



**UNIVERSITE ABDERAHMANE MIRA - BEJAIA  
FACULTE DE TECHNOLOGIE**

**DEPARTEMENT DES MINES ET GEOLOGIE**

**En vue de l'obtention du Diplôme de Master en Mines et  
Géologie  
Option : Valorisation des Ressources Minérales**

*Présenté par*

*KADDOURI FATMA ZOHRA*

*LAHOUEL WARDA*

**Thème**

*Caractérisation et Stabilisation/Solidification par  
liant hydraulique d'un rejet pétrolier  
(Boue)-Sonatrach-Algérie*

Soutenu le 01/07/2015 devant le jury composé de:

Président: Mr. A. BOUKAROU

Examineur: Mr. F. BOUDRAHEM

Promoteur: Mr. K. MOUSSACEB

Co Promotrice: M<sup>elle</sup>. D. BELLACHE

*Année Universitaire: 2014-2015*





## Remerciement

*Nous tenons, tous d'abord à remercier en premier lieu et avant tous le **BON DIEU***

*le tous puissant, qui nous donne la force, la patience de mener a bien ce modeste*

*travail*

*Nous présentant nos sincères remerciements à notre promoteur **Dr***

***K.MOUSSACEB** et notre merveilleuse Co-promotrice **M<sup>lle</sup> D.BELLACHE** qui*

*nous ont aidés le long de notre travail.*

*Tous les membres de jurys, à **Mr BOUKAROUI** le président, **Mr BOUDRAHEM***

*pour avoir accepté nous examiner*

***Mme MOUSSACEB**, **Mr H. BINIDIRI**, Les techniciennes de bloc 11 (**KAHINA***

*et **WAHIBA**, **MAGDA**), **Mr M.BRAHAME**. Pour leurs disponibilités*

*Tous les personnes qui nous ont aidés de près ou de loin a réaliser se travail*

*Toute la promotion **MASTER II** Valorisation des ressources minérales 2014/2015*

*Tous ceux qui ont l'aimable volonté de feuilleter ce mémoire*





## DÉDICACE

*A ma chère mère merci pour votre soutien et votre patience.*

*A tonton NABIL*

*Et mes chères frères ADLENE et HAROUN*

*A, mes sœursHOUDA, HAYET, SAMIRA*

*A mes beaux frèresSOFIANE et MOUNIR*

*A toute la familleLAHOUEL*

*A ma chère sœur et copine de parcoursRIMA*

*YAMINA, MASSISSILYA, TAOUSS, KAWTAR, NASSIMA*

*Tous mes amis et tous ceux que j'ai connu durant mes années de faculté.*

*A mon binôme KADDOURI FATIMA ZOHRA*

*Je vous dédie ce travail.*

**WARDA**



## DÉDICACE

*A mes parents RAHMA et ALI les plus chers dans le monde ceux qui ont sacrifié et souffert les plus belles années de leurs vies pour me voir un jour réussir.*

*Merci pour votre soutien et votre patience.*

*A ma chère grande mère KHEIRA que Dieu protège*

*A tonton FATHI*

*Et mes chères frères ABD EL RAHIM et AYMEN*

*A, ma sœur HADJER*

*A mon fiancé Abderrahmane et sa famille BOUKOUBBA*

*A tous les membres de la famille KADDOURI et la famille MIMOUNI*

*A ma chère sœur et copine de parcours HABIBA*

*Mon équipe de choc : MALIKA, IKRAM, YASMINE, SIHEM, INES,*

*AMIRA, ZOHRRA, LOTFIA HIBA, ASMA.*

*A vous FARID, HABIB, FOUAD, AMER, OUSSAMA, HOUSSEM*

*Tous mes amis et tous ceux que j'ai connu durant mes années de faculté.*

*Tous les malades de l'hôpital A.HASSANI de Sidi bel abbés*

*A mon binôme LAHOUEL WARDA.*

*Je vous dédie ce travail.*

**FATIMA** « Je ne vous oublierai jamais »





## Liste des abréviations

<b>Termes</b>	<b>Signification</b>
ATG	Analyse thermogravimétrique
DRX	Diffraction par les rayons X
E/C	Rapport de eau / ciment
ENTP	Entreprise National des Travaux de Puits
DN1	Dépôt Nord n°1
DN2	Dépôt Nord n°2
DS	Dépôt Sud
IpH	Influence de Potentiel d'hydrogène
IRTF	Infra-rouge à transformer de fourrier
L/S	Rapport de liquide/solide
M O	Matière organique
Ph	Potentiel d'hydrogène
SAA	Spectroscopie d'absorption atomique
S/S	Stabilisation/Solidification
TLM	Test de lixiviation sur monolithe
TLM	Test de lixiviation sur monolithe

## Liste de figures

<b>Figure I.1.</b> Représentation schématique des principales familles d'hydrocarbures.....	05
<b>Figure II.1.</b> Extracteur soxhlet.....	23
<b>Figure II.2.</b> principe de fonctionnement de la spectrométrie d'absorption atomique à flamme (SAA).....	25
<b>Figure II.3.</b> Illustration de la loi de Bragg et de l'indexation des pics associée à un pic de diffraction et d'un plan (hkl).....	26
<b>Figure II.4.</b> Schéma de principe d'analyse par spectroscopie infrarouge.....	27
<b>Figure II.5.</b> Schéma de base d'un appareil d'ATG.....	28
<b>Figure II.6.</b> Appareil de Vicat.....	30
<b>Figure II.7.</b> presse hydraulique de type controls pour l'écrasement des éprouvettes.....	30
<b>Figure II.8.</b> dispositif du test de lixiviation sur bloc monolithique.....	32
<b>Figure III.1.</b> Variation de la teneur en eau, huile, solide entre les échantillons DN1, DN2, DSENTP.....	34
<b>Figure III.2.</b> Variation de la teneur en maltènes, asphaltènes et sédiments entre les échantillons DN1, DN2, DS, ENTP.....	35
<b>Figure III.3.</b> Composition minéralogique des échantillons DN1, DN2, DS, ENTP.....	36
<b>Figure III.4.</b> Spectre FT-IR des échantillons DN1, DN2, DS, ENTP entre 400 et 4000 $\text{cm}^{-1}$ .....	37
<b>Figure III.5.</b> Concentration en $\text{Pb}^{+2}$ des échantillons DN1, DN2, DS, ENTP.....	38
<b>Figure III.6.</b> Concentration en $\text{Zn}^{+2}$ des échantillons DN1, DN2, DS, ENTP.....	38
<b>Figure III.7.</b> Concentration en $\text{Ni}^{+2}$ des échantillons DN1, DN2, DS, ENTP.....	39
<b>Figure III.8.</b> concentration en $\text{Cd}^{+2}$ des échantillons DN1, DN2, DS, ENTP.....	39
<b>Figure III.9.</b> Concentration en $\text{Co}^{+2}$ des échantillons DN1, DN2, DS, ENTP.....	39
<b>Figure III.10.</b> Concentration en $\text{Cu}^{+2}$ des échantillons DN1, DN2, DS, ENTP.....	40
<b>Figure III.11.</b> Concentration en $\text{Fe}^{+2}$ des échantillons DN1, DN2, DS, ENTP.....	40
<b>Figure III.12.</b> Concentration en $\text{Ca}^{+2}$ des échantillons DN1, DN2, DS, ENTP.....	40
<b>Figure III.13.</b> Variation de temps de début et de fin de prise en fonction des pourcentages de boue ajoutée.....	41
<b>Figure III.14.</b> Variation de résistance mécanique en fonction des pourcentages de boue ajoutée.....	42
<b>Figure III.15.</b> Variation de la concentration en $\text{Pb}^{+2}$ en fonction de taux de boue incorporé dans la matrice cimentaire échantillons 3%, 5%, 9%.....	43

<b>Figure III.16.</b> Variation de la concentration en $Zn^{+2}$ en fonction de taux de boue incorporé dans la matrice cimentaire échantillons 3% ,5%, 9%.....	43
<b>Figure III.17.</b> Variation de la concentration en $Fe^{+2}$ en fonction de taux de boue incorporé dans la matrice cimentaire échantillons 3% ,5%, 9%.....	43
<b>Figure III.18.</b> Evolution de la concentration de $Fe^{+2}$ lixivieés en fonction de temps.....	44
<b>Figure III.19.</b> Evolution de la concentration de $Zn^{+2}$ lixivieés en fonction du temps.....	44
<b>Figure III.20.</b> Evolution de la perte de masse de l'échantillon 3% en fonction de la température .....	45
<b>Figure III.21.</b> Evolution de la perte de masse de l'échantillon 5% en fonction de la température .....	45
<b>Figure III.22.</b> Evolution de la perte de masse de l'échantillon 9% en fonction de la température .....	46
<b>Figure III.23.</b> Evolution de la concentration de $Zn^{+2}$ et $Fe^{+2}$ en fonction de pH dans matériau S/S (3% de boue).....	47
<b>Figure III.24.</b> Evolution de la concentration de $Zn^{+2}$ et $Fe^{+2}$ en fonction de pH dans matériau S/S (5% de boue).....	47
<b>Figure III.25.</b> Evolution de la concentration de $Zn^{+2}$ et $Fe^{+2}$ en fonction de pH dans matériau S/S(9% de boue).....	47



## Liste de tableau

<b>Tableau I.1.</b> Différents structures de composition de fluide de réservoir.....	04
<b>Tableau I.2.</b> Emission de quelques métaux lourds dans l'environnement.....	10
<b>Tableau I.3.</b> Effets nocifs de quelques métaux lourds sur la santé humaine.....	11
<b>Tableau I.4.</b> Proportion et rôle des constituants du ciment portland .....	14
<b>Tableau I.5.</b> Liste des principaux hydrates formés lors de l'hydratation du ciment .....	14
<b>Tableau I.6.</b> Comportement d'As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb et Zn dans les matrices cimentaires .....	19
<b>Tableau II.1.</b> formulations des pâtes de ciment .....	29
<b>Tableau III.1.</b> Les groupements fonctionnels associer à chaque vibration de l'IRTF.....	37

## SOMMAIRE

<b>Liste des abréviations .....</b>	<b>I</b>
<b>Liste des Tableaux .....</b>	<b>II</b>
<b>Liste des figures .....</b>	<b>III</b>

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>01</b>
-----------------------------------	-----------

### Chapitre I. Recherche Bibliographique

<b>I.1.Généralité sur le pétrole .....</b>	<b>03</b>
I.1.1. Production du pétrole .....	03
I.1.2.Composition du pétrole.....	03
I.1.2.1. Hydrocarbures .....	03
I.1.2.2. Non-Hydrocarbures .....	04
I.1.3. Les Type de pétroles .....	04
I.1.4. Impact du pétrole sur l'environnement .....	05
I.1.4.1. Hydrocarbures .....	06
I.1.4.1.1. Définition des hydrocarbures .....	06
I.1.4.1.2. Classification.....	06
I.1.4.1.3. Devenir des hydrocarbures dans l'environnement.....	07
I.1.4.1.4. Impact des hydrocarbures sur l'environnement .....	09
I.1.4.2. Métaux lourds .....	09
<b>I.2.Généralités sur la stabilisation/solidification par liant hydraulique.....</b>	<b>12</b>
I.2.1. Définition de la stabilisation /solidification .....	12
I.2.1.1. Stabilisation.....	12
I.2.1.2. Solidification .....	12
I.2.2. Objectifs de la solidification/stabilisation .....	12
I.2.3. Stabilisation /Solidification à base de liants hydrauliques .....	12
I.2.3.1. Type de ciments .....	13
I.2.3.2. Hydratation du ciment portland.....	14
I.2.4. Spéciation chimique des métaux dans les matrices cimentaires .....	16
I.2.4.1. Cas des métaux lourds.....	16
I.2.4.2. Cas des chlorures.....	18
I.2.4.3. Cas des sulfates .....	18

I.2.4.4. Spéciation du comportement de la matière organique dans la matrice cimentaire.	19
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>20</b>

