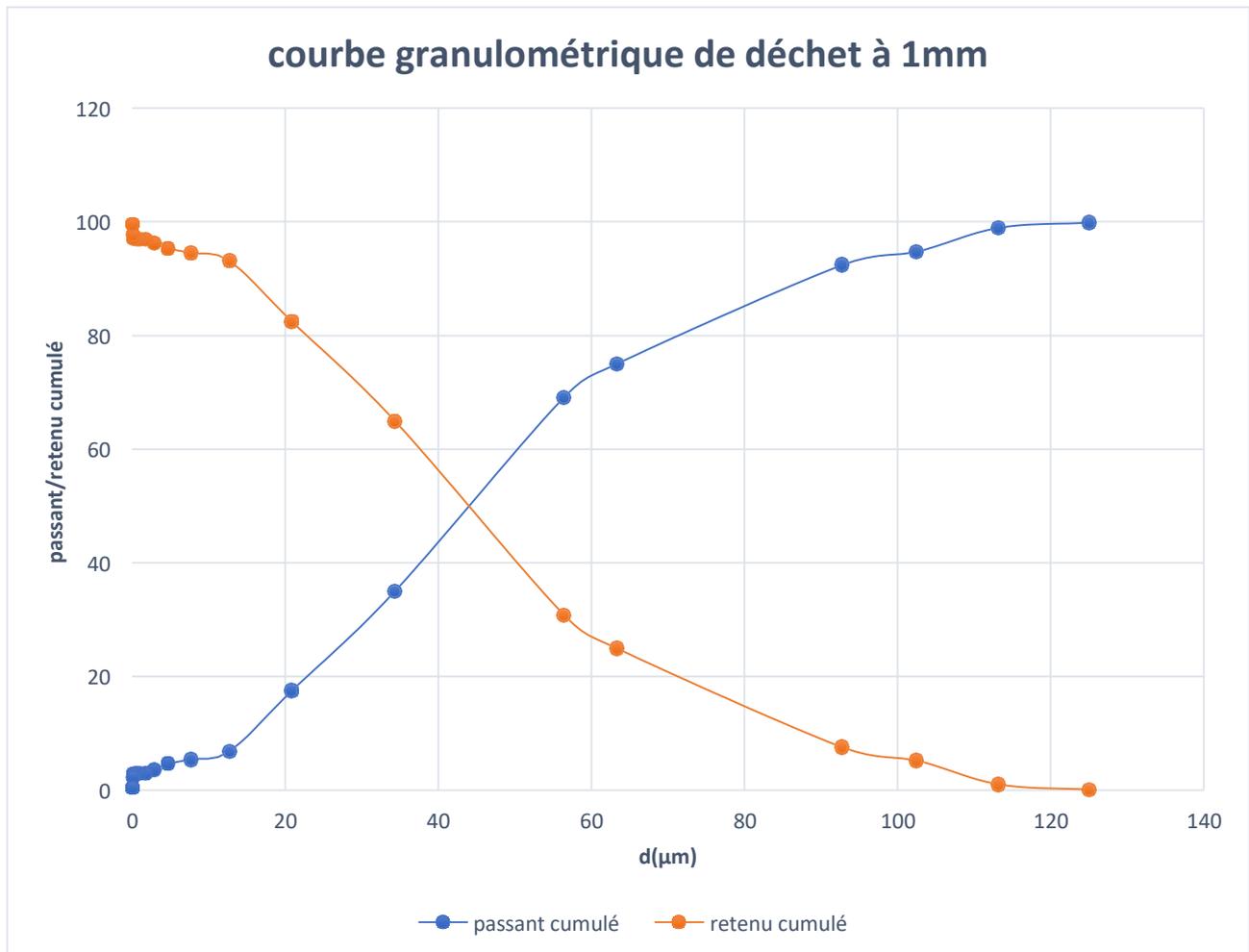


Figure III.5 : courbe granulométrique de déchet [0-1]mm

Tableau III.11 : diamètres aux différents pourcentages de tamisât de déchet [0-1]mm

Diamètre	Valeurs (μm)		D _Φ	Valeurs
D ₃₀	30.48		D _{84Φmm}	3.6611
D ₆₀	50.48		D _{16Φmm}	5.6439
D ₁₀	15.24		D _{95Φmm}	3.2698
D ₈₄	79.05		D _{5Φmm}	7.7148
D ₁₆	20.00			
D ₉₅	103.81			
D ₅	4.76			
D ₂₅	26.67			
D ₇₅	64.76			

Tableau III.12 : différents coefficients de déchet [0-1]mm

Coefficient	Lois	Résultat	Observation
Module de finesse (Mf)	$\frac{\Sigma \text{des refus cumulés}}{100}$	12,78891	
Coefficient de courbure (Cc)	$C_c = \frac{D_{30}^2}{D_{60}D_{10}}$	1.20761	1 < Cc < 3 donc il est bien gradué
Coefficient d'uniformité (Cu)	$C_u = \frac{D_{60}}{D_{10}}$	3.31	Cu > 3 donc La granulométrie est variée ou encore étalée.
Ecart type (σ)	$\sigma = \sqrt{\frac{D_{84}}{D_{16}}}$	0.64174	Le classement est optimal parce qu'il est proche 1
Indice de trask (So)	$S_o = \sqrt{\frac{D_{25}}{D_{75}}}$	0.64174	L'indice est entre 0 et 1.17 donc l'échantillon est très bien classé
Indice de dispersion de folk (D _{fw})	$DFW = \frac{D_{84} - D_{16}}{4} + \frac{D_{95} - D_5}{6.6}$	-1.16918	L'indice est < 0.35 donc il est très bien trié

- **Ciment**

Tableau III.13 : tamisat et refus cumulé de ciment

D (µm)	Passant cumulé (%)	Retenu cumulé (%)
92,783	99,933	0,067
63,35	99,897	0,103
34,347	73,042	26,958
20,989	22,269	77,731
12,715	8,01	91,99
7,736	7,288	92,712
4,707	4,621	95,379
1,742	3,025	96,975
1,06	2,922	97,078
0,393	2,762	97,238
0,145	2,117	97,883
0,088	0,422	99,578

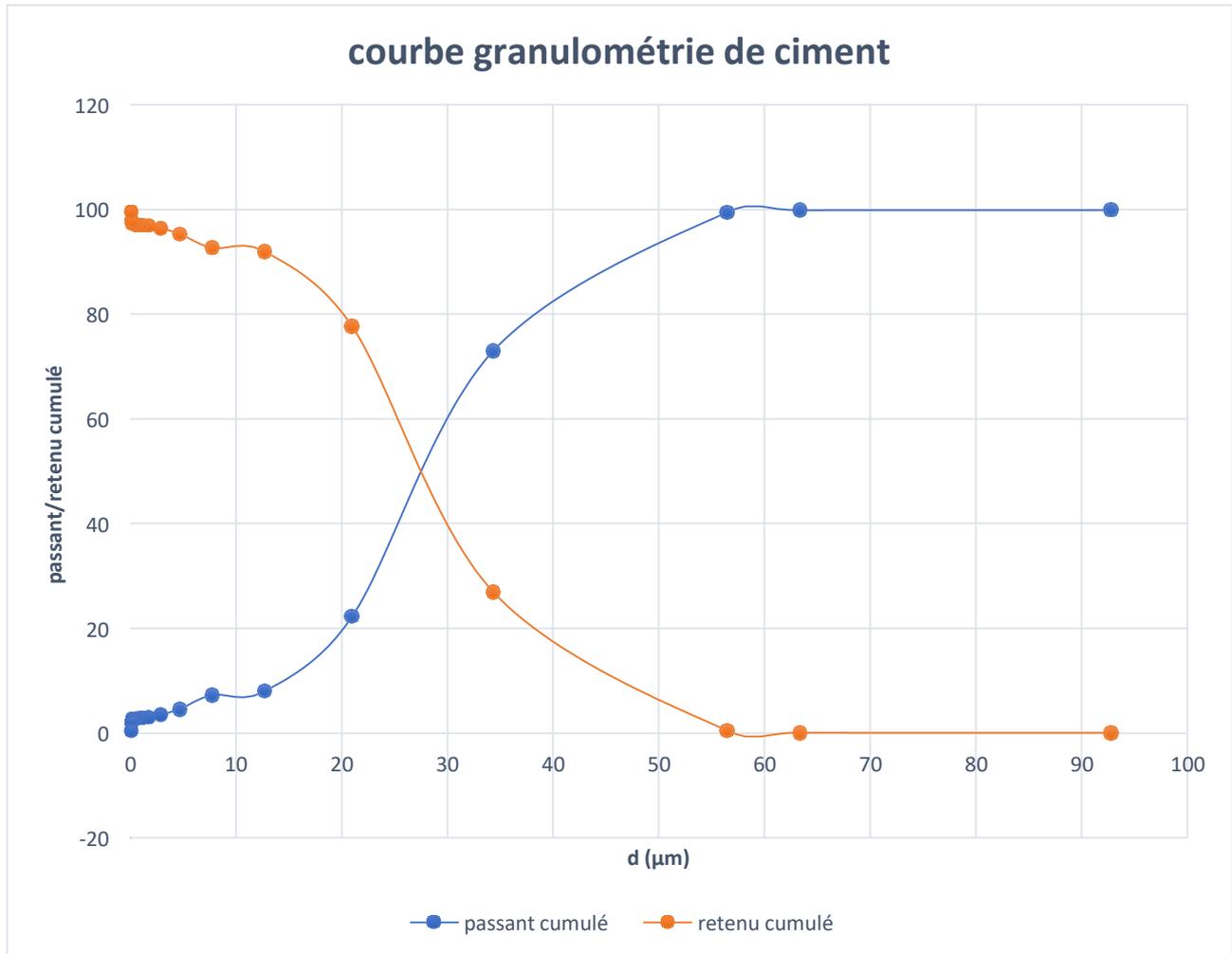


Figure III.6 : courbe granulométrique de ciment

Tableau III.14 : diamètres aux différents pourcentages de tamisât de ciment

Diamètre	Valeurs (µm)	D _φ	Valeurs
D ₃₀	23.21	D _{84φmm}	4.593
D ₆₀	30	D _{16φmm}	5.751
D ₁₀	14.29	D _{95φmm}	4.261
D ₈₄	41.43	D _{5φmm}	7.644
D ₁₆	18.57		
D ₉₅	52.14		
D ₅	5		
D ₂₅	22.14		
D ₇₅	35.71		

Tableau III.15 : différents coefficients de ciment

Coefficient	Lois	Résultat	Observation
Module de finesse (Mf)	$\frac{\Sigma \text{des refus cumulés}}{100}$	11,65037	/
Coefficient de courbure (Cc)	$C_c = \frac{D_{30}^2}{D_{60}D_{10}}$	1.2566	1 < Cc < 3 donc il est bien gradué
Coefficient d'uniformité (Cu)	$C_u = \frac{D_{60}}{D_{10}}$	2.0994	Cu < 3 donc La granulométrie est uniforme ou encore serrée.
Ecart type (σ)	$\sigma = \sqrt{\frac{D_{84}}{D_{16}}}$	1.4937	Le classement est optimal parce qu'il est proche 1
Indice de trask (So)	$S_o = \sqrt{\frac{D_{25}}{D_{75}}}$	0.7874	L'indice est entre 0 et 1.17 donc l'échantillon est très bien classé
Indice de dispersion de folk (D _{fw})	$DFW = \frac{D_{84} - D_{16}}{4} + \frac{D_{95} - D_5}{6.6}$	-0.802	L'indice est < 0.35 donc il est très bien trié

III.4. Analyse infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF)

III.4.1. IR déchet

Les résultats de l'analyse IR de déchet obtenu sont présentés dans la figure et le tableau suivant. D'après les études menées [42], (2007) les bandes d'absorption obtenues peuvent être identifiées comme suit :

D'après le spectre IR nous observons la présence des bandes correspondant à la variation de la liaison Si-O, et on voit la présence de certains composés (les liaisons métal-oxygène) tel que le fer (Fe-O), l'aluminium (Al-O), magnésium (Mg-O) et la bande observée autour de 1673cm⁻¹ correspond à l'eau intermoléculaire. On observe ainsi une bande de calcium (Ca-OH) autour de 1481cm⁻¹. La grande intensité de ces bandes larges masque la présence de certains autres composés comme l'eau libre...