## **Chapitre II MATERIELS ET METHODES**

<b>II.1.Echantillonnage .....</b>	<b>21</b>
<b>II.2.Caractérisation des boues .....</b>	<b>21</b>
II.2.1.Détermination de la teneur en eau, huile et solide: méthode gravimétrique.....	21
II.2.1.1. Teneur en eau .....	21
II.2.1.2. Teneur en huile .....	21
II.2.1.3. Teneur en solide.....	22
II.2.2. Teneur en Asphaltènes, Maltènes et Sédiment .....	22
II.2.3. Teneur en métaux lourds .....	23
II.2.3.1. Extraction Soxhlet.....	23
II.2.3.2. Extraction totale ou/ minéralisation (Test de Lixiviation) TCLP .....	23
II.2.3.3. Spectrométrie d'absorption Atomique à flamme (SAA) .....	24
II.2.4. Identification des phases minéralogiques par l'analyse DRX .....	25
II.2.5. Identification des groupements fonctionnels par la spectrophotométrie infrarouge ..	26
II.2.6. Analyse Thermogravimétrique (ATG) .....	27
<b>II.3. Stabilisation/Solidification par le liant hydraulique .....</b>	<b>28</b>
II.3.1. Formulation .....	28
II.3.2. Temps de début et fin de prise .....	29
II.3.3. Résistance à la traction et à la flexion .....	30
II.3.4. Test de lixiviation TCLP sur monolithe et analyse par DRX.....	31
II.3.5. Test de l'influence du pH sur la solubilisation des polluants (IpH).....	31
II.3.6. Test de Lixiviation sur monolithe (TLM).....	31
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>33</b>

## **Chapitre III Résultats et Discussions**

<b>III.1. Caractérisation de la boue pétrolière .....</b>	<b>34</b>
III.1.1. Teneur en eau, huile et solide .....	34
III.1.2. Teneur en Asphaltènes, Maltènes et sédiment.....	35
III.1.3. Diffractomètre aux Rayons X (DRX).....	35
III.1.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	36

---

III.1.5. Teste la lixiviation TCLP .....	37
<b>III.2. RESULTATS DU PROCEDESTABILISATION/SOLIDIFICATION .....</b>	<b>41</b>
III.2.1. Temps de prise .....	41
III.2.2. Résistance mécanique .....	42
III.2.3. Test de TCLP .....	43
III.2.4. Teste TLM .....	44
III.2.5. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	45
III.2.6. Influence de PH sur la concentration des métaux lourds.....	46
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>49</b>
<b>Annexe</b>	

## INTRODUCTION GENERALE

La protection de l'environnement occupe une place importante dans les préoccupations prioritaires nationales et internationales. Les lois de l'environnement exigent des traitements adéquats des déchets industriels ou moment où le développement de l'industrie pétrolière a engendré beaucoup des problèmes environnementaux qui contribuent ainsi à la dégradation de quelques écosystèmes naturels à savoir les nappes des eaux souterraines.

Au cours de ces dernières années, différentes techniques de traitement des déchets ont été développées afin de diminuer les volumes de résidus à stocker et de minimiser les dispersions des produits polluants (confinement, traitement par Stabilisation/Solidification, traitements thermiques, traitements physicochimiques, traitements biologiques comme la remédiation et la phytoremédiation).

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

Notre travail consiste à la caractérisation de rejet pétrolier (boue de bac) afin de procéder sa stabilisation/solidification par liant hydraulique.

Ce mémoire débute par une introduction générale où la problématique est citée et est divisé en trois chapitres répartis comme suit :

Dans le premier chapitre nous présentons une synthèse bibliographique qui est portée essentiellement sur les généralités de pétroles ; Hydrocarbures ; Métaux lourds et généralités sur la stabilisation/solidification par liant hydraulique.

Le deuxième chapitre sera consacré à la partie expérimentale. En premier lieu, nous présenterons les matériaux d'études commençant par l'échantillonnage puis les différentes méthodes de caractérisation de nos échantillons à savoir: la teneur en eau, huile, solide, teneur en métaux lourds par l'extraction Soxhlet et TCLP. Ensuite, on décrira les différentes techniques d'analyse employées et les appareils utilisées, le procédé de la stabilisation/solidification par le liant hydraulique, et enfin l'effet de l'ajout des déchets sur les différentes propriétés physiques et mécaniques des formulations.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons les résultats obtenus lors de la campagne expérimentale menée sur la boue pétrolière, les matériaux cimentaires sains (sans l'ajout du

déchet) et d'autres contenants différentes quantités de déchet ainsi que à leur interprétation et discussions.

Enfin, nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale, qui rappelle les objectifs et les principaux résultats obtenus et des perspectives.

## Chapitre I. RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

### I.1. Généralité sur le pétrole

Le pétrole brut est un liquide d'origine fossile[1] qui est composé d'un mélange complexe constituant principalement en hydrocarbures et contenant le soufre, l'azote, l'oxygène, et l'hélium en tant que constituants mineurs. Les propriétés physico-chimiques des pétroles bruts varient considérablement et dépendent de la concentration des divers types des hydrocarbures et de constituants mineurs actuels.

Dans un gisement, l'huile est généralement associée à une quantité plus ou moins importante de gaz constitué pour l'essentiel d'un mélange des hydrocarbures les plus légers [2].

#### I.1.1. Production du pétrole

Le pétrole est situé naturellement dans les micropores des formations rocheuses souterraines limitées par des pièges géologiques. Pour l'extraire il faut construire un puits jusqu'au gisement. Dans la plupart des cas, le pétrole est mélangé avec de l'eau et du gaz. La production de plusieurs puits est regroupée dans des stations de traitement où l'on met en œuvre les procédés de séparation du pétrole, du gaz et de l'eau associés [3].

#### I.1.2. Composition du pétrole

##### I.1.2.1. Hydrocarbures

###### a. Les gaz

Ce sont des mélanges complexes d'hydrocarbures, contenant essentiellement les premiers éléments de la série paraffinique à savoir :

- le méthane  $\text{CH}_4$
- l'éthane  $\text{C}_2\text{H}_6$
- le propane  $\text{C}_3\text{H}_8$
- le butane  $\text{C}_4\text{H}_{10}$

Ces éléments sont gazeux dans les conditions atmosphériques, ils peuvent contenir en outre d'autres hydrocarbures, de l'azote, de l'hydrogène, du gaz carbonique et de l'hydrogène sulfuré [2].

###### b. Les huiles

Les pétroles bruts sont des mélanges d'hydrocarbures lourds. Ils sont principalement constitués de : [2]

- ✓ Pentane  $\text{C}_5\text{H}_{12}$

- ✓ Hexane C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>
- ✓ Heptane C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>
- ✓ Octane C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>

Dans le tableau I.1 sont illustrés les différents structures de composition de fluide de réservoir

**Tableau I.1.** Différents structures de composition de fluide de réservoir [2].

Noms	Composition	Etat de l'hydrocarbure pur P=1 atm, T= 25C°
Méthane	CH <sub>4</sub>	Gaz
Ethane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Gaz
Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Gaz
n-Butane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Gaz
Isobutane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Gaz
n-Pentane	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	Liquide
Iso pentane	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	Liquide
n-Hexane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Liquide
Cyclohexane	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Liquide
Benzène	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Liquide
n-heptane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	Liquide
n-octane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Liquide
n-Nonane	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	Liquide
n-Decane	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Liquide
Naphtalène	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	Solide
n-Elcosane	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	Solide
n-etacosane	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	Solide

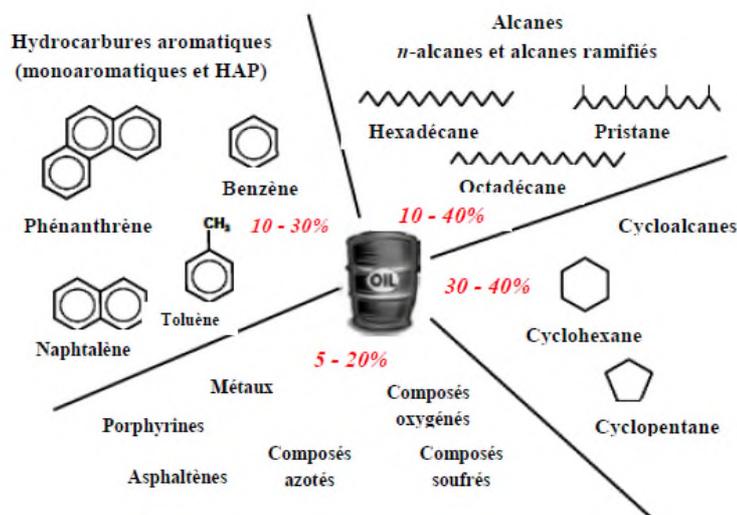
### I.1.2.2. Non-Hydrocarbures

- Eau.
- Sulfure d'hydrogène + Anhydride carbonique Gaz acides.
- Azote, Hélium, Argon.
- Mercure, Arsenic Contaminants métalliques toxiques [2]

### I.1.3. Type de pétroles

Le terme de pétrole recouvre un ensemble de produits dont les compositions peuvent être très différentes. La diversité de composition des brutes repose principalement sur leur provenance. En effet, les conditions de formation d'un brut vont influencer l'importance relative de chacune des familles de constituants citées précédemment. Cependant, des bruts issus d'une région donnée peuvent présenter des différences importantes liées aux conditions de formation et d'évolution différentes. Les bruts lourds contiennent des proportions importantes de résines et d'asphaltènes par rapport aux hydrocarbures saturés. Au contraire, les bruts légers sont très riches en hydrocarbures saturés et très pauvres en asphaltènes [4]. La

figure I.1 présente les principales familles d'hydrocarbures et autres composés d'un pétrole avec quelques exemples de molécules



**Figure I.1.** Représentation schématique des principales familles d'hydrocarbures et autres composés d'un pétrole avec quelques exemples de molécules. Modifié d'après SYAKTI (2004).

#### I.1.4. Impact du pétrole sur l'environnement

La notion de la pollution est toute relative. On peut considérer qu'il y a pollution par les hydrocarbures lorsque l'action de ceux-ci peut être néfaste aux conditions de la vie de l'homme directement, ou indirectement, si elle affecte les populations animales et végétales qui lui sont utiles [5].

Les impacts de la pollution par le pétrole sont multiples. Les aspects les plus évidents sont les grandes catastrophes très médiatisés la plus grande catastrophe pétrolière fut celle du sous-marin d'Ixtoc one, dans le golfe du Mexique où 350 000 tonnes de pétrole brut se sont déversées dans l'océan entre juin 1979 et février 1980.

D'autre sources viennent alourdir le bilan, citons l'exemple de la première guerre du golfe, où la fin du conflit en 1991 a révélé la catastrophe des champs de puits de pétrole en flamme et le naufrage de pétroliers bombardés, déversant des quantités importante se brut. Le bilan total a été estimé à 800 000 tonnes déversées, 40 millions de tonnes de sols saturés de pétrole et 700 Km de côte polluées [6].

Les pétroles sont des contaminants environnementaux omniprésents. Ils constituent une classe des produits chimiques organiques dite hydrocarbures et une classe minérales dite métaux lourds, dont certains ont un effet toxique reconnu comme fortement cancérogènes,

génétoxic, immunotoxique, mutagénique ou tératogénique. Ils représentent une menace pour la santé publique [4].

#### **I.1.4.1. Hydrocarbures**

##### **I.1.4.1.1. Définition des hydrocarbures**

D'après STANDARDS et PANCANADIENS (2008), le terme « hydrocarbure pétrolier » (HCP) est un terme générique qui désigne les mélanges de composés organiques présents dans des matières géologiques comme l'huile, le bitume et le charbon ou dérivés de ces matières.

La principale source d'hydrocarbures est le pétrole brut, mélange extrêmement complexe comprenant plusieurs centaines de milliers de molécules différentes. Composé majoritairement par du carbone et de l'hydrogène, le pétrole brut renferme également de petites quantités de constituants organiques. Mis à part les acétyléniques, tous les types d'hydrocarbures sont présents dans le pétrole brut. Plusieurs centaines d'hydrocarbures sont contenus, en différentes proportions, dans tout carburant dérivant du pétrole. [7]

##### **I.1.4.1.2. Classification**

Les hydrocarbures constituent la fraction la plus importante d'un brut pétrolier, ils représentent entre 65 et 95 % de la plupart des pétroles bruts. Ces hydrocarbures peuvent être classés en quatre familles principales qui sont présentes en proportions variables selon leur origine : les hydrocarbures saturés (30 à 70 %), les hydrocarbures aromatiques et polyaromatiques (20 à 40 %), les composés polaires (5 à 25 %) et les asphaltènes (0 à 10%) [5].