Tableau III.16 : identification des bandes observées sur spectres IR pour le déchet

Légende	Identification des bandes	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
D	Fe-OH	1589
E	Ca-OH	1481
G	Al-O	899
H	Si-O	787
I	Fe-O	696
J	Mg-O	559

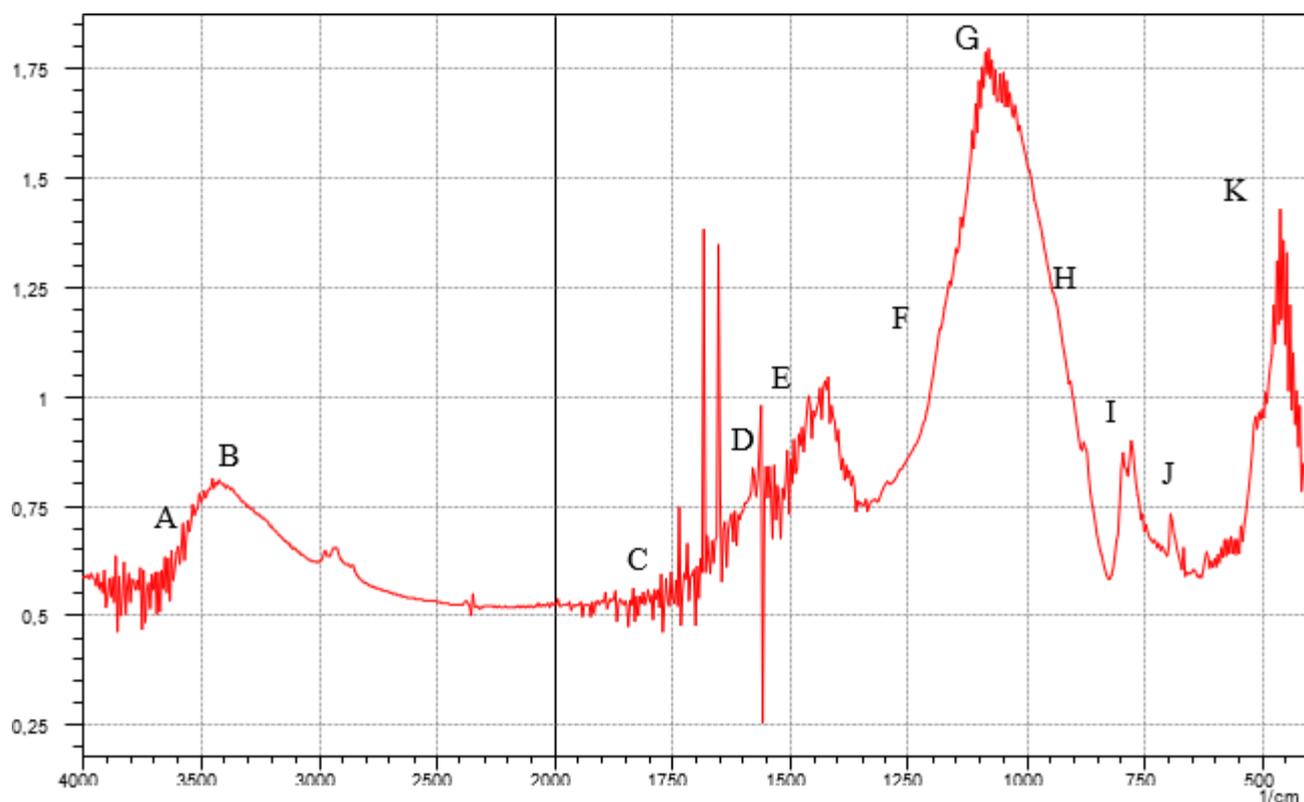


Figure III.7 : Infrarouge de déchet

III.4.2. IR d'Oxyde de Graphene

Les résultats de OG obtenu par l'infrarouge sont présentés dans la figure et le tableau suivant. D'après les études menées par Zhang et al., (2010) et Adebisi et al., (2007) les bandes d'absorption obtenues peuvent être identifiées comme suit

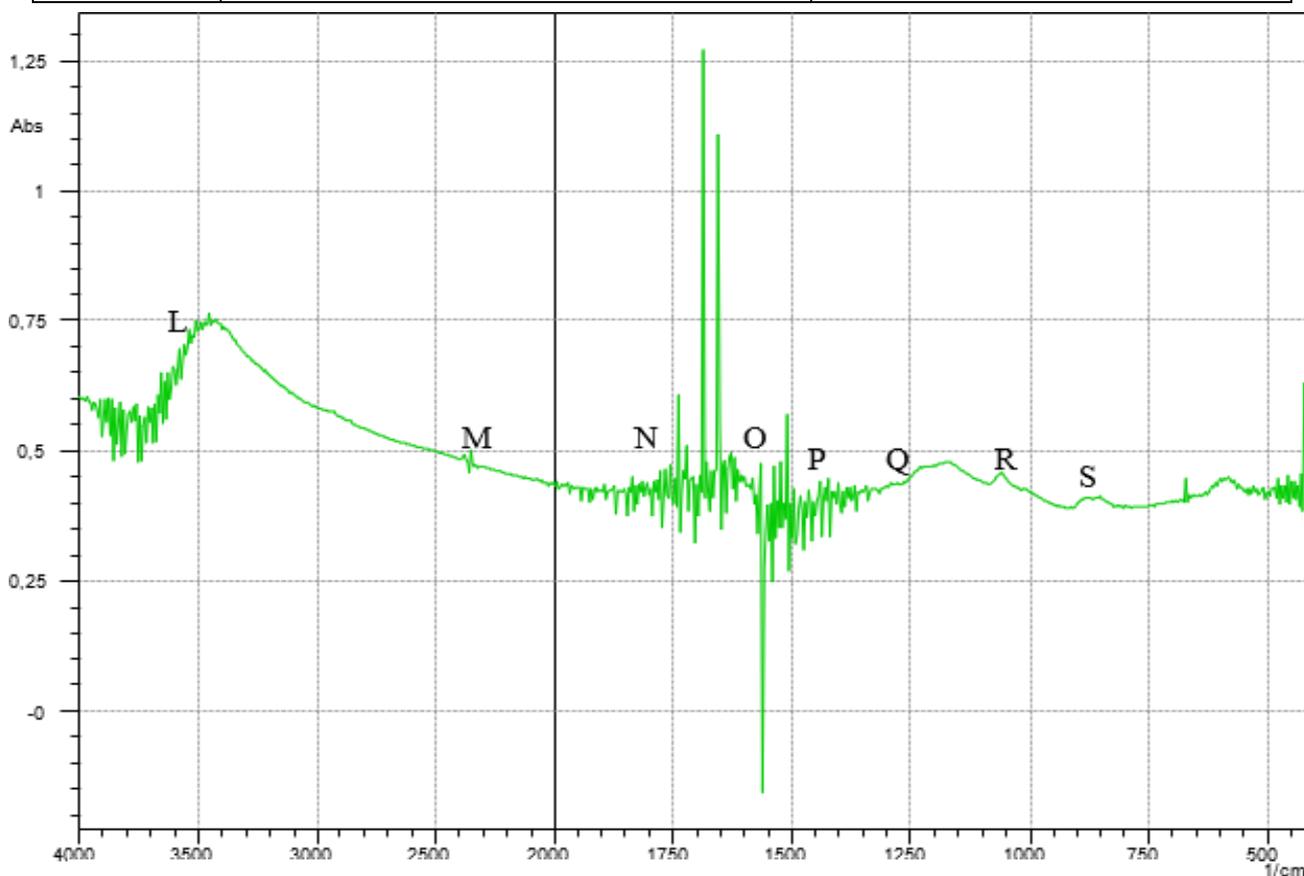
Le spectre IR montre que l'oxyde de Graphene GO possède des bandes de d'élongation intenses associées aux vibrations d'allongement des fonctions alcène (C=C) à 1523cm^{-1} et époxyde (C-O-C) à 1175cm^{-1} . L'OG est fortement hygroscopique et la large bande d'élongation (O-H) autour de 3591cm^{-1} associée à l'eau piégée dans la structure de GO superposée à la bande d'élongation hydroxyle sur le spectre FT-IR.

Et nous observons la présence de cétone (C=O) autour de 1716cm^{-1} et des aldéhydes (CHO) autour de 2394cm^{-1} , ainsi qu'un pic autour de 1285cm^{-1} caractérise la déformation dans le plan de liaison C-H d'un méthylène (CH_2), un autre pic autour de 1469cm^{-1} caractérisant une l'élongation de liaison C-H d'un méthyle (CH_3) et un autre dernier pic à faible intensité autour de 735cm^{-1} caractérise la déformation hors plan de la liaison C-H dans un composé aromatique.

La présence des groupes fonctionnels oxygénés tel que C=O confirme que le graphite a un effet oxydé pour devenir de l'oxyde de Graphene et la présence des groupes de C=C est une preuve que malgré la formation de GO la structure principale de graphite en couche reste encore maintenue.

Tableau III.17: identification des bandes observées sur spectres IR pour l'oxyde de Graphene

Légende	Identification des bandes	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)
L	O-H	3591
M	CHO	2394
N	C=O	1716
O	C=C	1523
P	Déformation d'un C-H d'un CH ₂	1469
Q	Déformation de C-H d'un CH ₃	1285
R	C-O-C	1175
S	Déformation C-H d'un composé aromatique	735

**Figure III.8 :** Infrarouge oxyde de Graphene

III.4.3. IR de ciment

Les résultats de ciment obtenus par IR sont présentés dans la figure et le tableau suivant. D'après les études menées par Zhang et al., (2010) et Adebisi et al., (2007) les bandes d'absorption obtenues peuvent être identifiées comme suit :

Nous observons la présence de bande correspondant la liaison Si-O, cette liaison peut provenir du quartz (SiO₂), et on voit la présence de certains composés (les liaisons métal-oxygène) tel que le fer

(Fe-O), l'aluminium (Al-O), et la bande observée autour de 1673cm^{-1} correspond à l'eau intermoléculaire. On observe ainsi une bande caractéristique de la portlandite (O-H) autour de 3444cm^{-1} , et aussi celle de calcium (Ca-OH) autour de 1424cm^{-1} . La grande intensité de ces bandes larges masque la présence de certain autre composé comme l'eau libre.