###### **a. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)**

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) sont des composés organiques constitués de plusieurs cycles aromatiques (2 à 10) non substitués et condensés. Ce sont des molécules planes dont la structure se rapproche de celle en feuillet du graphite pour les hauts poids moléculaires.

La condensation de plusieurs cycles benzéniques implique qu'il existe une liaison commune entre chaque cycle et que le rapport H/C de la molécule diminue avec le poids moléculaire. Les HAPs sont donc des molécules neutres et très réduites. [8]

Ils sont divisés en deux catégories :

- Les composés à faible masse moléculaire formée de moins de quatre anneaux ;
- Les composés à masse moléculaire élevée, à quatre anneaux ou plus.

## **b. Alcanes**

Les alcanes sont la famille des molécules composées uniquement de carbone et d'hydrogène. On distingue généralement les molécules linaires et ramifiées (alcanes) des molécules cycliques (cyclanes). Parmi lesquels, on distingue. [9]

➤ Les alcanes linéaires, dont la longueur de chaîne varie de 7 à 40 atomes de carbone constituent une des classes les plus abondantes car ils constituent 10 à 40 % des hydrocarbures totaux d'un brut pétrolier. [8]

➤ Les alcanes ramifiés: les plus abondants sont les *iso*-alcanes (groupement méthyle en position 2), les autres composés ramifiés *antéiso* (groupement méthyle en position 3) ou polyramifiés tels que les isoprénoides sont beaucoup moins nombreux.

Les cycloalcanes: renferment des composés cycliques (à 5 ou 6 atomes de carbone) saturés et le plus souvent substitués. Cette famille peut représenter entre 30 et 50 % des hydrocarbures totaux d'un pétrole brut. [10]

## **c. Composés polaires**

Les composés polaires correspondent à des molécules hétérocycliques, telles que :

- Des composés oxygénés : phénols, acides carboxyliques, alcools, aldéhydes,...etc.
- Des composés soufrés : mercaptans, sulfures, disulfures,...etc.
- Des composés azotés : pyridines, quinoléines,...etc.

Les dérivés soufrés sont dans la plupart des cas plus abondants que les composés oxygénés ou azotés.[4]

## **d. Résines et asphaltènes**

Les résines sont des composés très polaires ayant un caractère aromatique très marqué soluble dans les solvants organiques tels que l'*n*-heptane.

Les asphaltènes correspondent à une classe de composés de hauts poids moléculaires, insolubles dans le pentane ou l'hexane. La structure de ces composés est mal connue du fait, d'une part de leur composition chimique complexe [4]

### **I.1.4.1.3. Devenir des hydrocarbures dans l'environnement**

C'est par des processus physiques, chimiques et biologiques qu'un hydrocarbure va pouvoir être déplacé, transformé ou éliminé, après avoir été répandu dans l'environnement.

Parmi les différentes altérations que peut subir un hydrocarbure, on citera les facteurs environnementaux qui sont :

### **a. Transformation abiotiques**

Les pertes abiotiques des hydrocarbures sont uniquement dues à des phénomènes d'ordre physique et chimique, aucune action d'organismes vivant n'intervient. Elle serait responsable de la perte de 20% des hydrocarbures aromatiques à 2 et 3 cycle dans les sols [8].

Les phénomènes de transformation abiotique des hydrocarbures peuvent se traduire principalement par : [4]

#### ➤ **Evaporation**

L'évaporation est un phénomène qui touche les fractions de faible poids moléculaire et dépend des conditions atmosphériques. Les hydrocarbures les plus légers, ayant de 4 à 12 atomes de carbone ( $T^{\circ}_{eb} < 270 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), qui représentent généralement près de 50 % des hydrocarbures totaux d'un brut moyen, sont éliminés rapidement dès les premiers jours, pouvant conduire à une pollution de l'atmosphère [5].

#### ➤ **Solubilisation**

La solubilité des hydrocarbures dans l'eau est très faible. Un hydrocarbure est d'autant plus soluble que sa masse moléculaire est faible et que sa polarité est élevée. Il est important de noter que ces hydrocarbures solubles sont parmi les plus dangereux pour l'environnement. Ils sont difficiles à éliminer et sont adsorbés par la faune et la flore [5].

#### ➤ **Emulsification**

Deux types d'émulsions peuvent se former : eau dans l'huile appelée "mousse Chocolat" et huile dans l'eau. Les émulsions eau dans l'huile sont constituées par des hydrocarbures de haut poids moléculaires. Ces émulsions difficilement dégradables sont les précurseurs des résidus goudronneux retrouvés sur les plages, alors que les émulsions « huile dans l'eau » facilitent l'élimination des hydrocarbures [5].

#### ➤ **Sédimentation**

La sédimentation est le passage du pétrole de la surface vers le fond. Ce phénomène concerne les résidus goudronneux constitués de la fraction pétrolière la plus lourde et dont la densité est supérieure à celle de l'eau de mer.

La sédimentation conduit à la constitution d'agrégats de haute densité difficilement dégradable par voie naturelle [4].

#### ➤ **Photo-oxydation**

La photo-oxydation est observée au niveau de la surface de l'eau où l'air (oxygène) et la lumière (radiations solaires) sont présents pour la transformation des hydrocarbures. L'efficacité de ce phénomène dépend de la nature des hydrocarbures et de la présence de composés non hydrocarbonés [11]. Ainsi, la photooxydation touche plus particulièrement les

composés aromatiques qui sont plus photosensibles que les composés aliphatiques. Parmi ces derniers, les composés ramifiés sont plus facilement photo-oxydés que les n-alcanes [5].

➤ **L'hydrolyse**

Processus de dégradation des molécules organiques sous l'action de l'eau, fortement influencé par le PH et la température du sol. L'hydrolyse a lieu dans les phases aqueuses des milieux. Il s'agit de l'action de l'eau sur un polluant, consécutive à la dissociation ionique de l'eau en  $H_3O^+$  et  $HO^-$  [4].

**b. Transformation biotique**

Puisque les boues sont généralement stockées dans des bourbiers (à l'air libre), ce milieu favorise l'action de microorganismes microbiens pour la dégradation de ces substances, d'où il y aura émission de  $CO_2$  vers l'atmosphère.

➤ **Biodégradation par les micro-organismes**

La biodégradation est le processus naturel le plus important dans la dépollution de l'environnement. Les microorganismes en sont responsables, en particulier les bactéries.

L'importance de la biodégradation dans l'élimination du pétrole, les voies métaboliques d'oxydation des hydrocarbures par les bactéries et les paramètres qui peuvent influencer la biodégradation seront traités plus loin [12].

Les micro-organismes produisent des enzymes qui vont réagir avec les molécules d'hydrocarbures pour les transformer en molécules généralement plus simples. Si la biodégradation est complète, les polluants sont entièrement décomposés en  $CO_2$  c'est la minéralisation [4].

**I.1.4.1.4. Impact des hydrocarbures sur l'environnement**

Les HAP présentent également un caractère mutagène dépendant de la structure chimique des métabolites formés. Ils peuvent aussi entraîner une diminution de la réponse du système immunitaire augmentant ainsi les risques d'infection. Le benzo pyrène est potentiellement le plus cancérigène. D'autres HAPs sont également reconnus comme étant fortement génotoxiques, comme le fluoranthène, le benzofluoranthène, le benzofluoranthène, le chrysène, le benzopérylène et l'indéno pyrène [13].

**I.1.4.2. Métaux lourds**

**a. Définition des métaux lourds**

Les métaux lourds sont des corps simples caractérisés par leur bonne conductivité de la chaleur et d'électricité et leur pouvoir de refléter la lumière sans la modifier (réflexion métallique) [14]. On parle généralement de métaux lourds pour les éléments métalliques naturels, caractérisés par une densité élevée, supérieure à  $5 \text{ Kg.dm}^{-3}$  [15] ; parmi lesquels on

peut citer : le vanadium (V), le chrome (Cr), le Cuivre (Cu), le Zinc (Zn), le Nickel (Ni), le Cobalt (Co), le Sélénium (Se), le Molybdène (Mo), le Manganèse (Mn), le l'Arseenic (As) et le Titane (Ti)...etc.

### b. Toxicité des métaux lourds

La complexité et la difficulté du contrôle des émissions de métaux lourds dans l'environnement résultent de la diversité des sources de rejets, de leur importance quantitative et enfin de leur toxicité. Cela se traduit donc par une approche quantitative et qualitative du rejet. L'appellation métal lourd est entrée dans les usages et dans de nombreuses législations [16]. La toxicité d'un métal est directement liée à sa réactivité avec la matière vivante [17].

A l'état de trace, la plupart des métaux considérés comme toxiques sont en fait indispensable à la vie [18], et de ce fait, le contrôle des émissions de métaux lourds dans l'environnement doit se référer à une échelle de toxicité. Les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants car :

- Ils ne sont pas dégradables au cours du temps ;
- Ils sont toxiques à de très faibles concentrations ;
- Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer

au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques. [19]

Le tableau I.2 reprend les émissions de quelques-uns de ces métaux dans l'air, l'eau et le sol [20].

**Tableau I.2.** Emission de quelques métaux lourds dans l'environnement (en milliers de tonnes/an). [20]

Métal	Chrome	Cuivre	Nickel	Plomb	Zinc
Air	31	35	56	332	132
Eau	142	12	113	138	226
Sol	906	954	325	796	1372
Total	1069	1001	494	1266	1730

Le tableau I.3 illustre les différents effets nocifs de quelques métaux lourds sur la santé humaine. Le travail de Nriagu J. O. et al., permet d'apprécier au niveau mondial la dimension du problème posé par la dispersion des métaux dans l'environnement. [20]

**Tableau I.3.** Effets nocifs de quelques métaux lourds sur la santé humaine. [16,21]

<b>Métal</b>	<b>Formes toxiques</b>	<b>Mode d'atteinte</b>	<b>Effets toxiques</b>
<b>Plomb</b>	Inorganique (dissous) ; Organique (tetraethyl Pb) ;	Paringestion d'eau, de sol ou poussière contaminés ;  Par contact avec la peau ;  Par passage via la barrière placentaire.	-Toxique pour le système nerveux central et périphérique, induisant pour les enfants une encéphalopathie et des troubles du comportement;  -Interfère dans la synthèse de l'hémoglobine. Endommage le fonctionnement du rein;  -Classé avec ses dérivés comme cancérigènes potentiels.
<b>Chrome</b>	Cr (VI), toxique, Cr (III).	Inhalation; Exposition de la peau.	- Irritation de l'appareil respiratoire jusqu'au stade cancer; - Effets circulatoires; - effets sur l'estomac et le sang;
<b>Cuivre</b>	Sels solubles Fumées (soudure)	Ingestion; Inhalation.	- Intoxication graves : vomissements et dysenterie entraînant un collapsus; - fièvre du fondeur, accompagnée d'une fatigue, de douleurs diffuses et de maux de tête; - conjonctivites et rhinites atrophiques.
<b>Zinc</b>	sels solubles	Ingestion; Inhalation.	- Irritations des muqueuses gastro-intestinales; - Irritations des muqueuses respiratoires; - Dermatoses et ulcération de la muqueuse nasale, fièvre du fondeur.
<b>Nickel</b>		Ingestion; Inhalation.	Cancer des poumons et du nez; Stimulation du système immunitaire; Arrêt cardiaque; Allergie de contact;

## **I.2 GENERATILITE SUR LA STABILISATION/SOLIDIFICATION PAR LIANT HYDRAULIQUE**

Le terme "stabilisation/solidification" est le terme générique pour décrire les procédés qui transforment les sols en matériaux solides moins problématiques d'un point de vue environnemental ; ces procédés font appel à des techniques d'immobilisation physiques et/ou chimiques de sol.[22]

### **I.2.1. Définition de la stabilisation/solidification**

#### **I.2.1.1. Stabilisation**

Elle se traduit par une fixation chimique des polluants. Elle désigne l'ensemble des mécanismes permettant de mettre les polluants contenus dans le résidu sous une forme stable, peu soluble et peu mobilisable par l'environnement. [23]

#### **I.2.1.2. Solidification**

Elle se traduit par la transformation du résidu traité (pulvérulent, pâteux, granuleux...) en une matrice peu poreuse et peu perméable, par réaction (ou non) avec un ou plusieurs réactifs intervenants dans le procédé. La solidification, si elle est dissociée d'une stabilisation peut être considérée comme une encapsulation, qui pour principal effet de limiter l'interface entre le sol et le milieu, autrement dit le piégeage mécanique de polluée, donc de réduire le passage en solution des polluants, tant que la structure du matériau reste intégrée. Elle a en outre pour effet, si bien que le sol traité se présente sous la forme d'un solide selon les techniques employées. [24]

### **I.2.2. Objectifs de la solidification/stabilisation**

Les procédés de stabilisation/solidification doivent répondre aux objectifs de diminuer la surface d'exposition des contaminants à l'environnement. Limiter la solubilité des contaminants en cas de contact avec un fluide. Les traitements de stabilisation/solidification ont donc pour but d'améliorer la rétention des polluants. Leur objectif n'est pas de réaliser un simple enrobage du matériau contaminé dans une matrice inerte, mais un processus physico-chimique complexe pour obtenir la stabilisation et la solidification des polluants [25].