Tableau III.18 : identification des bandes observées sur spectres IR pour le ciment

Légende	Identification des bandes	Nombres d'ondes (cm^{-1})
T	O-H	3444
U	H ₂ O adsorbé	1681
V	Fe-OH	1566
W	Ca-OH	1424
X	Si-O	1104
Y	Al-O	925
Z	Fe-O	526

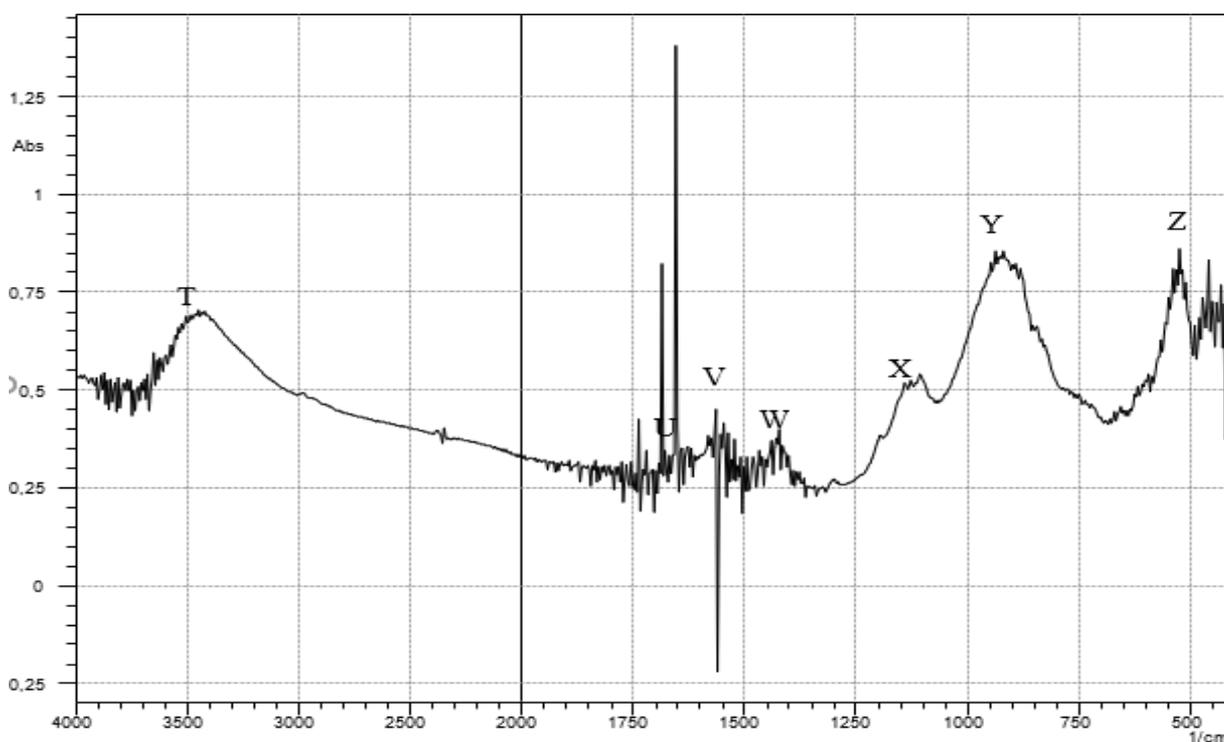


Figure III.9 : Infrarouge ciment

III.5. Pourcentage d'humidité

$$H(\%) = \frac{M_0 - M_{0s}}{M_0} \times 100 \quad \text{III.17}$$

On observe que le déchet prend légèrement de l'humidité au cours de sa réduction par broyage. La quantité ainsi prise est faible ce qui montre que l'échantillon est composé principalement d'oxyde comme est montré précédemment dans l'IR.

Tableau III.19 : pourcentages d'humidités au diamètre différents

Essaie	1 ^{er} essaie			2 ^{eme} essaie		
	M ₀ (g)	M _{0s} (g)	H (%)	M ₀ (g)	M _{0s} (g)	H (%)
Déchet à 2mm	5	4.94	1.2	5	4.95	1
Déchet à 1mm	5	4.95	1	5	4.95	1
Déchet à 100 μ m	5	4.95	1	5	4.94	1.2
Déchet à 40 μ m	5	4.93	1.4	5	4.93	1.4
Ciment	5	4.85	3	5	4.88	2.4

III.6. Analyse Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

Les résultats enregistrés dans le tableau montrent que les concentration moyennes des métaux lourds dangereux ne sont pas importantes et ne dépassent pas les normes exigées par la réglementation en vigueur. Donc on constate que le déchet caractérisé n'est pas dangereux. Ce qui nous incite à opter pour la revalorisation de ce dernier.

Le déchet de l'unité industrielle a été caractérisé par la mise en lixiviation (TCLP) à l'état brut (granulométrie 2mm).

Tableau III.20 : composition chimique du déchet trouvé par la SAA.

Echantillon	Déchet à 2mm (1)		Déchet à 2mm (2)		Norme NF X31-21
	Teneur mg/l	Teneur mg/kg	Teneur mg/l	Teneur mg/kg	Teneur mg/kg
Fe	1.0158	20.316	0.7962	15.924	Non déterminer
Zn	0.0470	0.940	0.0490	0.9800	<200
Pb	0.0030	0.060	0.0030	0.0600	<50
Cu	0.0020	0.040	0.0020	0.0400	ND
Cd	0.0000	0.000	0.0000	0.0000	<50
Cr	0.0000	0.000	0.0000	0.0000	<5
Ca	0.6820	13.64	0.6920	13.840	Non déterminer (ND)

III.7. Analyse chimique (ICP)

- ICP des solutions de la TCLP**

Les résultats d'analyse ICP des matières mises en lixiviation (TCLP) enregistrés dans le tableau montrent que les concentration moyennes des métaux lourds dangereux ne sont pas importantes et ne dépassent pas les normes exigées par la réglementation en vigueur. Ce qui confirme les résultats trouver avec la SAA. Ce qui nous incite à opter pour la revalorisation de ce dernier.

Tableau III.21 : composition chimique du déchet trouvé par la ICP (échantillon TCLP)

Echantillon	Déchet		Ciment		Go		Norme NF X31-21
	Teneur en ppm	Teneur en mg/Kg	Teneur en ppm	Teneur en mg/Kg	Teneur en ppm	Teneur en mg/Kg	Teneur en mg/Kg
Cd	0.000	0	0.001	0.2	0.001	0.2	<50
Co	0.000	0.0	0.001	0.2	0.000	0.0	<50
Cu	0.003	0.6	0.002	0.4	0.001	0.2	ND
Cr	0.009	1.8	0.000	0.0	0.001	0.2	<5
Fe	0.021	4.2	0.050	10	0.003	0.6	ND
Pb	0.001	0.2	0.007	1.4	0.001	0.2	<50
Mn	0.002	0.4	0.001	0.2	0.002	0.4	ND
Hg	0.000	0.0	0.000	0.0	0.000	0.0	<5
Ni	0.001	0.2	0.010	2.0	0.001	0.2	<50
Mg	0.035	7.0	0.005	1.0	0.002	0.4	ND
Zn	0.003	0.6	0.002	0.4	0.001	0.2	<200

- **ICP des échantillons mise en lixiviation**

Et les résultats des échantillon mise à l'attaque acide enregistrés dans le tableau montrent que les concentration moyennes de certains métaux tel que Cd, Co, Hg ne sont pas importantes et ne dépassent pas les normes exigées par la réglementation en vigueur. Par contre on trouve que les autres métaux sont à la limite inférieure de détection de ICP donc on doit concentrer la solution de l'attaque acide pour détecter les bonnes concentrations de ces métaux dans les solutions.

Tableau III.22 : composition chimique du déchet trouvé par la ICP (échantillon Attaque Acide)

Echantillon	Déchet		Ciment		Go		Norme NF X31-21
	Teneur ppm	Teneur mg/Kg	Teneur ppm	Teneur mg/Kg	Teneur ppm	Teneur mg/Kg	Teneur mg/Kg
Cd	0.000	0	0.004	50	0.001	12,5	<50
Co	0.000	0	0.003	37,5	0.000	0	<50
Cu	0.010	125	0.036	450	0.004	50	ND
Cr	0.010	125	0.001	12,5	0.003	37,5	<5
Fe	0.055	687,5	1.500	18750	0.008	100	ND
Pb	0.002	25	0.010	125	0.008	100	<50
Mn	0.017	212,5	0.002	25	0.010	125	ND
Hg	0.000	0	0.000	0	0.001	12,5	<5
Ni	0.004	50	0.036	450	0.003	37,5	<50
Mg	0.081	1012,5	0.012	150	0.011	137,5	ND
Zn	0.013	162,5	0.006	75	0.005	62,5	<200

III.8. Résistance mécanique des formulations avant et après le Oxyde de Graphene

III.8.1. Résistances mécaniques des formulations Avant l'ajout de OG

Les figures et les tableaux illustrent l'évolution des résistances mécaniques des matériaux S/S en fonction de leur teneur en déchet. Les résultats montrent que les résistances mécaniques des matériaux S/S sont supérieures à 1 Mpa, la valeur limite requise par la norme XP X31-211.

Cependant, la résistance mécanique de mortier de référence 0% est beaucoup plus élevée que celle des mortiers modifiés. La résistance mécanique des matériaux diminue à mesure que le pourcentage en masse de déchet augmente. L'ajout de ce dernier au ciment modifie les résistances mécaniques des mortiers en raison de la présence de matières organiques et des éléments de trace métalliques, tels que le zinc et le plomb.

Ces faibles résistances peuvent être expliquées par le pH élevé de la solution interstitielle lors de l'hydratation du ciment qui conduit à la précipitation du plomb sous plusieurs formes : $PbSO_4$, PbO , $Pb(OH)_2$ et un mélange $PbO-Pb(OH)_2$. Ces composés pourraient priver le ciment d'une partie de l'eau d'hydratation et consommer une partie des sulfates pouvant se former dans l'hydrate d'ettringite. De plus, le zinc et le plomb dans le déchet, réduits, par la compétitivité entre espèces, la cinétique de formation de la portlandite $Ca(OH)_2$ et par conséquent, la résistance mécanique des mortiers.

On constate que la 3^{ème} formulation (20% de déchet) représente la meilleure résistance mécanique comparativement aux autres. Par ailleurs, c'est cette formulation qui sera utilisée dans la confection de nouvelles formulations contenant l'oxyde de Graphène comme ajout.

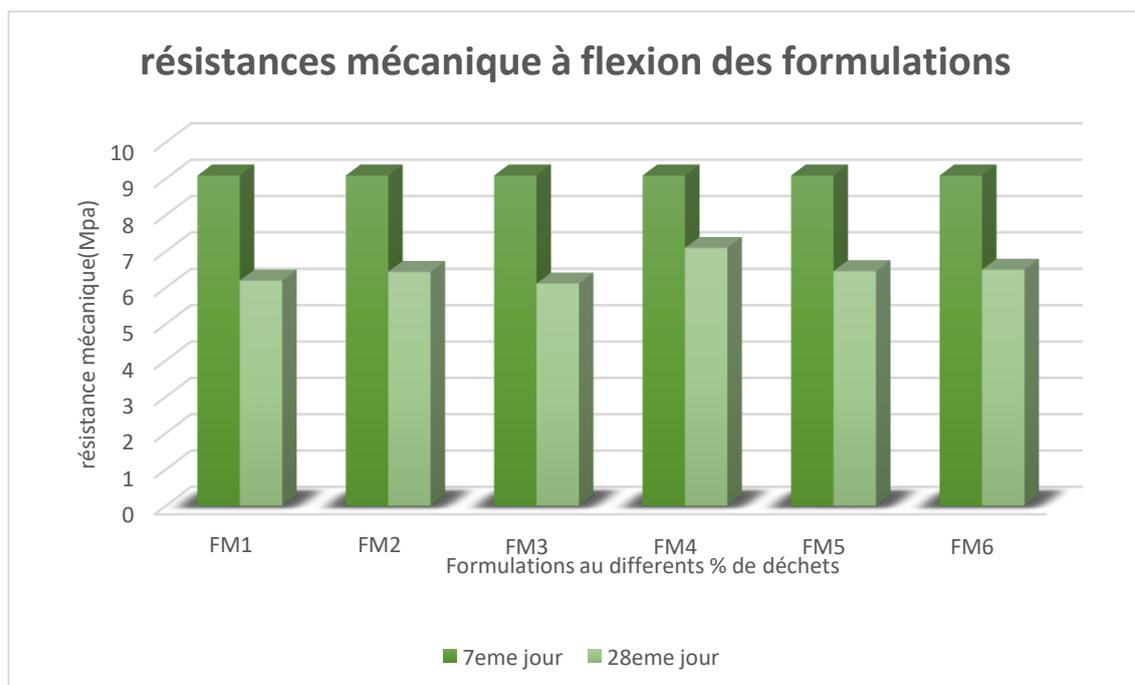


Figure III.10 : résistance mécanique des formulations à flexion

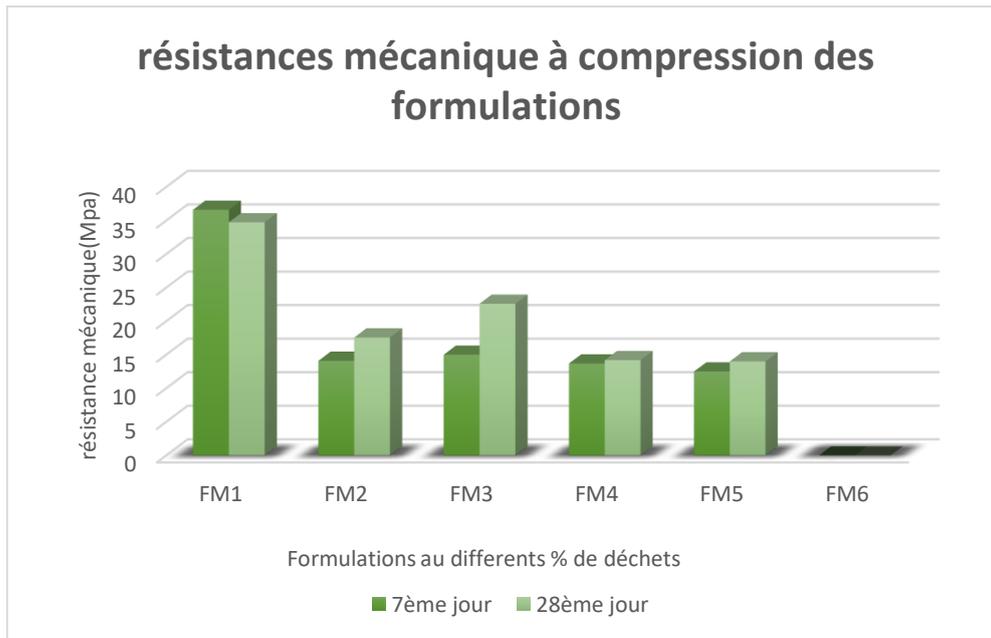


Figure III.11 : résistance mécanique des formulations à compression

III.8.2. Résistances mécaniques des éprouvettes avec l’ajout de l’oxyde de graphene

Les résultats d’essais mécaniques obtenus nous montrent que l’ajout de l’adjuvant (OG) n’a aucune influence sur les résistances mécaniques à la flexion et à la compression des éprouvettes confectionnées dans différentes teneurs en OG ajouté.

Donc la recherche sur ce dernier peut mener à de bons résultats physico-chimiques.

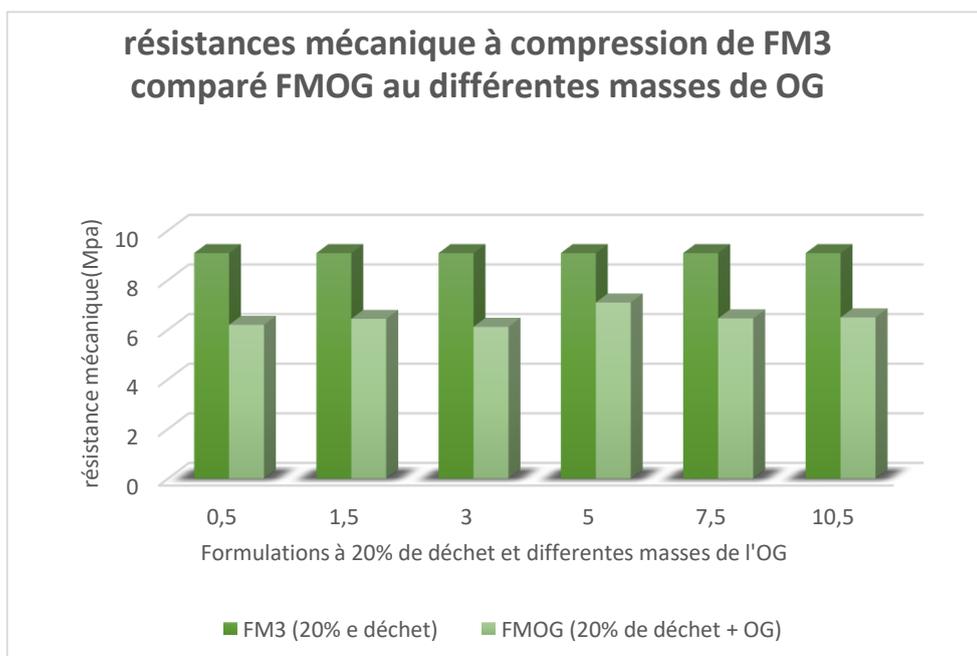


Figure III.12 : résistance mécanique à compression de FM3 comparé FMOG aux différentes masses de OG

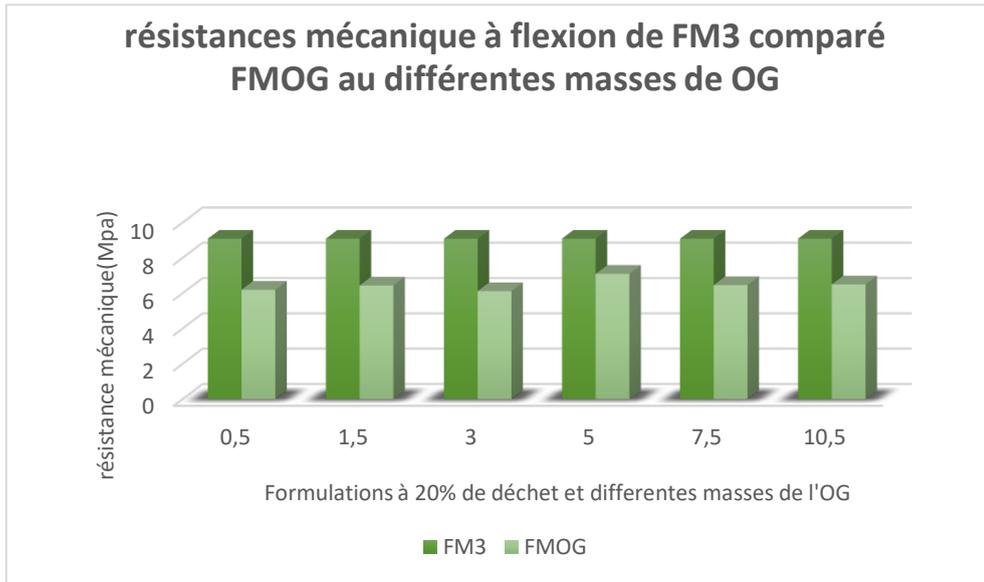


Figure III.13 : résistance mécanique à flexion de FM3 comparé FMOG aux différentes masses de OG

CONCLUSION

CONCLUSION

La gestion des déchets et sous-produits est aujourd'hui un enjeu technique, économique et environnemental pour la société dans son ensemble et les entreprises en particulier.

Nos travaux de recherche au départ s'inscrivent dans la mise au point d'un procédé de traitement efficace et peu coûteux d'un déchet d'une unité industrielle qui est la Stabilisation/Solidification de ce dernier par un ciment de type CEM I, complété de voies de valorisation de ce déchet.

La méthodologie mise en œuvre comprend les étapes suivantes :

L'étude bibliographique réalisée sur les procédés de traitements des déchets et sur les ciments et leurs hydratations nous a éclairé, d'une part, sur les causes et les mécanismes de dégradation lié à la mise en contact avec des matériaux cimentaire avec des solutions agressives et d'autre part, elle aussi permis de rassembler des informations importantes sur la S/S par les liants hydrauliques.

L'étude expérimentale adaptée a été divisée en plusieurs parties la première partie a été consacré à la synthèse de l'oxyde de Graphene, une seconde partie a été dédiée à la préparation mécanique de déchet, une troisième partie est consacré à son tour a une caractérisation physique, chimique, mécanique aux matériaux d'étude (déchet, ciment, oxyde de Graphene), une quatrième partie est consacrée à la réalisation des formulations puis à la détermination des résistances mécaniques de ces dernières.

Différents tests et technique d'analyse (attaque acide, TCLP, SAA, iCP, IR, analyse granulométrique...) ont été utilisés sur nos matériaux afin de caractériser notre déchet et cerner l'impact de l'ajout notre déchet sur les résistances mécanique des matrices cimentaires.