### **I.2.3. Stabilisation/solidification à base de liants hydraulique**

En premier lieu sont décrites l'origine et les propriétés des liants hydrauliques. Les méthodes de fabrication et les propriétés des bétons utilisant ces liants sont exposées ensuite.

L'ensemble de ces informations permet alors d'aborder les procédés de stabilisation/solidification par liant hydraulique calqués sur la fabrication des bétons. Nous présentons le domaine d'applicabilité, la technologie et les propriétés de ces procédés [26].

Les liants hydrauliques sont des matériaux minéraux finement broyés qui « prennent » en présence d'eau pour former, après durcissement, une matière solide poreuse : c'est la prise hydraulique qui est due aux réactions d'hydratations des composés du ciment. Les matériaux ainsi obtenus conservent leur résistance, même sous l'eau. Le ciment est dit Portland, du fait de l'analogie de sa composition avec celle de la pierre de Portland. Il est constitué principalement de clinker, résultant du broyage d'un mélange de roches calcaires et argileuses puis de la cuisson jusqu'à fusion partielle (vers 1450°C) [27].

Le ciment est une poudre dont on peut mesurer la masse volumique absolue, la granulométrie, et la surface spécifique. La masse volumique absolue varie de 2.90 à 3.20 g/cm<sup>3</sup> suivant les constituants du ciment. L'intervalle granulaire va de 0 à 200 µm. La détermination de la surface spécifique est une façon de mesurer la réactivité des ciments elle est d'environ 3000 cm<sup>2</sup>/g. Plus la surface spécifique est grande, plus il y a de grains fins et plus le ciment réagit vite [28].

### **I.2.3.1. Types de ciment**

Les différents grands types de ciments commercialisés sont normalisés en France et caractérisés par leur composition. :

- a. **CPA-CEM I** contiennent du clinker et au maximum 5 % de constituants secondaires ;
- b. **CPJ-CEM II** (ciment Portland composé) contiennent du clinker (65-94 %) et jusqu'à 35 % de constituants principaux (calcaire, schiste calciné, cendres volantes, pouzzolane naturelle, laitiers de haut-fourneau, fumées de silice) ;
- c. **CHF-CEM III** contiennent du clinker (5-64 %) et de fortes teneurs (36 à 95 %) de laitiers de haut-fourneau[29],
- d. **CPZ-CEM IV** (ciments pouzzolaniques) contiennent de 11 % à 55 % d'ajouts pouzzolaniques (fumées de silice, pouzzolanes, cendres volantes).
- e. **CLC-CEM V** Ciments composés, contiennent du laitier (18-50 %) et des pouzzolanes et cendres volantes siliceuses (18-50 %) [30].

Le mélange complexe des matières minérales introduites dans le four à clinkérisation aboutit après cuisson à des solutions solides dérivées des phases minéralogiques figurant dans le tableau I.4.

**Tableau I.4.** Proportion et rôle des constituants du ciment portland [30].

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

### I.2.3.2. Hydratation du ciment portland

Les caractéristiques physiques de la matrice cimentaire, tant sa résistance mécanique que sa structure poreuse, dépendent essentiellement du taux d'hydratation des constituants du ciment. Ce taux est conditionné par le rapport massique eau/ciment (E/C). La modification du rapport E/C entraîne des variations de nombreux phénomènes parmi lesquels la distance initiale entre les grains de ciment, la probabilité d'établissement de ponts d'hydrates entre les grains, le volume des capillaires, la densité des hydrates formés et la résistance à la compression en fin de prise. On prend couramment  $0,35 < E/C < 0,80$ . Au-dessous de 0,35, l'hydratation est incomplète et la matrice contient du ciment anhydre ; au-dessus de 0,80, l'eau en excès reste dans les capillaires [31].

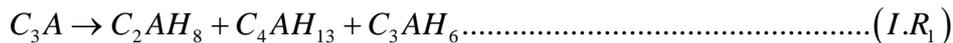
Dans le tableau I.5 on présente les principaux hydrates formés lors de l'hydratation du ciment [32].

**Tableau I.5.** Liste des principaux hydrates formés lors de l'hydratation du ciment.

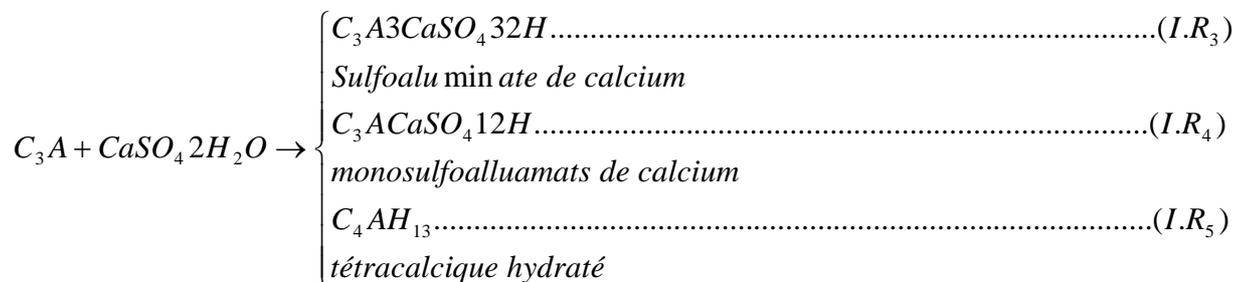
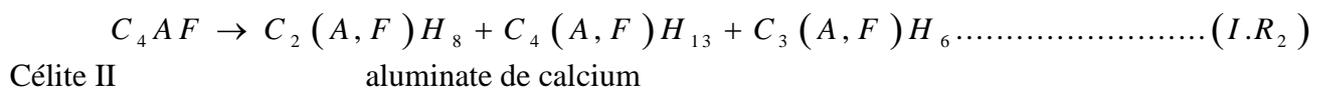
Dénomination	Formule chimique	Notation
Portlandite	$Ca(OH)_2$	CH
Silicate de calcium hydraté (C-S-	$(CaO)_x-SiO_2(H_2O)_Y$	CSH
Trisulfoaluminate de calcium	$3CaO.Al_2O_3.CaSO_4$	$C_3A.(CS)_3$ .
Monosulfoaluminate de calcium	$3CaO.Al_2O_3$ .	$C_3A.CS$ .
Aluminate dicalcique hydraté	$(CaO)_2-Al_2O_3-$	$C_2AH_8$
Aluminate tricalcique hydraté	$(CaO)_3-Al_2O_3-$	$C_3AH_6$
Aluminate tétracalcique hydraté	$(CaO)_4-Al_2O_3-$	$C_4AH_{13}$

Le mélange du ciment Portland et de l'eau s'apparente à un système dispersé constitué d'un réseau de particules dans une phase aqueuse. Les atomes de ces particules (alite ( $C_3S$ ), bélite( $C_2S$ ), célit I( $C_3A$ ), céliste II ( $C_4AF$ )) présentent des liaisons insaturées qui, au contact de l'eau, sont le siège ou l'origine de nombreuses réactions d'adsorption, d'hydrolyse, de dissolution, de solvatation ou de cristallisation. Les mécanismes d'hydratation sont résumés ci-après par les évolutions des principaux constituants [33].

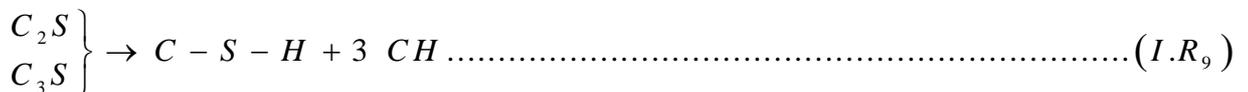
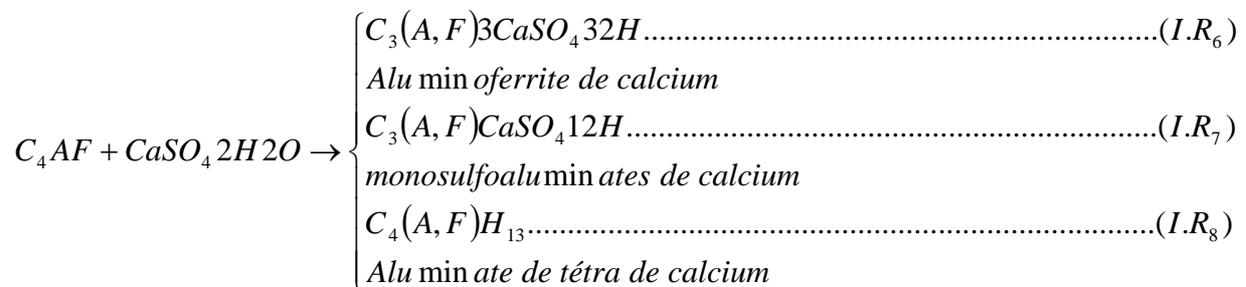
Parmi les réactions d'hydratation on présente essentiellement :



Aluminate hydrates d'aluminates de calcium



Aluminate



Alite et bélite Tobermorite portlandite

Les aluminates  $C_3A$  et  $C_4AF$  réagissent, formant immédiatement des hydrates d'aluminates de calcium ( $I.R_1$  et  $I.R_2$ ). Lorsque des sulfates (issus du gypse) entrent en solution, ils réagissent avec ces aluminates pour les envelopper d'hydrates de sulfo-aluminates de calcium appelés ettringite ( $I.R_3$  et  $I.R_6$ ). Ce dernier composé, très peu soluble dans la solution basique de gypse, ralentit l'hydratation des grains de ciment. Quelques heures après l'ajout de l'eau, la quantité de sulfates de calcium disponible est faible, l'ettringite réagit alors avec les

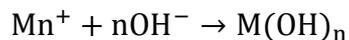
aluminates de calcium ( $C_3A$ ) et se transforme en monosulfates (I.R<sub>4</sub> et I.R<sub>7</sub>). Le  $C_3A$  réagit avec de l'eau et de l'hydroxyde de calcium pour former des aluminates de tétracalcium (I.R<sub>5</sub> et I.R<sub>8</sub>). Après quelques jours, très peu d'ettringite subsiste [34].

Parallèlement aux premières réactions des aluminates, les silicates s'hydratent, plus lentement. Les principaux produits d'hydratation sont au nombre de deux : un gel de silicate de calcium hydraté, la tobermorite (C-S-H) selon sa composition stœchiométrique approximative, et l'hydroxyde de calcium cristallisé appelé portlandite (I.R<sub>9</sub>). Le durcissement, la résistance et quelques autres propriétés du ciment hydraté sont principalement dus au gel C-S-H [35].

## I.2.4. Spéciation chimique des métaux dans les matrices cimentaires

### I.2.4.1. Cas des métaux lourds

Les principales interactions entre les métaux et une matrice cimentaire sont décrites ci-après. Le pH joue un rôle important dans l'interaction chimique entre les hydratés du ciment et les métaux lourds. Dans la solution basique, les cations métalliques se combinent avec les anions hydroxydes ( $OH^-$ ) pour donner naissance à des hydroxydes métalliques peu ou pas solubles, selon la réaction suivante [36].