A travers cette étude, on conclut essentiellement ce qui suit :

- Les résultats de caractérisation du déchet de l'unité industrielle montrent que ce dernier n'est pas dangereux car les concentrations des métaux lourds le composant sont inférieures aux normes exigées par la réglementation en vigueur.
- L'infrarouge nous a permis d'identifier les principales phases présentes dans notre déchet, à savoir la portlandite (O-H ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$), C-S-H, Si-O et d'autres phases contenant quelques métaux lourd. De plus, l'interprétation de spectre IR de ce déchet a montré que sa composition minéralogique et comparable à celle de ciment, d'où l'idée d'étudier la possibilité de substituer le ciment par le déchet.
- Les résistances mécaniques à la compression des matériaux S/S sont supérieurs à 1Mpa.
- La résistance mécanique des matériaux diminue à mesure que le pourcentage en masse de déchet augmente. L'ajout de ce dernier au ciment modifie les résistances mécaniques des mortiers en raison de présence des éléments de trace métalliques, tel que zinc et le plomb.
- Par ailleurs, lors de l'étude de l'influence de l'Oxyde de Graphene sur les formulations contenant 20% de déchet, on a constaté que cet adjuvant n'a aucun effet négatif sur la formulation.

En résumé, les résultats de cette partie des travaux de recherche nous montrent que le déchet issu de l'unité industrielle peut être valorisé et appliqué avec succès en tant qu'une partie de ciment portland jusqu'à 20% en poids.

La diversité dans les résultats montre aussi que ce sujet est encore loin d'être épuisé. Nous espérons également que ce travail pourra être une introduction à d'autres recherches.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] BELEBCHOUCHE Ch., 2015. [Étude expérimentale du comportement des matériaux cimentaires exposés à des environnements chimiquement agressifs et modélisation de la lixiviation]. Thèse doctorat : génie civil. Université de Bejaïa, [52-53], [60].
- [2] BELEBCHOUCHE Ch, 2015. [Étude expérimentale du comportement des matériaux cimentaires exposés à des environnements chimiquement agressifs et modélisation de la lixiviation]. Thèse doctorat : génie civil. Université de Bejaia, Page [62] [55].
- [3] Loi n° 01 - 19 du 12 décembre 2001 relative à la gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets. [PDF] EDITION 2002 (184) DISPONIBLE SUR : http://www.cntppdz.com/pdf/01_19.pdf .
- [4] Article Wikipédia disponible sur : <https://fr.wikipedia.org/wiki/D%C3%A9chet> consulté le 13/03/2021.
- [5] MOHAMED Z., 16/07/2013. Étude de l'adsorption dans un système liquide-solide : Solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif. Article disponible sur : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00845070/document> , 04/04/2021.
- [6] Article de site : ETAT DE FRIBOURG STAAT FREIBURG., disponible sur : <https://www.fr.ch/energie-agriculture-et-environnement/dechets-et-sites-pollues/dechets-urbains> . Consulté le 17/03/2021.
- [7] Article de site : ECODAS [PDF] disponible sur : <https://www.fr.ch/energie-agriculture-et-environnement/dechets-et-sites-pollues/dechets-urbains> . Consulté le 18/03/2021.
- [8] Article de site : dictionnaire-environnement., disponible sur : https://www.dictionnaire-environnement.com/dechet_agricole_ID1191.html . Consulté le 18/03/2021.
- [9] Article disponible sur : <https://www.eauxdemarseille-environnement.fr/faq/faq16> . Consulté le 20/03/2021.
- [10] Article de : VertigO – La revue en sciences de l'environnement, Vol7no2, septembre 2006, [PDF], disponible sur : <https://journals.openedition.org/vertigo/2171?file=1> , Page [62].
- [11] ADEME : Solidification-stabilisation sur site, hors site. [SITE]. (12/11/2020).<https://www.selecdepol.fr/fiche-technique/solidification-stabilisation-sur-site-hors-site> ,25/03/2021.
- [12] RADU B., DENISE B : Classification réglementaire et éco-compatibilité des déchets. [SITE]. (10/04/2004), <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-environnement-tiag0/archive-3/classification-reglementaire-et-ecocompatibilite-des-dechets-g2030/> , 28/03/021.

- [13] CHRISTELLE S-T., 1998. [Etude des procédés de stabilisation/solidification (des déchets solides poreux) à base de liants hydrauliques ou de liants bitumineux]. Thèse doctorat : SCIENCES ET TECHNIQUES DU DECHET. L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON, Page [157]
- [14] - EUROPEAN committee for standardization CEN/TC292/WG6. Basic characterization tests for leaching behavior –draft European pre standard N 148, NNI, April 1999, [17]
- [15] Dupain R, Labchon R, Saint-Arroman JC (2009) Granulats,sols , ciments et bétons : Caractérisations des matériaux de génie civil par les essais de laboratoire. Casteilla, France.
- [16] ApichatImyim, Thèse, Méthodologie d'évaluation environnementale des déchets stabilisés/solidifiés par liants hydrauliques. L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2000, [44]
- [17] HADJ SADOK A., Le ciment Portland.[PDF]. (2011), <https://www.ensh.dz/files/Cours/1011/Mat%C3%A9riaux%20de%20construction/Chapitre%20II%20-%20Le%20Ciment.pdf> ,consulté le 25/04/2021.
- [18] MIGUEL T., TECHNO-SCIENCE, Ciment. [Wikipédia]. (12/07/2021), <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Ciment.html> , consulté le 30/08/2021.
- [19] BELEBCHOUCHE Ch., 2015. [Étude expérimentale du comportement des matériaux cimentaires exposés à des environnements chimiquement agressifs et modélisation de la lixiviation]. Thèse doctorat : génie civil. Université de Bejaia, [15] .
- [20] Centre Régional de Documentation Pédagogique d'Amiens. *Filière déchets*. Disponible à l'adresse suivante : http://crdp.ac-amiens.fr/enviro/dechets/dechets_maj_solution_p2_3.htm#1 (consulté en décembre 2005)
- [21] BESKRA U . (s.d.). Consulté le 10 07, 2021, sur thèse valorisation des déchet: <http://thesis.univ-biskra.dz/1000/3/chapitre%2001.pdf>
- [22] DELALDJA. D(2017/2018). Valorisation des déchets industriels . Consulté le 09 28, 2021, sur Dspace.
- [23] ÈRIC M., Le ciment. [PDF].(2017), https://lasim.org/images/doc_gratuite/ciment.pdf , 13/05/2021.
- [24] PREBAY, Y., ANDO, S., DESARNAUD, E. et DESBARBIEUX, T. (2006), In : Les enjeux du développement durable au sein de l'Industrie du Ciment : réduction des émissions de CO₂, Atelier Changement Climatique de l'École des Ponts, 20/05/2021.
- [25] BELEBCHOUCHE Ch., 2015. [Étude expérimentale du comportement des matériaux cimentaires exposés à des environnements chimiquement agressifs et modélisation de la lixiviation]. Thèse doctorat : génie civil. Université de Bejaia, [16].

- [26] ZEMOULI S., CHELGHOUM N : Utilisation du laitier granulé broyé des hauts fourneaux dans la stabilisation des sols. [PDF] 2018, <https://www.ajol.info/index.php/srst/article/view/172537/161940> , 30/05/2021.
- [27] BELEBCHOUCHE Ch., 2015. [Étude expérimentale du comportement des matériaux cimentaires exposés à des environnements chimiquement agressifs et modélisation de la lixiviation]. Thèse doctorat : génie civil. Université de Bejaia,
- [28] Les cendres volantes. (24/04/2019). ACPRESSE, <https://www.acpresse.fr/les-cendres-volantes/> ,30/05/2021.
- [29] [https:// : www.cmca_produits_pouzzolane\(pdf\).](https://www.cmca_produits_pouzzolane(pdf).) 17/03/2019.
- [30] CIMBETON. [pdf], <https://www.infociments.fr/sites/default/files/article/fichier/pdf/CT-T47-2.pdf> ,19/08/2021. [12] .
- [31] Les étapes de la fabrication du ciment, (PDF), [http://www.planete-tp.com/IMG/pdf/Les etapes de la fabrication du ciment cle5d8828.pdf](http://www.planete-tp.com/IMG/pdf/Les_etapes_de_la_fabrication_du_ciment_cle5d8828.pdf) , Consulte le 25/08/2021.
- [32] HADJ SADOK A., Le ciment Portland. [PDF]. (2011), https://www.ensh.dz/files/Cours/1011/Mat%C3%A9riaux%20de%20construction/Chapitre%20II%20_%20Le%20Ciment.pdf ,consulté le 25/04/2021.
- [33] BEGARIN F., 22/11/2021. ETUDE DE PARAMETRES ENDOGENES ET EXOGENES AU CIMENT PORTLAND ORDINAIRE INFLUENÇANT L'HYDRATATION DE SA PHASE PRINCIPALE : LE SILICATE TRICALCIQUE. (Thèse) : Chimie-Physique. UNIVERSITE DE BOURGOGNE, [63] .
- [34] GMIRA A., 2003. Etude structurale et thermodynamique d'hydrates modèle du ciment. Thèse de doctorat : PHYSICO-CHIMIE des MATÉRIAUX. UNIVERSITÉ D'ORLÉANS, [13-14].
- [35] SOUCHU P., Hydratation du ciment Portland.SETEC LERM, 2009. Disponible sur : <http://doc.lerm.fr/lhydratation-du-ciment-portland> ,28/05/2021.
- [36] CYRIL G., 2009. Etude de la qualité du piégeage des matières organiques par la matrice cimentaire vis-à-vis de la lixiviation. Thèse doctorat : Chimie analytique. Université Paul Verlaine – Metz, [29] .
- [37] MARIELLE B., Les différents types de carbone. CARBONE IMPULSE, Disponible sur : <https://carbonimpulse.com/les-differents-types-de-carbone/> , consulté le 30/06/2021.
- [38] GCI – 714 DURABILITÉ ET RÉPARATIONS DU BÉTON, cours de l'Université de Sherbrooke. Disponible sur : [https://cours-examens.org/images/Etudes superieures/Ingeniorat Genie civil/4 annee/Beton arme et precontraint/Durabilite/Chap2_1.pdf](https://cours-examens.org/images/Etudes_superieures/Ingeniorat_Genie_civil/4_annee/Beton_arme_et_precontraint/Durabilite/Chap2_1.pdf) , [28], consulté le 06/06/2021.

- [39] AMIEL J., BRUSSET H., carbone. (Article). Disponible sur : <https://www.universalis.fr/encyclopedie/carbone/> , consultee le 29/06/2021.
- [40] FUTURA SCIENCE : <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-carbone-3873/> Consulté le 29/06/2021.
- [41] HARBEN, P. W., KUZVART, M., 1996, *A global Geology. Industrial Minerals*, Industrials Information Ltd., Metal Bulletin, PLC London.
- [42] FUTURA SCIENCE : DIAMANT, Disponible sur : <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/matiere-diamant-3869/> consulté le 30/06/2021.
- [43] [CLAUDET J.](#), 2016. Diamant. Trust my science, disponible sur : <https://trustmyscience.com/un-diamant-artificiel-plus-dur-que-le-diamant-naturel/> , consulté le 30/06/2021.
- [44] AQUAPORTAIL. Charbon actif, 29/12/2019. <https://www.aquaportail.com/definition-8204-charbon-actif.html> , consulté le 28/06/2021.
- [45] <http://www.cdc.gov/niosh/ipcsnfrn/nfrn0471.html> , fiche de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques , consulté le 29/06/2021.
- [46] NATHALIE M., Fibre de carbon, futura science. <https://www.futurasciences.com/sciences/definitions/physique-fibre-carbone-16081/> , consulté le 30/06/2021.
- [47] KIANG, C.-H., GODDAR Iii, W. A., BEYERS, R. et BETHUNE, D. S. (1996). CARBON NANOTUBES WITH SINGLE-LAYER WALLS. Dans M. Endo, S. Iijima & M. S. Dresselhaus (dir.), Carbon Nanotubes (p. 47-58). Oxford: Pergamon.
- [48] Fullerène, futura science : <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/matiere-fullerene-3871/> , consultée le : 29/06/2021.
- [49] Graphene, futura science : <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-graphene-4713/> , consulté le 05/07/2021.
- [50] Techno science, Graphene : <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Graphene.html> , consultée le : 28/07/2021.
- [51] JEAN-Noël F., Mark O G.,BERNARD P . 2011, Reflets de la physique : <https://www.refletsdelaphysique.fr/articles/refdp/pdf/2011/03/refdp201125p4.pdf> 22/08/2021.
- [52] ALEXIS PINEIRO G., 2021, These. <http://www.theses.fr/s212561> , consulté le 30/07/2021.
- [53] College de la france : <https://www.college-de-france.fr/site/clement-sanchez/Graphenes-Materiaux-du-futur-.htm> , consulté le 30/06/2021.
- [54] <https://archipel.uqam.ca/11187/1/M15495.pdf> consulté le 30/06/2021.
- [55] HUMMERS, W.S. and OFFEMAN, R.E. (1958) Preparation of Graphitic Oxide. Journal of the

AmericanChemical Society, 80, 1339-1339.

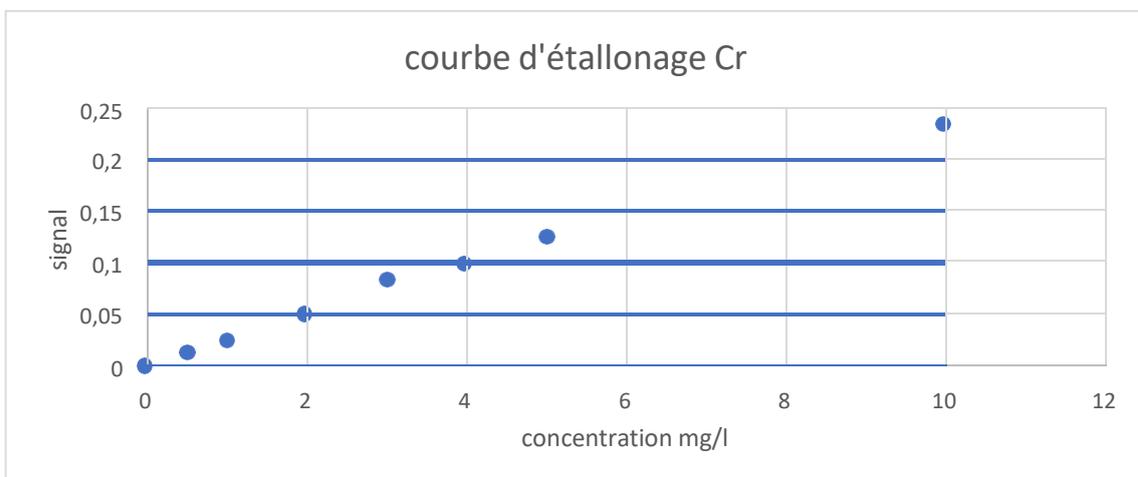
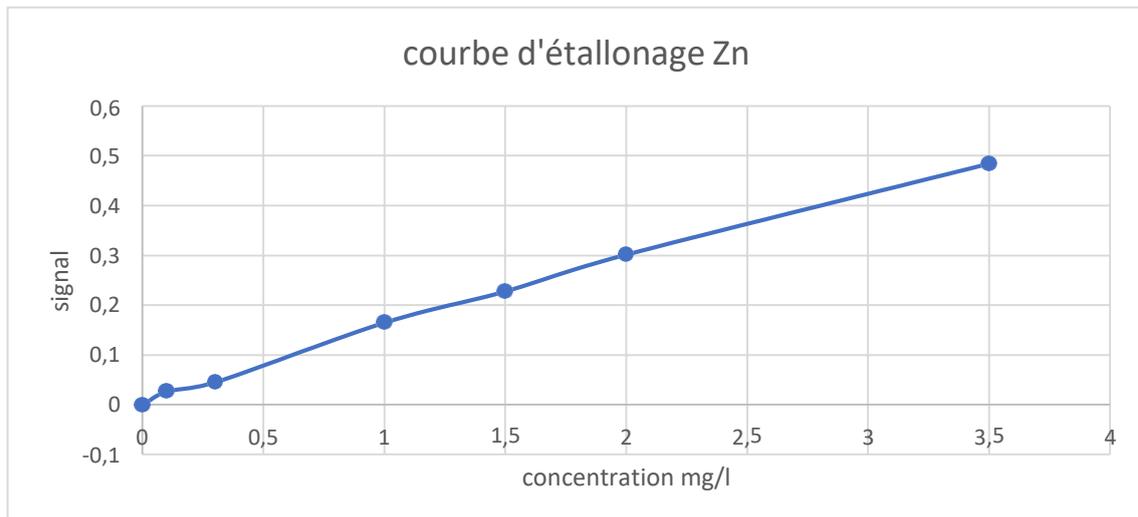
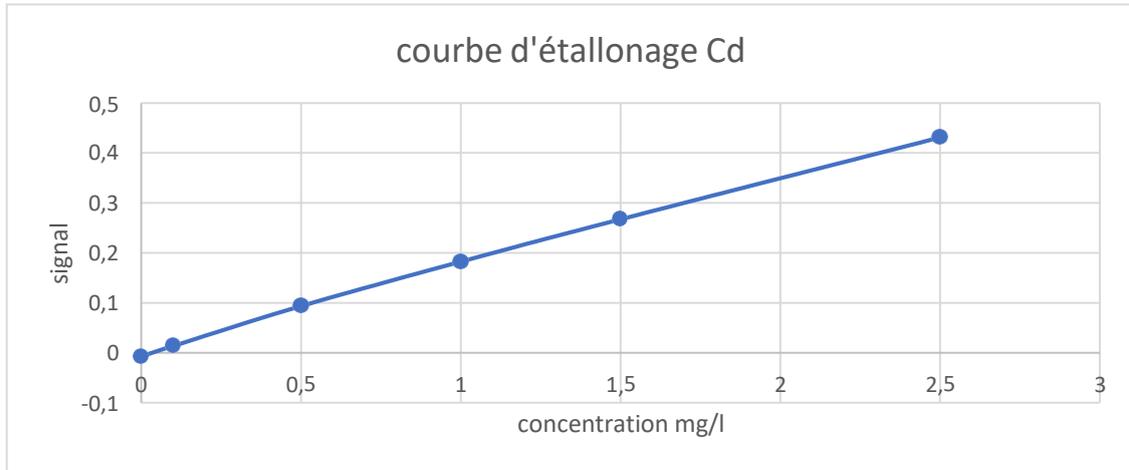
- [56] M. MAJUMBER et al, (pH dependant isotropic to nematic phase transition in chapitre 1 introduction au graphène graphene oxide dispersions reveal droplet liquid crystalline phases) royal society of chemistry, vol 50 (50) =, p. 6668-6671,2014.
- [57] O. EKIZ, M.UREL et al, (reversible electrical reduction and oxidation of graphene oxide) ACSNano,vol. 5 (4), p. 2475-2482, 2011.
- [58] Dr. KARIM MOUSSACEB, optimisation du système de gestion de l'homogénéisation du cru et du processus technologique de fabrication du ciment dans le système carrière usine de fabrication, application aux cimenteries Algériennes, laboratoire de technologie des matériaux et de génie des procédés Thèse Doctorat, université de Bejaia 2007.
- [59] NF P 98-230-1. Préparation des matériaux traités aux liants hydrauliques ou non traités Fabrication des éprouvettes par vibro-compression.Essais relatifs aux chaussées .(1992).
- [60] PIERRE BLAZY, R. J. (2009, 12 10). Criblage - Surfaces criblantes et appareillage. p. 03. Consulté le 10 02, 2021, sur <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/operations-unitaires-tri-et-traitement-des-liquides-et-des-solides-42446210/criblage-j3101/>
- [61] CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. Détermination de la granulométrie, MA. 100 – Gran. 2.0, rév. 1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec, 2015, [11].
- [62] AFNOR (2009) Méthode d'essais des ciments : détermination du temps de prise et de la stabilité NFEN 196-3.
- [63] NF P 15-433 (1994) Méthode d'essais des ciments - Détermination du retrait et du gonflement.
- [64] Institut international d'Ingenierie de l'Eau et de l'Environnement, annexe 2, Analyse granulométrique par tamisage, http://documentation.2ie-edu.org/cdi2ie/opac_css/doc_num.php?explnum_id=861 .
- [65] Malvern Panalytical, Diffraction laser (DL) <https://www.malvernpanalytical.com/fr/products/technology/light-scattering/laser-diffraction>
- [66] Cours Génie civil, Analyse granulométrique d'un sable et d'un gravier (NF EN 933-1) : http://www.cours-genie-civil.com/wp-content/uploads/TP3_stsbat1ANALYSE GRANULO laboratoire materiaux.pdf .
- [67] FOURNIER J, BONNOT-Courtois C, Paris R, Voltaire O, Le Vot M. (2012). Analyses granulométriques, principes et méthodes, CNRS, dinard 100 p.
- [68] MOUDILOU, E., 2000. Cinétiques et mécanismes de relargage des métaux lourds présents En traces dans les matrices cimentaires. Matériaux Minéraux Thesis, Université d'Orléans, Orléans, [218] .