#### ➤ **Plomb**

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. [37-38] 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  $Pb(OH)_2$  [36] ; Dans des environnements très basiques, il peut se former des ions complexes pouvant contenir jusqu'à six atomes de plomb (par exemple  $[Pb_6O(OH)_6]_4^+$ ) [37]. Dans l'environnement cimentier, ce cation peut s'adsorber à la surface des silicates et/ou précipiter sous forme de sulfates [36].

#### ➤ **Zinc**

Le zinc (degré d'oxydation +2) est un métal amphotère.  $ZnO$  ralentit fortement l'hydratation du ciment et  $Zn^{2+}$  retarde la formation de la portlandite au début de l'hydratation [39-40]. 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. [41] Dans des

conditions très basiques, on peut retrouver les hydroxydes complexes  $Zn(OH)_2^{4-}$  et  $Zn(OH)_3^-$ , qui ne peuvent alors pas être adsorbés sur les C-S-H [39-42].

D'autres études mettent en évidence le fait que, dans les (S – C – H), le zinc ne semble pas se substituer au calcium mais plutôt être incorporé dans les espaces interfoliaires [43]. Il a été trouvé aussi que le Zinc se dépose préférentiellement sur la surface des grains du ciment sous forme d'hydroxydes mélanges hydroxyde de zinc de calcium hydraté ( $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ ) [38].

#### ➤ **Chrome**

Les formes les plus stables du chrome sont le  $Cr^{+3}$  et le Cr(VI). Du point de vue de l'impact sur l'environnement, le chrome est beaucoup plus toxique à l'état d'oxydation +6. Il se trouve souvent dans les gâteaux de filtration, les boues de traitement des eaux usées issues de l'industrie de dépôt des métaux. Plusieurs études ont démontré que le chrome provoque une accélération de la prise du ciment. Au cours de l'hydratation du ciment, le  $Cr^{3+}$  est oxydé en  $Cr^{6+}$ , le chrome est incorporé dans la matrice (S – C – H),  $CrO_4^{5-}$  se substitue à  $SiO_4^{4-}$  dans la structure de (S – C – H),  $Cr^{3+}$  se substitue à  $Ca^{2+}$  et  $Si^{4+}$ , forme de chaînes Ca-Cr ainsi que  $CaCrO_4 \cdot 2H_2O$ . Dans le milieu alcalin les espèces suivantes apparaissent:  $Cr(OH)_3$ ,  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ,  $[Cr(OH)_4]$ ,  $[Cr(OH)_6]^{3-}$  [44].

#### ➤ **Cadmium**

Le cadmium est présent au seul degré d'oxydation +2. Il se trouve souvent dans les résidus de l'industrie de dépôt des métaux sous forme de boues de cyanure de cadmium, d'hydroxydes et sous forme de solide CdO. Au cours de l'hydratation du ciment, la formation de  $Cd(OH)_2$  est possible. Cd peut se déposer également à la surface des grains du ciment sous forme d'hydroxydes mélanges  $CaCd(OH)_4$  [39].

#### ➤ **Arsenic**

Les composés de l'arsenic sont très toxiques. Ses états d'oxydation sont +3, +5 et -3. Il se trouve souvent dans des résidus de fabrication de pesticides, provenant de la préservation du bois et de la métallurgie. La spéciation de l'arsenic, mis en solution lors de la préparation du solidifiât, est peu connue car sa chimie est complexe (variation de l'état d'oxydation, espèces anioniques et cationiques, et composés inorganiques et organiques). Toutes ces espèces sont présentes dans les déchets contenant de l'arsenic. Il est possible que l'arsenic puisse former un complexe de calcium-arsénite ( $Ca-AsO_3^{3-}$ ) et augmenter la prise du ciment.  $As_2O_3$  a été mélangé avec du ciment et des sels précipités comme des arsénites ou arséniate de calcium et fer(III) ont été identifiés. Il est également possible que l'arséniate se substitue partiellement au sulfate de l'ettringite [45].

### I.2.4.2. Cas des chlorures

Les chlorures font partie des problématiques des sols contenant une forte fraction soluble. Dans la matrice solide, ils peuvent s'intégrer entre les couches des silicates de calcium hydratés grâce à la structure en feuillets de ces silicates [46].

### I.2.4.3. Cas des sulfates

Au-delà des changements de cinétique d'hydratation, signalés par Cau Dit Coumes et COURTOIS (2003), ou par Rajasekaran (2005) les sulfates sont surtout ciblés comme étant une cause de gonflements voire de fissurations du matériau cimentaire. L'association de plusieurs sources de sulfate et d'alumine conduit au développement d'ettringite (trisulfoaluminate de calcium hydraté et monosulfoaluminate de calcium hydraté qui peut mettre en péril la durabilité des matériaux cimentaires. La croissance de l'ettringite s'effectue aux dépens des (A – C – H) et (S – C – H), initiant un gonflement et affectant ainsi la structure même du matériau. [50-51] En complément de l'ettringite, d'autres composés soufrés peuvent se développer par réaction entre des sulfures et des sulfates externes (pyrite et gypse du sol, embruns marins...etc.) et les hydrates. Par exemple, il a constaté la formation de gypse avec la portlandite CH et les (S – C – H), la formation d'ettringite avec des (A – C – H). La formation de thaumasite  $(\text{CaCO}_3).(\text{CaSiO}_3).(\text{CaSO}_4).15(\text{H}_2\text{O})$  à partir de l'ettringite  $(\text{CaO}).(\text{Al}_2\text{O}_3).3(\text{CaSO}_4).32(\text{H}_2\text{O})$  [47].

La thaumasite est souvent citée lors des études de matériaux cimentaires immergés en solutions sulfatées [48, 49]. Elle résulte de la transformation à basse température (15°C) de l'ettringite par substitution de l'alumine par de la silice et du carbonate qui proviennent des hydrates du ciment ou du sol via les réactions pouzzolaniques.

Toutefois JALLAD et al. (2003) montrent que la stabilité de la thaumasite peut être affectée par la présence d'autres espèces chimiques telles que les ions phosphate et ammonium à un pH inférieur à 12. En revanche, l'hydrate est stable lorsque le pH est supérieur à 12 [50]. Le tableau I.6 présente le comportement de certains métaux dans la matrice cimentaire.

**Tableau I.6.** Comportement d'As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb et Zn dans les matrices cimentaires.

Élément	État d'oxydation	Effet sur l'hydratation	Précipitation	Substitution dans les hydrates
Cd	+2	Augmente la formation d'ettringite	$\text{Cd}(\text{OH})_2$ , $\text{CaCd}(\text{OH})_4$	Peut se substituer au calcium
Cr	+3, +6	Accélérateur ou retardateur de prise selon les auteurs. Augmente la formation d'ettringite.	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ , $\text{CaCrO}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CrO}_4^{5-}$ peut se substituer à $\text{SiO}_4^{4+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ à $\text{Ca}^{2+}$ et $\text{Si}^{4+}$ .
Cu	+2	Retarde l'hydratation.	$\text{Cu}(\text{OH})_2$ , $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
Pb	+2, +4	Retarde l'hydratation.	Sulfate, carbonate, $\text{PbO}$ , $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , ions complexes en environnement très basique (ex : $[\text{Pb}_6\text{O}(\text{OH})_6]^{4+}$ )	Peut se substituer au calcium.
Zn	+2	ZnO ralentit l'hydratation, $\text{Zn}^{+2}$ retarde la formation de portlandite. Augmente la formation d'ettringite.	$\text{Zn}(\text{OH})_2$ , dans des conditions très basique on peut aussi trouver $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ et $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ .	Peut se substituer au calcium.

### I.2.5. spéciation du comportement de la matière organique dans la matrice cimentaire

La matière organique retarde la prise de ciment [51]. Ce retard traduit une interférence entre la matière organique et les réactions chimiques se déroulant au cours de l'hydratation des ciments [52], ce qui affecte directement la polymérisation des (SCH) [53]. Selon la nature et la teneur des composés organiques, il se peut que la matière organique puisse inhiber les réactions pouzzolaniques et/ou la prise du ciment [54-55].

## Références bibliographiques

- [1] Chaabi F. Z, Caractérisation physico-chimique d'un désémulsifiant « le chimec R 899 » mémoire de master, université Kasdi Merbah- OUARGLA 2011.
- [2] Sid Rouhou H. M, Etude empirique et correlative des propriétés PVT du pétrole algérien, mémoire de magister, université Kasdi Merbah- OUARGLA 2010/2011.
- [3] Miguel R, Influence de la formulation physico-chimique et des propriétés interfaciales sur la stabilité des émulsions asphaltènes-eau-huile. Application à la déshydratation du pétrole, thèse de doctorat, académie de BORDEAUX, 2006
- [4] Guermouche M.A, caractérisation moléculaire des bactéries impliquées dans la biodegradation des hydrocarbures, mémoire de magister 2013.
- [5] Bouderhem A, Utilisation des souches bactériennes telluriques autochtones dans la biodétection et la bioremédiation des sols pollués par les hydrocarbures, thèse de magister université Kasdi Merbah- OUARGLA 2011.
- [6] Abbas H.A, Les borbiers pétroliers et des unités de production, impact sur l'environnement et technique de traitement, mémoire de magister université Kasdi Merbah- OUARGLA 2011 [7] Barriuso. E, Calvet .R, Schiavon .M, Soulas .G, « Les pesticides et les polluants Organiques des sols : Transformations et dissipation. Etude et Gestion des Sols », Lavoisier Tec & Doc. (2000).
- [8] Ballerini. D, Vandecasteele J. P « La restauration par voie microbiologique des sols contaminés par les polluants organiques. In : Biotechnologie », Coordinateur R. Scriban, 5<sup>ème</sup> édition, Edition Tech et Doc, pp63. (2000).
- [9] Nowak .C, Mossmann .R, Saada. A, « Etat des connaissances sur l'atténuation naturelle : mécanismes et mises en œuvre ». Rapport BRGM/RP-51960-FR ; p96, (2002).
- [10] Karg, F. « Sites et eaux souterraines pollués - Des traitements économiques par bio-atténuation naturelle surveillée ». Environnement & Technique n°242, pp. 49-54, (2004).
- [11] SOLTANI Dégradation hydrocarbures aromatiques By André Ouimet
- [12] Catherine Fantozzi-Merle, Etude de matériaux à base de liant hydraulique contenant des polluants organiques modèles : propriétés structurales et de transfert thèse de doctorat, Ecole Doctorale de Chimie de Lyon, 2003.
- [13] Battaz.S ; « étude comparative de la dégradation d'une terre polluée par des hydrocarbures lourds », Thèse Doctorat, université d'Alger, (2009).

- [14] Coarer, J., Chimie le minimum à savoir, EDP Sciences. (2003).
- [15] Andrés, Y, FaurBrasquet, C., Gérente, C & Le Cloirec, P., Elinimation des ions métalliques et des métalloïdes dans l'eau. Techniques de l'ingénieur (M 8000), PP. 1-14. (2007).
- [16] Gérard Miquel, M., Les effets des Métaux Lourds sur l'environnement et la santé. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. Session ordinaire de 2000-2001 N° 261. SENAT.
- [17] ThiMy Dung, H., Impacts des Métaux Lourds sur L'interaction Plante/Ver de terre /Microflore tellurique. Thèse de doctorat Université Pris Est. (2009).
- [18] Viala A., Elément de toxicologie, Editeur Lavoisier. (1998).
- [19] Laffont, L., Fractionnement des isotopes stable de mercure bolivienne et dans les cheveux de populations humaines exposées. Thèse de doctorat Université de Toulouse. (2009).
- [20] Nriagu, J.O & Pacyna, J.M., Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace elements. Nature 333. (1988).
- [21] Keck, G & Vernus, E., Dechets et risques pour la santé. Techniques de l'ingénieur (G 2450), PP. 1-17, (2000).
- [22] Otmane .B, « étude de la dépollution des sols par extraction sous Pression réduite. Application au traitement des COV», thèse de doctorat, l'institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2009).
- [23] Freeman. H.M Harries. F, « Solidification/Stabilization of Organics and Inorganics. In: Hazardous waste remediation - Innovative treatment technologies», Pennsylvania (USA), p261 (2005)
- [24] Moyeux. V, « Evaluation des procédés de stabilisation », la démarche française.  
In : Actes du congrès international sur les procédés de solidification et de stabilisation des déchets ; Grenoble ; Société Alpine de Publications, p49. (2001).
- [25] Christelle .S, « Etude des procédés de stabilisation/solidification (des déchets solides poreux) à base de liants hydrauliques ou de liants bitumeux », Institut national des sciences appliquées de Lyon, France, p23, (2000)

- [26] Zile marie, D, Richard. B, « les ciments, les mortiers et les bétons»pratiques, réseau d'échanges d'idées et de méthodes pour des actions de développement, (2003).
- [27] Spence. R. D, Gilliam. T. M, MrganE, I.L, and Osborne. S, « Stabilization/solidification of wastes containing volatile organic compounds in commercial cementitious waste forms»Philidephia: ASTM, p 61. (2000)
- [28]Agence Française de Normalisation. « Essai de lessivage d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification. Normalisation Française. N° X31-211. Paris : AFNOR, p13, (2002).
- [29] Cabane. N, « Sols traités à la chaux et aux liants hydrauliques : contribution à l'identification et à l'analyse des éléments perturbateurs de la stabilisation», Thèse de doctorat, Centre des Matériaux de Grande Diffusion de l'Ecole des Mines d'Alès, (2004).
- [30] NFP 15-301, Liants Hydrauliques: Définition, Classification et Spécifications de Ciments, AFNOR, Paris, (1998).
- [31] Saussaye .L « Traitement des sols aux liants hydrauliques : aspects Géotechniques et physico-chimiques des perturbations de la solidification ».Thèse de doctorat. Université de Caen. (2012).
- [32] Xuan .V.U, Yann. M, Laurent .D, Eric. B, « comportement du béton sous fort confinement : effet du rapport eau/ciment », université de Grenoble, France. (2007).
- [33] Spence, R. D. Gilliam, T.M. Mrgane, I.L, and Osborne, S. C. «Stabilization/solidification of wastes containing volatile organiccompounds in commercial cementitious waste forms ». Philidephia: ASTM, pp. 61-72. (1997).
- [34] Adaska .W. S, Tresouthick. S.W, West, P. B, « Solidification and stabilization of wastes using Portland cement». Skokie: Portland cements Association, 17 p, (2001).
- [35]Taylor, H.F.W. « Cement chemistry ». 2<sup>em</sup> édition. London: Academic Press, (2001).
- [36] Than N.T., Valorisation de sédiments marins et fluviaux en technique routière. Thèse de doctorat, l'Ecole des Mines de Douai, 187p. (2009).
- [37] Cocke, D.L., The binding chemistry and leaching mechanism of hazardous substances in cementious solidification/stabilization systems. Journal of hazardous materials, 24, 231-253. (1990).
- [38] Cartledge, F.K & Butler, L.G., Immobilisation mechanisms in solidification/stabilization of Cd and Pb saltsusing Portland cement fixing agents. Environmental science and technology. 24, 867-873. (1990).

- [39] Fowler, G.D & Asavapisit, S., A study of the chemical effect of metal hydroxides upon cement hydration reaction. In: International congress on wastes solidification-stabilization processes, Nancy, France. (1995).
- [40] Kakali, G., Tsvilis, S & Tsiatas, A., Hydration of ordinary Portland cements made from raw mix containing transition elements oxides. Cement and concrete research, 335-340, (1998).
- [41] Ortego, J.D., Jackson, S., Yu, G.S., McWhinney, H.G & Cocke, D.L., Solidification of hazardous substances a TGA and FTIR study of Portland cement containing metal nitrates, Journal of environmental science and health, A24, 589-602. (1989).
- [42] Poon, C.S., Peters, C.J., Perry, R., Barnes, P & Barker, A.P., Mechanisms of metal stabilization by cement based fixation processes. Science of the total environment, 41, 55-71. (1985).
- [43] Pourbaix, M., Atlas des équilibres électrochimiques à 25°C. Gauthier - Villars & Cie. France, 393p. (1963).
- [44] Ziegler, F., Giere, R & Johnson, C., Adsorption Mechanisms of Zinc to Calcium Silicate Hydrate: Sorption and Microscopic Investigations. Environmental science and technology, 35, 4556-4561. (2001).
- [45] Kumarathanan, P & McCarthy, G., Oxyanion substitution ettringite: Synthesis and characterization and their potential role in immobilization of As, B, Cr, Se and V. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol. 178, p. 83-103. (1990).
- [46] Johnson, C. A & Kersten, M., Solubility of Zn (II) in association with calcium silicate hydrates in alkaline solutions. Environmental Science and Technology, vol. 33, n°13, pp. 2296-2298. (1999).
- [47] CauDitCoumes, C & Courtois, S., Cementation of a low-level radioactive waste of complex chemistry-Investigation of the combined action of borate, chloride, sulfate and phosphate on cement hydration using response surface methodology. Cement and Concrete Research, vol. 33, n°3, pp.305-316. (2003).
- [48] Rajasekaran, G., Sulphate attack and ettringite formation in the lime and cement stabilized marine clays. Ocean Engineering, vol. 32, pp.1133-1159(2005).
- [49] Cabane, N., Sols traités à la chaux et aux liants hydrauliques : contribution à l'identification et à l'analyse des éléments perturbateurs de la stabilisation. Thèse Doctorat, Centre des Matériaux de Grande Diffusion de l'Ecole des Mines d'Alès, (2004).

- [50] Justnes, H., Thaumasite formed by sulfate attack on mortar with limestone filler Cement and Concrete Composites, vol. 25, n°8, pp.955-959. (2003).
- [51] Pipilikaki P., Katsiotim & Gallias J.L., Performance of limestone cement mortars in a high sulfates environment Construction and Building Materials, vol. 23, pp.1042-1049. (2009).
- [52] Jallad K.N., Santhanam M & Cohen M.D., Stability and reactivity of thaumasite at different pH levels. Cement and Concrete Research, vol. 33, pp.433-437. (2003).
- [53] Glasser, F. P., Fundamental aspects of cement solidification and stabilization. Journal of Hazardous Materials. 52 (2-3), 151-170. (1997).
- [54] Taylor, H.F.W., Cement chemistry, Academic press, Harcourt Brace Jovanovich publishers, London, 475p. (1990).
- [55] Valls, S & Vázquez, E., Accelerated carbonatation of sewage sludge-cement-sand mortars and its environmental impact. Cement and Concrete Research 31, 1271- 1276. (2001).



## CHAPITRE II. MATERIELS ET METHODES

### II.1.ECHANTILLONNAGE

L'échantillonnage se définit comme une procédure dans laquelle une portion de substance, de matériau ou de produit est prélevée pour fournir un échantillon représentatif de l'ensemble pour les besoins de l'analyse.

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

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

Les échantillons ont été prélevés manuellement de quatre bourniers DN1, DN2, DS,ENTP, avec une masse de 10 kg de chaque bournier.

### II.2. CARACTERISATION DES BOUES

#### II.2.1. Détermination de la teneur en eau, huile et solide: méthode gravimétrique

##### II.2.1.1. Teneur en eau

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

##### ➤ Expression des résultats

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

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

**H** : humidité.

**$m_0$**  : masse de l'échantillon avant séchage.

**$m_1$**  : masse de l'échantillon après séchage.

##### II.2.1.2. Teneur en huile

Après élimination de l'humidité de la boue, la détermination de la quantité en huile se fait par la perte au feu dans un four à 600° C pendant cinq heures (5h). Le poids perdu représente le poids de la matière organique existant dans les boues.

- On a prélevé 5 g de boue et on le place dans un creuset, on porte le creuset à l'étuve à 105° C pendant 24h. On retire le creuset et on le laisse refroidir dans un dessiccateur puis on le pèse.
- On porte le creuset au four à 600° C pendant 5h, on retire le creuset et on le laisse refroidir dans un dessiccateur puis on le pèse à nouveau.

➤ **Expression des résultats**

Teneur en huile est exprimée en pourcentage(%) massique et elle est égal à :

$$(\%) \text{ en huile} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \dots \dots \dots \text{Eq.II.2}$$

Où :

m1 : Masse de l'échantillon avant carbonisation

m2 :Masse de l'échantillon après calcination

**II.2.1. 3.Teneur en solide**

La teneur en solide est exprimée par la relation suivante:

$$\% \text{ ensolide} = 100 - \left( \frac{m_0 - m_2}{m_1} \right) \times 100 \dots \dots \dots \text{Eq.II.3}$$

**II.2.2. Teneur en Asphaltènes, Maltènes et sédiment**

➤ **Principe**

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

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

➤ **Mode opératoire**

Pour séparer les asphaltènes, des désasphaltages au n-pentane (nC5) et au n-heptane (nC7) ont été réalisés selon la norme NF T60 115. Pour réaliser 40 ml, les volumes de solvant sont ajoutés pour 1 volume de boue à séparer. Le mélange est porté sous agitation pendant 24 heures, puis filtré à travers une membrane Millipore de 0,45 µm à température ambiante.

➤ **Asphaltènes**

Le filtre et le retentât sont séchés dans une étuve à 80°C jusqu'à obtenir un poids constant. La poudre restante représente les asphaltènes.

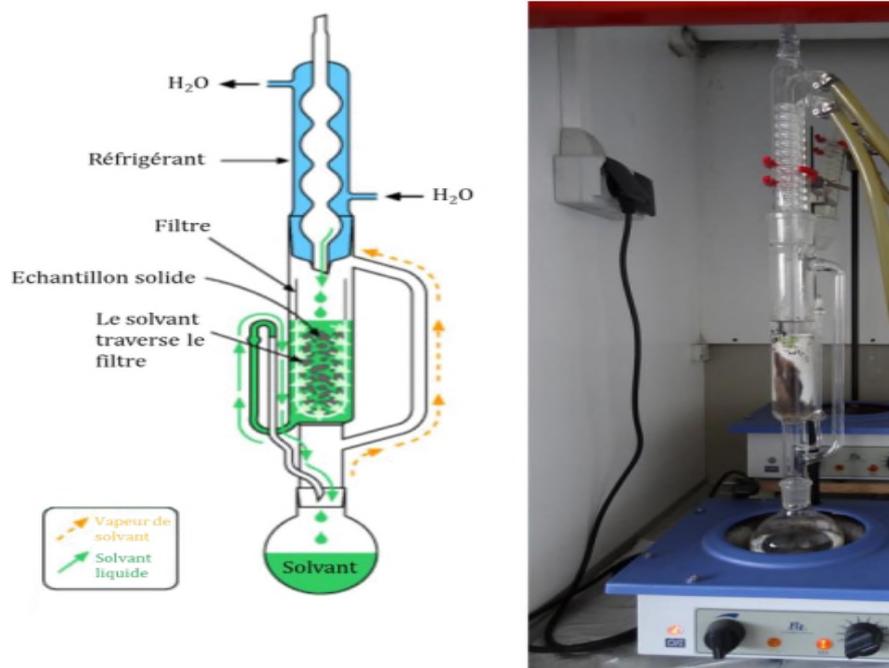
➤ **Maltènes**

Le solvant du filtrat est évaporé à l'aide d'un Rotavapor à pression contrôlée, puis séché dans une étuve à 80°C jusqu'à obtenir un poids constant. La partie non distillée représente les Maltènes (MC5 ou MC7 pour une séparation au nC5 ou au nC7).

### II.2.3. Teneur en métaux lourds

#### II.2.3.1.Extraction Soxhlet

On a met 10g de la boue dans une cartouche en cellulose, avec 90 ml de solvant (hexane) dans un ballon d'ébullition de 125 ml avec une température de milieu 69°C. Le dispositif expérimental est illustré sur la figure II.1.



**Figure II.1.** Extracteur soxhlet.

#### II.2.3.2. Extraction totale ou/ minéralisation (Test de lixiviation) TCLP

L'agence de protection de l'environnement, des Etats-Unis, a identifiée 40 produits chimiques toxiques. Pour déterminer le potentiel des pertes spécifiques de ces produits chimiques dans les déchets et dans les eaux souterraines, l'agence de protection de l'environnement a développé un procédé de lixiviation sous le nom de TCLP.

Il est employé pour évaluer et estimer la quantité de contenu toxiques déchargée dans l'environnement et la quantité d'un élément toxique libérée dans des conditions d'essais dépassent les limites de normalisation. [1]

La lixiviation ou la percolation d'un matériau peut se produire sur le terrain, par exposition du matériau à l'infiltration naturelle ou aux précipitations ou au laboratoire par la mise en œuvre de test TCLP. [2]

Le procédé de lixiviation (TCLP) est employé par l'agence de protection environnementale des Etats-Unis pour déterminer la mobilité des produits organiques et inorganiques (40 constituant) dans le liquide, le solide et les pertes multiphasiques.