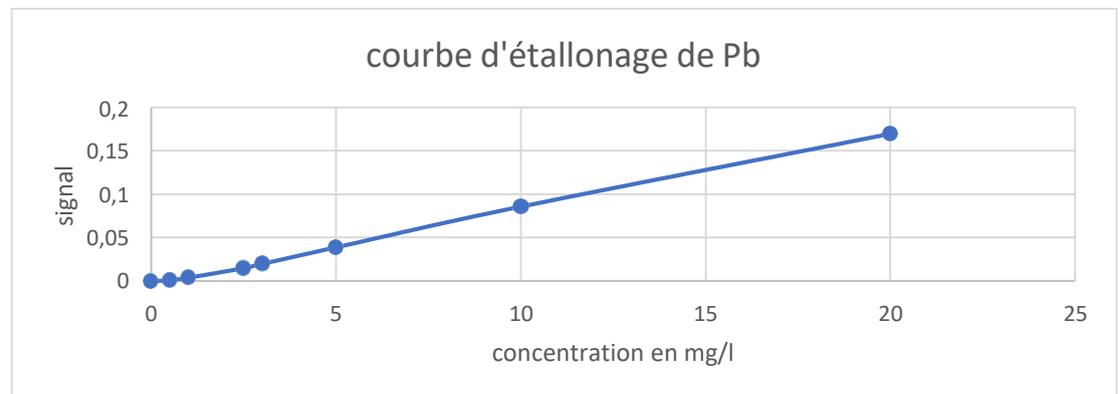
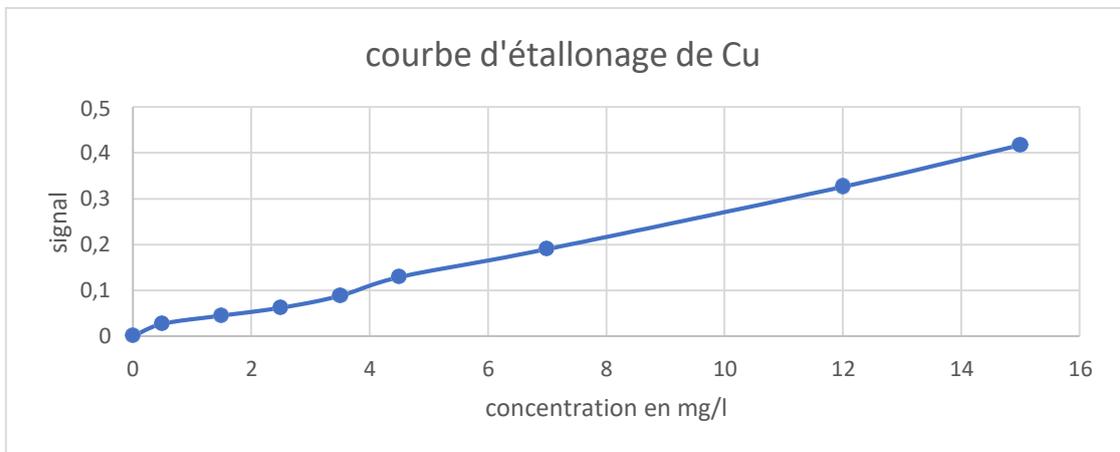
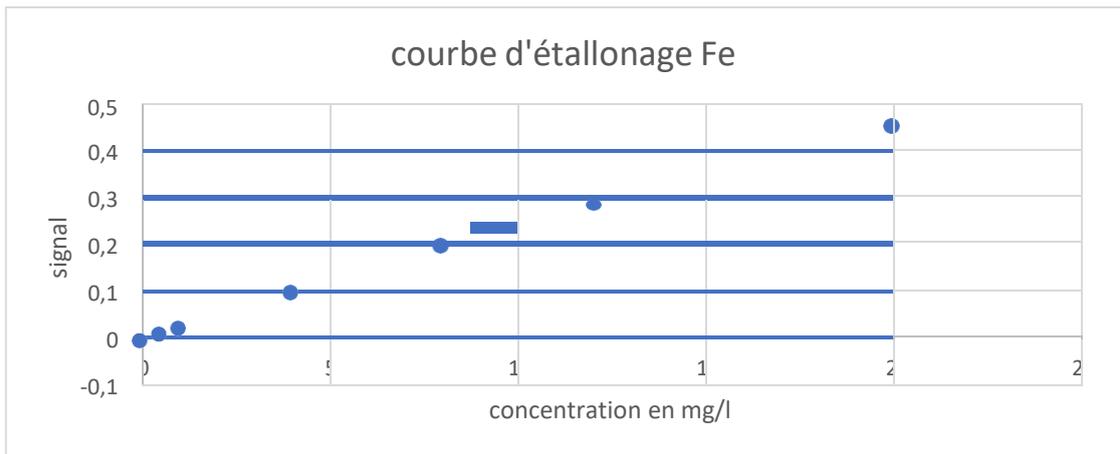
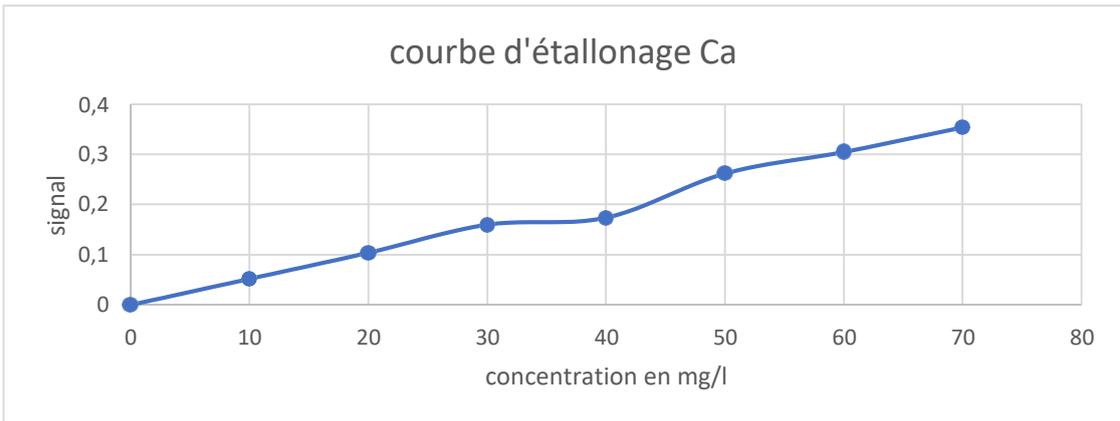
- [69] FUTURA SCIENCE. Eau régale, chimie : <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-eau-regale-4489/> .
- [70] LABORATOIRE SGS, OR PAR EAU REGAL, secteur minier : <https://www.sgsgroup.fr/fr-fr/mining/analytical-services/chemical-testing/precious-metals/gold-by-aqua-regia> .
- [71] AFNOR (1996) Qualité des sols –Sols, sédiments-mise en solution par attaque acide NF X 31-147.
- [72] VERNET M . GOVINDARAJU K (1993) mise en solution des matériaux avant analyse.les techniques del'ingénieur Doc. PE1080
- [73] ZHANG F and Yu J. The research for high-performance SBR Compound modified Asphalt , Construction and building materials.24(2010):410-418
- [74] HUMBER B, MERVELLEC JY, GRAUSEM J, DOSSOT M, Carteret C (2012) Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge. Les techniques de l'ingénieur Doc. P2850
- [75] AHMED C. (2011), reserchgate : https://www.researchgate.net/figure/3-Schema-de-principe-dun-spectrometre-infrarouge-a-transformee-de-Fourier-Le-faisceau_fig6_328393255
- [76] KACIMI M., Spectrométrie d'absorption atomique. Université constantine 1 : <https://fac.umc.edu.dz/fst/pdf/cours/gel/kacimi/Cours%20a%20mettre%20en%20ligne%20Absorption%20atomique%20final.pdf>
- [77] ACADEMIC ET INSITUTIONAL RESERCH, (2016), Numéro de publication 5991-6593FR : https://www.agilent.com/cs/library/slidepresentation/Public/5991-6593_Agilent_Atomic%20Spectroscopy_Hardware_FR.pdf
- [78] KACIMI M., Spectrométrie d'absorption atomique. Université constantine 1 : <https://fac.umc.edu.dz/fst/pdf/cours/gel/kacimi/Cours%20a%20mettre%20en%20ligne%20Absorption%20atomique%20final.pdf>
- [79] RODIER J, LEGUBE B, MERLET N, BRUNET R, MILALOCQ JC, LEROY P, HOUSSIN M, LAVISON G, BECHEMINC, VINCENT M, REBUILLON P, MOULIN L, CHOMODE P, DUJARDIN P, GOSSELIN S, SEUX R, AI-MARDINI F(2009) L'analyse de l'eau .Donud , PARIS
- [80] AIR PRODUCTS , Plasma à couplage inductif (ICP) et ICP avec spectromètre de masse (ICP-MS), <http://www.airproducts.fr/Industries/Analytical-Laboratories/analytical-lab-applications/product-list/inductively-coupled-plasma-icp-analytical-laboratories.aspx?itemId=8E471387439C4B518218FC44F3748E3D>
- [81] TRASSY C. et MERMET J. M., Les Applications Analytiques des Plasmas HF, Technique et Documentation Lavoisier, Paris, 1984.
- [82] TODOLI J.-L. et MERMET J.-M., Liquid sample introduction in ICP Spectrometry, Elsevier, 2008.

Annexes

Courbes d'étalonnage

L'analyse des différentes espèces étudiées par la technique de la SAA, se base sur la préparation des courbes d'étalonnage. Ces courbes sont illustrées dans les figures ci-après.



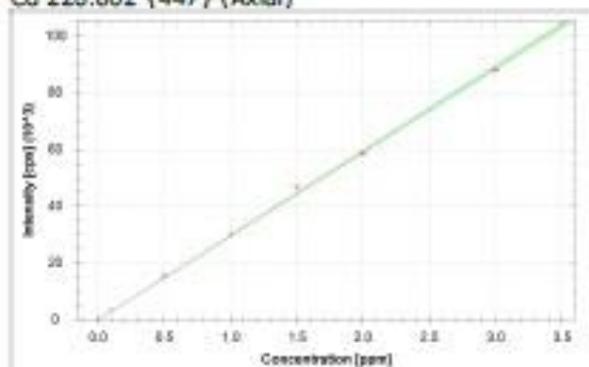


L'analyse des différentes espèces étudiées par la technique de l'ICP, se base sur la préparation des courbes d'étalonnage. Ces courbes sont illustrées dans les figures ci-après.

Labbook HADDAD SAID.imexp

Calibration Graphs

Cd 228.802 {447} (Axial)



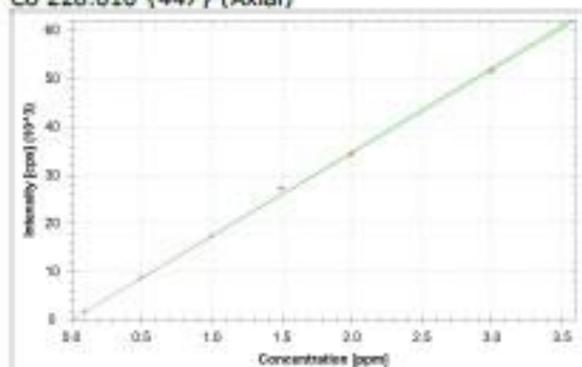
$$f(x) = 29645.3581 * x + 7.3172$$

$$R^2 = 0.9986$$

$$BEC = 0.000 \text{ ppm}$$

$$LoD = 0.0003 \text{ ppm}$$

Co 228.616 {447} (Axial)



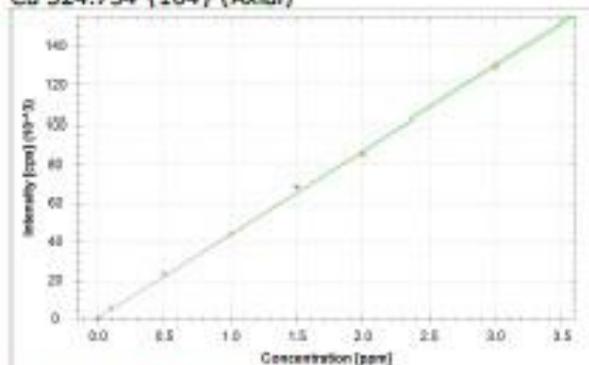
$$f(x) = 17348.9893 * x + -3.3557$$

$$R^2 = 0.9992$$

$$BEC = 0.000 \text{ ppm}$$

$$LoD = 0.0003 \text{ ppm}$$

Cu 324.754 {104} (Axial)



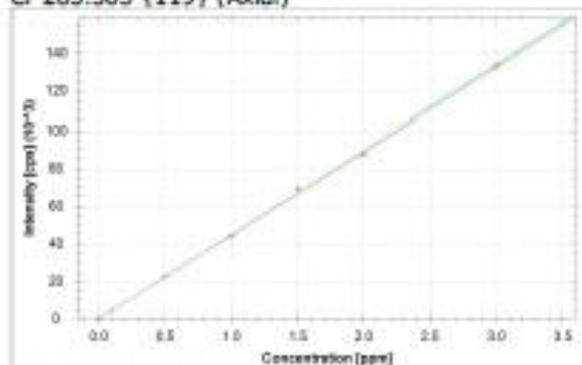
$$f(x) = 43231.8030 * x + 548.2189$$

$$R^2 = 0.9989$$

$$BEC = 0.013 \text{ ppm}$$

$$LoD = 0.0013 \text{ ppm}$$

Cr 283.563 {119} (Axial)



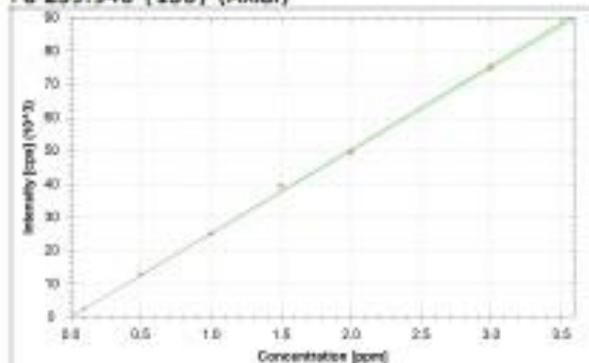
$$f(x) = 44392.9218 * x + 100.4382$$

$$R^2 = 0.9993$$

$$BEC = 0.002 \text{ ppm}$$

$$LoD = 0.0004 \text{ ppm}$$

Fe 259.940 {130} (Axial)



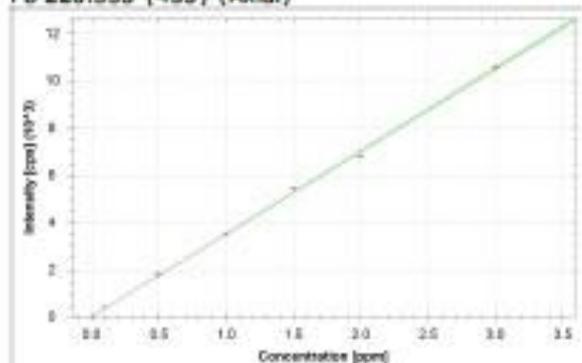
$$f(x) = 25130.0147 * x + -0.5220$$

$$R^2 = 0.9990$$

$$BEC = 0.000 \text{ ppm}$$

$$LoD = 0.0015 \text{ ppm}$$

Pb 220.353 {453} (Axial)



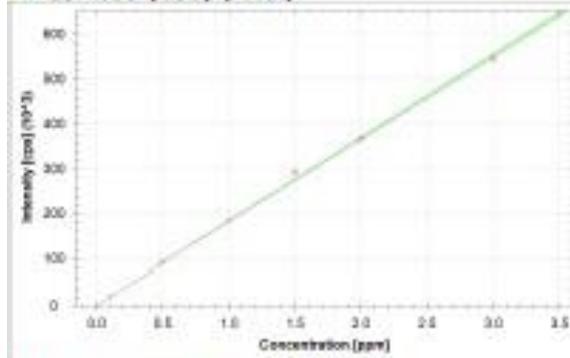
$$f(x) = 3501.5607 * x + 15.2228$$

$$R^2 = 0.9990$$

$$BEC = 0.004 \text{ ppm}$$

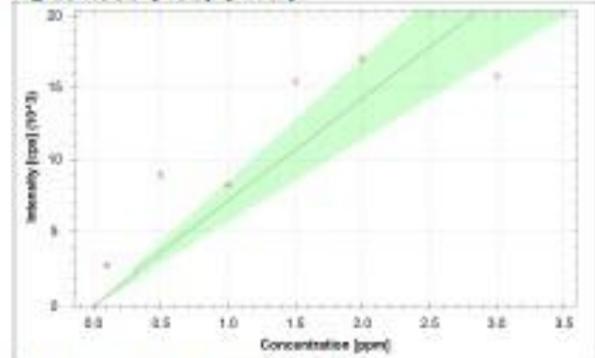
$$LoD = 0.0008 \text{ ppm}$$

Mn 257.610 {131} (Axial)



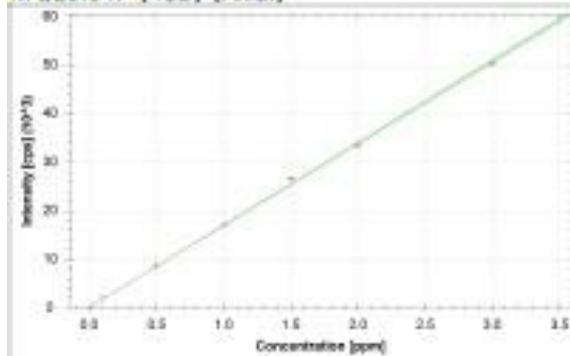
$f(x) = 184423.2168 * x + 56.2417$
 $R^2 = 0.9986$
BEC = 0.000 ppm
LoD = 0.0001 ppm

Hg 184.950 {482} (Axial)



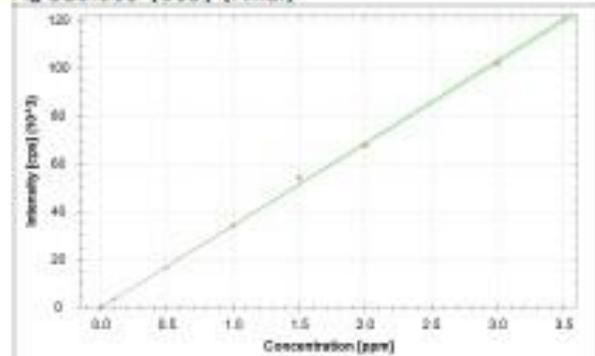
$f(x) = 7106.6609 * x + 18.0985$
 $R^2 = 0.6500$
BEC = 0.003 ppm
LoD = 0.0003 ppm

Ni 221.647 {452} (Axial)



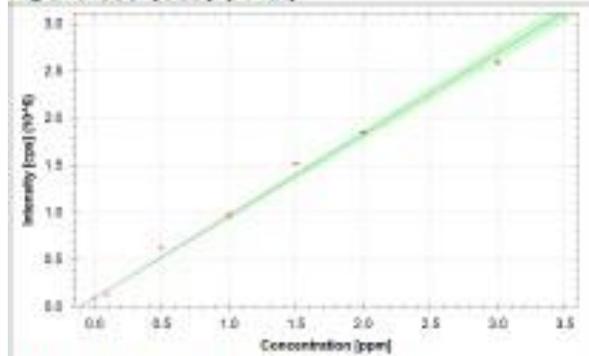
$f(x) = 16906.0781 * x + 15.1043$
 $R^2 = 0.9990$
BEC = 0.001 ppm
LoD = 0.0004 ppm

Ag 328.068 {103} (Axial)



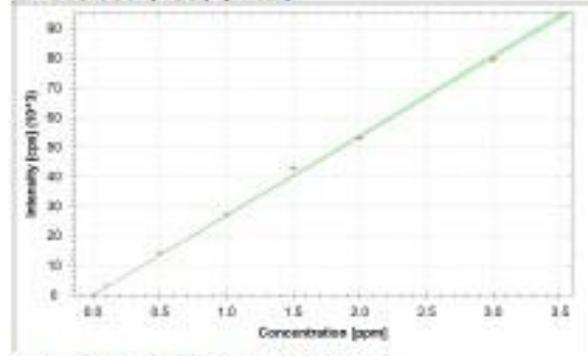
$f(x) = 34333.3536 * x + 29.1444$
 $R^2 = 0.9989$
BEC = 0.001 ppm
LoD = 0.0016 ppm

Mg 279.553 {121} (Axial)



$f(x) = 867162.4570 * x + 92568.9708$
 $R^2 = 0.9923$
BEC = 0.107 ppm
LoD = 0.0007 ppm

Zn 213.856 {458} (Axial)



$f(x) = 26843.6578 * x + 173.2315$
 $R^2 = 0.9984$
BEC = 0.006 ppm
LoD = 0.0000 ppm

Résumé

Cette étude est axée sur l'environnement, plus précisément sur l'écologie industrielle et la valorisation des déchets. Chaque société produit des résidus de déchets, au fil du temps constituent une source de menace pour la vie humaine et l'environnement.

Notre recherche s'inscrit dans la création d'une procédure de traitement efficace et peu coûteuse des déchets d'une unité industrielle, à savoir les méthodes de valorisation des déchets. On étudie la synthèse de l'oxyde de graphène, préparation mécanique des déchets, caractérisation physique, chimique et mécanique des matériaux utilisés (déchets, ciment, oxyde de graphène), réalisation des formulations et détermination de leurs résistances mécaniques. Nos matériaux ont été soumis à divers tests et analyses (attaque acide, TCLP, SAA, ICP, IR, analyse granulométrique, etc.) afin de caractériser nos déchets et d'évaluer l'impact de leur inclusion sur les résistances mécaniques de la matrice cimentaire.

Mots clés : déchet, ciment, valorisation, matrices cimentaires, oxyde de graphène.

Abstract

This study focuses on the environment, more specifically on industrial ecology and waste recovery. Every company produces waste residues, over time constitute a source of threat to human life and the environment.

Our research is part of the creation of an effective and inexpensive procedure of treatment of waste from an industrial unit, namely the methods of waste recovery. We study the synthesis of graphene oxide, the mechanical preparation of the waste, the physical, chemical and mechanical characterization of the studied materials (waste, cement, graphene oxide), the realization of formulations and the determination of the mechanical resistances. Our materials were subjected to various tests and analyses (acid etching, TCLP, SAA, ICP, IR, particle size analysis, etc.) in order to describe our wastes and to evaluate the impact of their inclusion on the mechanical strengths of the cement matrix.

Key words: waste, cement, recovery, cementitious matrices, graphene oxide.