➤ **Principe**

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

➤ **Mode opératoire**

La démarche consiste à mettre en agitation 10g de boue sans huile d'une granulométrie inférieure à 1mm dans une solution de lixiviation, le lixiviant est un mélange de 64.3 ml de la soude 1N et 5.7 ml d'acide acétique 1N, ajusté avec l'eau distillée jusqu'à 1l de solution. Le pH de la solution de lixiviation est de 4,930, pendant 18 heures, le lixiviat est ensuite filtré à travers un papier filtre de 0,45µm, et finalement on détermine la composition du lixiviat en utilisant la Spectrométrie d'Absorption Atomique à flamme[3]

### **II.2.3.3. Spectrométrie d'Absorption Atomique à flamme (SAA)**

➤ **Définition**

C'est une méthode d'analyse physico-chimique qualitative qui englobe une large gamme d'applications en particulier la chimie minérale. Elle permet de doser plus de soixante-dix (70) éléments, métalliques et non métalliques, à l'état de trace (p.p.m) et même d'ultra traces (p.p.b). [4]

Cette méthode est basée sur la mesure de l'absorbance des atomes à l'état ionisé de l'élément, soumis à une lumière de longueur d'onde spécifique de l'élément à doser. [5]

➤ **Principe**

La figure II.2 ci-dessous présente le principe de fonctionnement de la Spectrométrie d'Absorption Atomique à flamme (SAA) où le faisceau lumineux issu de la source (1) traverse la chambre d'absorption (flamme ou four) (2) dans laquelle l'élément se trouve porté à l'état atomique, avant d'être focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur (3) qui sélectionne un intervalle très étroit de longueur d'onde. Le trajet optique se termine sur la fenêtre d'entrée du détecteur (4). [5] On mesure ainsi l'affaiblissement du rayonnement.

Les longueurs d'onde et les intensités énergétiques absorbées sont fonctions de la nature et de la concentration de l'élément. Ce qui nous permet de déceler (analyse qualitative) et/ou de doser (analyse quantitative) les éléments. [6]

Absorption = Atome fondamental + hv absorbé → Atome excité.

Où A est l'absorbance de l'échantillon à l'état de vapeur atomique. [4].

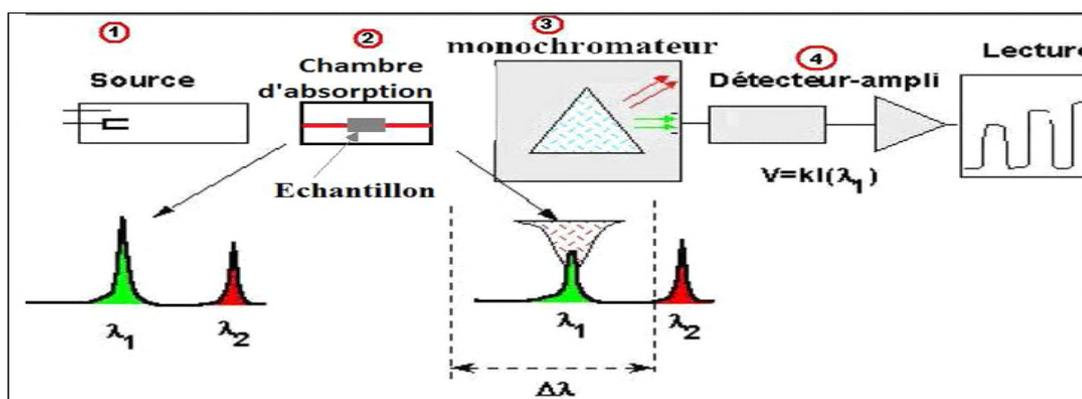


Figure II.2. Principe de fonctionnement de la Spectrométrie d'Absorption Atomique à flamme (SAA).

#### II.2.4. Identification des phases minéralogiques par l'analyse DRX

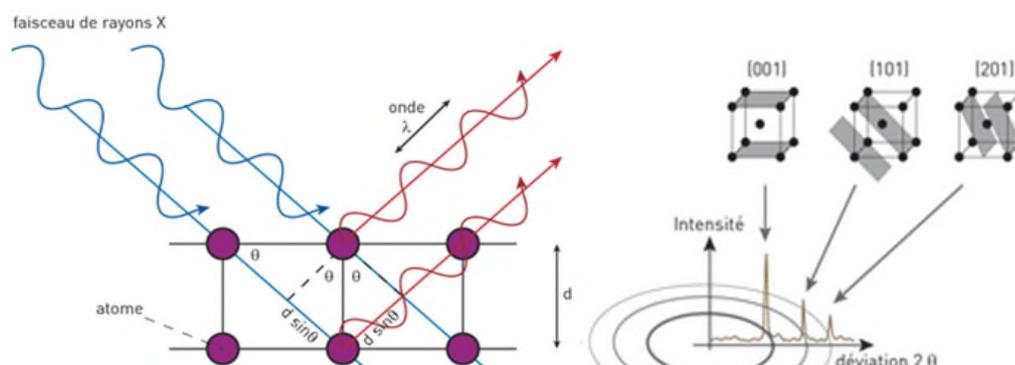
##### ➤ Définition

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse minéralogique des matériaux cristallisés. Elle s'applique sur des poudres ou des échantillons massifs, elle sert à la détermination de la nature des phases minérales et à leurs quantifications. Actuellement la diffraction des rayons x intervient dans la quasi-totalité des thématiques et constitue un complément indispensable aux observations optiques, microscopiques ou spectroscopiques. Schéma d'un spectromètre de diffraction des rayons X.

##### ➤ Principe

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles...etc.) du fait que leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques. Le principe de la méthode repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) favorablement orientés sous un angle  $\theta$  par rapport au faisceau incident figure II.3.[7] Ceci se traduit dans le diffractogramme, représentant l'intensité en fonction de l'angle de diffraction  $\theta$ , par l'observation de raies à partir desquelles peuvent être déterminées les distances réticulaires dhkl, caractéristiques d'un composé cristallin donné, à l'aide de la loi de Bragg.

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident. L'indexation des différents pics de diffraction du diagramme de rayons X permet de déterminer les phases cristallines présentes en se référant aux fiches ATSM (American Society for TestingMaterials) appelées aussiJCPDS.



**Figure II.3.** Illustration de la loi de Bragg et de l'indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl).

### II.2.5. Identification des groupements fonctionnels par la spectrophotométrie infrarouge

#### ➤ Définition

La spectrophotométrie infrarouge est une méthode d'analyse qualitative, sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. C'est une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système étudié. [5]

#### ➤ Principe

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et les groupements fonctionnels constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est proche de celle de l'une ou l'autre de leurs fréquences de vibrations propres, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau incident. Il y a alors absorption d'énergie. [8] Cette technique est basée sur l'absorption par les matériaux des rayonnements électromagnétiques (dans le domaine de l'infrarouge) qui vont entraîner des mouvements de vibrations des liaisons chimiques. [9]

Les vibrations mises en jeu sont de deux types : les vibrations de valence et les vibrations de déformation.

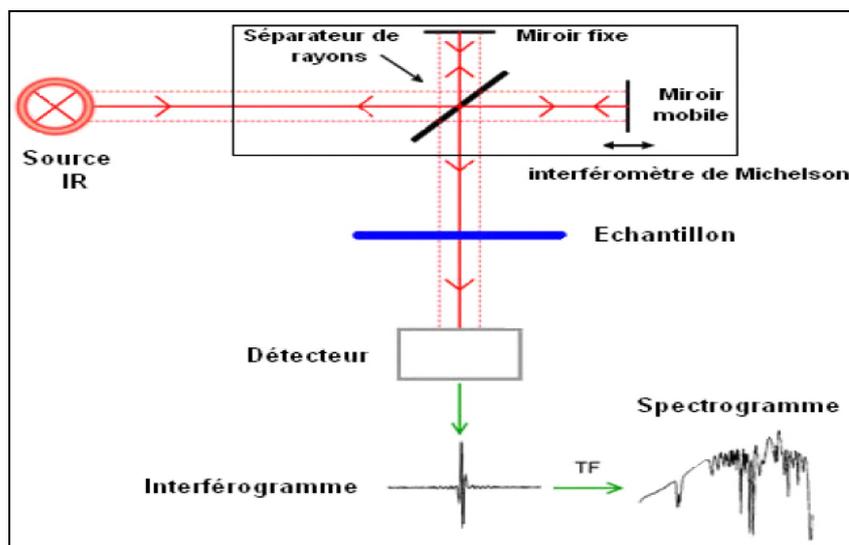
L'utilisation de la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier permet d'examiner de faibles quantités de matériaux argileux. [9] La figure II.4 ci-dessous présente le principe d'analyse par spectroscopie infrarouge. Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones. [8]

Proche infrarouge :  $\lambda = 0,8$  à  $2,5 \mu\text{m}$  (ou  $\nu = 4000$  à  $12500 \text{ cm}^{-1}$ ) ;

Moyen infrarouge :  $\lambda = 2,5$  à  $25 \mu\text{m}$  (ou  $\nu = 400$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$ ) ;

Lointain infrarouge :  $\lambda = 25$  à  $1000 \mu\text{m}$  (ou  $\nu = 10$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$ ). [10]

L'analyse IR s'effectue sur des pastilles de KBr fabriquées en respectant les proportions suivantes : 80% de KBr et 20 % de matériau finement broyé.



**Figure II.4.** Schéma de principe d'analyse par spectroscopie infrarouge.

## II.2.6. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

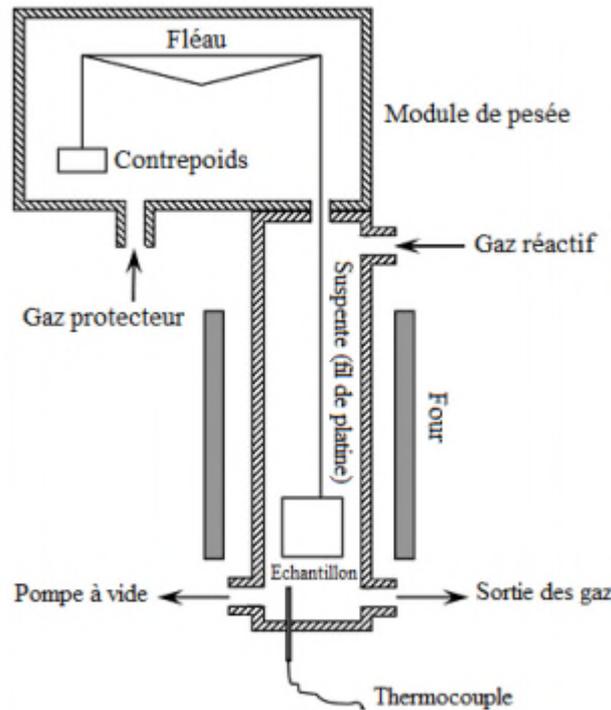
### ➤ Définition

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de leur masse en fonction de la température qui peut aller de 20 à 1000°C en présence de gaz inerte (Azote).

### ➤ Principe

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

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



**Figure II.5.** Schéma de base d'un appareil d'ATG.

### ➤ Mode opératoire

L'échantillon à analyser est placé sur la nacelle d'une balance de précision. Cette nacelle est ensuite introduite dans un four permettant de soumettre l'échantillon à des cycles de températures tout en mesurant en continu l'évolution de sa masse. L'étude thermique est réalisée sur un appareil SETARAM TG-DTA 92, sous un flux d'azote dans un intervalle de température compris entre 30 et 900°C, avec une vitesse de montée 10°C/min. [11]

La perte en poids  $Dm$ , est donnée par la relation suivante:  $Dm \text{ (mg)} = m_0 - m$

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

$m$  : poids en mg de l'échantillon après l'analyse. [11]

## II.3. STABILISATION SOLIDIFICATION PAR LE LIANT HYDRAULIQUE

### II.3.1. Formulation

La confection des formulations est généralement basée sur la norme NF EN196-1 [12], et la quantité de boue. Afin de rendre nos résultats comparables, une matrice témoin (sans ajouts de déchets) a été préparée.

Un rapport Eau/Ciment égal à 0.5 est utilisé dans cette étude pour favoriser le relargage des éléments chimiques. [13] Chaque matériau est préparé dans un malaxeur de 3kg. Le sable et la boue sont mélangés en premier à vitesse moyenne afin d'obtenir un mélange homogène pendant 10 minutes. Le ciment est alors ajouté et l'ensemble est malaxé pendant

quelques minutes. L'eau déminéralisée a été utilisée pour éviter l'ajout éventuel des espèces polluantes (métaux lourds) en traces supplémentaires dans les échantillons.

Il est alors nécessaire de stopper l'agitation pour racler le fond du malaxeur à l'aide d'une spatule afin d'assurer l'hydratation de tout le mélange.

Ensuite, les mélanges à base de ciment sont moulés pour préparer des éprouvettes (deux éprouvettes pour chaque matériau) avec des dimensions de 40mm × 40mm × 160mm pour les essais mécaniques à 28 jours.

Les moules remplis sont ensuite arasés et stockés dans une chambre de température  $23 \pm 2$  °C et à 90 % d'humidité relative.

Les matériaux S/S fabriqués sont protégés autant que possible de l'air ambiant pour éviter la précipitation de la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) sur les faces extérieures (phénomène de carbonatation) car cette dernière contribue à la réduction de la porosité des matériaux S/S en superficie ce qui modifie la dynamique de relargage des éléments. [14]

Les formulations confectionnées dans cette étude sont présentées dans les tableaux II.1.

**Tableau II.1.** Formulations des pâtes de ciment.

Désignation	Ciment (g)	Eau (g)	Sable (g)	Boue(g)
Témoin	450	225	1350	0
3%	450	225	1289,25	60,75
5%	450	225	1248,75	101,25
9%	450	225	1167,75	182,25

### II.3.2. Temps de début et fin de prise

Les temps de début et de fin de prise sont mesurés à l'aide de l'appareil de Vicat (Figure II.6) suivant la norme NF EN 196-3, afin d'étudier l'influence de l'ajout du déchet sur le comportement des échantillons stabilisés/solidifiés. [10]

L'appareil est composé d'une tige mobile verticale pesant 300 g et prolongée d'une aiguille de section 1 mm<sup>2</sup>. L'aiguille est enfoncée à intervalles de temps réguliers dans un moule tronconique de 4 cm de haut contenant 80 ml de pâte. On dit qu'il y a début de prise lorsque l'aiguille n'est plus capable de transpercer la totalité de la pâte, mais s'arrête à  $4 \pm 1$  mm du fond du moule. Le temps de fin de prise est le temps au bout duquel l'aiguille ne s'enfonce que de 0,5 mm dans l'éprouvette. Trois essais simultanés à l'aiguille Vicat ont été réalisés sur chaque pâte de ciment étudiée.



**Figure II.6.**Appareil de Vicat.

### II.3.3. Résistance à la traction et à la flexion

Les résistances mécaniques à la compression et à la flexion sont réalisées sur une presse hydraulique de type Control 65-L11M2 (Figure II.7), selon la norme NF EN196-1[12].

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 dans 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 1961-1 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.



**Figure II.7.**Presse hydraulique de type Controls pour l'écrasement des éprouvettes.

### **II.3.4. Test de lixiviation TCLP sur monolithe et analyse par diffraction au rayon-X**

Dans le but de vérifier l'efficacité de procédé de S/S on a refait le test TCLP pour comparer les teneurs en métaux relargués avant et après S/S ainsi que l'analyse par diffraction au rayon-X sur matériaux S/S.

### **II.3.5. Test de l'influence du pH sur la solubilisation des polluants (IPH)**

L'objectif Ce test paramétrique est de déterminer la capacité du matériau à neutraliser les solutions acides ou basiques (le pouvoir basique ou acide) auxquelles il est soumis.[15]

#### **➤ Principe**

Il consiste à mettre en contact, à un ratio Liquide/Solide fixe, le matériau finement broyé ( $d < 1\text{mm}$ ) avec des solutions contenant différentes quantités d'acide ou de base, de façon à couvrir une large gamme de pH souhaitée. Les quantités d'acide ou de base à ajouter sont préalablement déterminées à l'aide d'une titration préliminaire.

#### **➤ Titration préliminaire**

Les échantillons du matériau broyé, avec une granulométrie inférieure à 1 mm, et une masse de 10 g de matière sèche sont mis en contact avec de l'eau déminéralisée de façon à obtenir un rapport L/S de 10 ml/g de matériau sec. Après 48 heures d'agitation continue, les pH naturels des solutions sont mesurés.

#### **➤ Procédure du test**

Le test consiste à une mise en contact en parallèle de divers échantillons de chaque matériau avec des solutions acides ou basiques de concentrations différentes. Cependant on prend en compte son humidité pour obtenir précisément un rapport L/S=10 ml/g.

Après 7 jours d'agitation continue, on filtre les éluats obtenus et on mesure immédiatement leur pH. La solution obtenue est acidifiée avec de l'acide nitrique pour l'analyser par la spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA).

### **II.3.6. Tests de lixiviation sur monolithe (TLM)[16-17]**

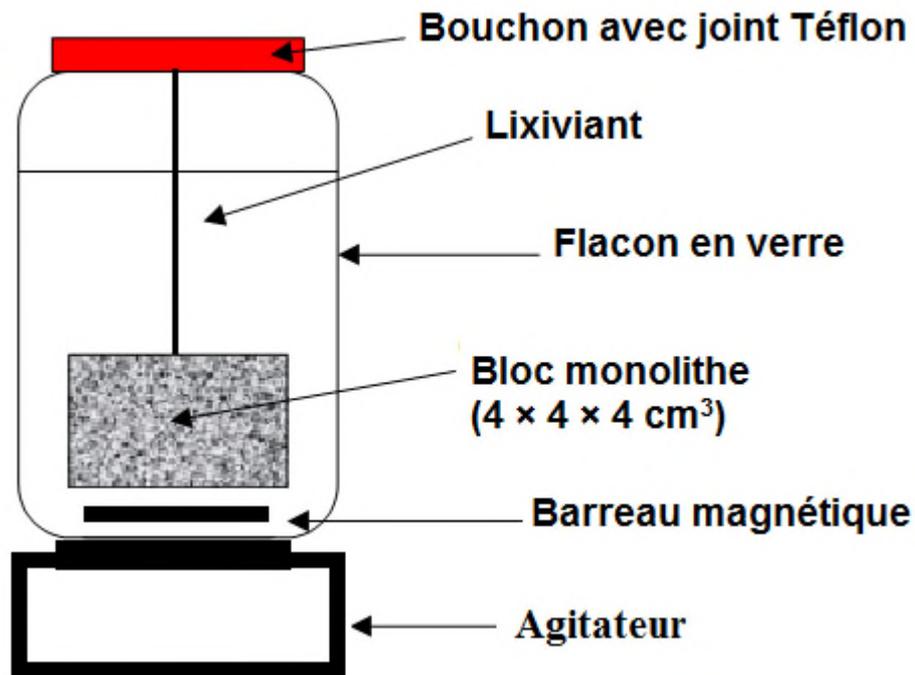
L'objectif de ce test dynamique (renouvellement périodique du lixiviant) est de suivre le relargage de polluants inorganiques contenus dans un matériau monolithique poreux et de caractériser les mécanismes de transfert en solution de ces polluants.

Le bloc monolithique, pour chaque matériau, est placé dans une éprouvette en verre de volume d'un 1 litre; suspendu par un fil permettant au lixiviant de circuler librement donc le transfert de matière peut ainsi s'effectuer par toutes les phases de bloc. Les lixiviants utilisés sont l'eau déminéralisée.[18-19]

Les éprouvettes utilisées sont bien fermées afin d'éviter l'évaporation des solutions et l'entrée d'air qui entraîne différents processus physico-chimiques tel que la carbonatation des solutions

de lixiviation ce qui donne des faux résultats. L'expérience est réalisée à température ambiante et à l'abri de la lumière.

Le rythme de changement des solutions est imposé par les temps de contact matrice/solution de 6 h, 18 h, 1j, 2 jours de lixiviation continue; on obtient ainsi 4 solutions de lixiviation à caractériser de ces paramètres physico-chimiques et leur composition chimique.



**Figure II.8.** Dispositif du test de lixiviation sur bloc monolithique [20].



**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Garrabrants, A.C & Kosson, D, S., Use of a chelating agent to determine the metal availability for leaching from soils and wastes, in Waste materials in construction: putting theory into practice goumans/sende/vandersloot, editors, Elsevier science, Bv, 229-239. (1997).
- [2] Atkins, pM., Macphee, D., Kindness, A & Glasser, F.P., Solubility properties of ternary and quaternary compounds in the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O system. Cement and Concrete Research, vol 21, pp 991-998, 1991
- [3] Voglar, G.E & Ležan, D., Solidification/stabilization of metals contaminated industrial soil from former Zn smelter in Celje, Slovenia, using cement as a hydraulic binder, Journal of Hazardous Materials, (2010).
- [4] Frejsek., Analyse de l'eau: aspect réglementaire et technique, p358, édition CRDP d'aquitaine France, (2002).
- [5] Rouessac. F., Rouessac, A & Cruche D., Analyse chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes, Livre, Edition Dunod, (2004).
- [6] Pradyt, P. Dean's Analytical Chemistry Handbook (McGraw-Hill Handbooks). Second edition. 1114 p. ISBN: 0071410600. (2004).
- [7] Smiciklas, I., Dimovic, S., Plecas, I & Mitric M., Removal of Co<sup>2+</sup> from aqueous solutions by hydroxy apatite. Water Research, 40:pp. 2267 – 2274, (2006).
- [8] Deniau, I., Caractérisation Géochimique du Kerogene Associe A L'argile Oligocène De Boom (Mol, Belgique) Et Evolution Sous Divers Stress Thermiques. Thèse Doctorat, Université De Paris VI, France, (2002).
- [9] Rehmänn, L., Ivanova, E., Ferguson, J., Gunaratne, H.Q.N., Seddon K., & Stephens, G., supplementary information measuring the effect of ionic liquids on lactase activity using a simple, parallel method, Electronic Supplementary Material (ESI) for Green Chemistry, The Royal Society of Chemistry, (2012).

- [10] Bouhamou N, Belas N, Mesbah H, Jauberthie R, Ouali A, Mebrouki A (2009) Influence des rapports eau/ciment et fines/ciment sur le comportement à l'état durci du béton autoplaçant à base de matériaux locaux algériens. *Canadian Journal of Civil Engineering* 36 :1195-1206.
- [11] Wirth E, Guitteny F, Mathonat C (2014) Thermogravimétrie. Les techniques del'ingénieurDoc. P 1260.
- [12] AFNOR (2012) Caractérisation du déchet -Essai de lixiviation d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification NF X31-21.
- [13] Forestier L, Libourel G (1998) Characterization of fuel gas residues from municipal solid wastecombustors. *Environmental Science &Technology* 32 :2250-2256.
- [14] Deschamps T, Benzaazoua M, Bussière B, Belem T, Mbonimpa M (2006) Mécanismes derétention des métaux lourds en phase solide: cas de la stabilisation des sols contaminés et desdéchets industriels. *VertigO7* : Article numéro 2.
- [4] Ukrainczyk N, Vrbos N, Sipusic J (2012) Influence of metal chloride salts on calciumaluminate cement hydration. *Advances in Cement Research* 25 :249-262.
- [15] CEN (2005) CEN/TS 14429 Characterization of waste: leaching behaviour tests: influence ofpH on leaching with initial acid/base addition.
- [16] Conner JR (1990) Chemical fixation and solidification of hazardous wastes. Van NostrandReinhold, New York.
- [17] Environment Agency EA (2005) EA NEN 7375:2004: leaching characteristics of moulded ormonolithic building and waste materials: determination of leaching of inorganic componentswith the diffusion test 'the tank test' based on a translation of the Netherlands NormalisationInstitute Standard, Version 1.0.
- [18] Wang JG (1994) Sulfate attack on hardened cement paste. *Cement and Concrete Research*,24:735-742.

[19] Yang S, Zhongzi X, Mingshu T (1996) The Process of sulfate attack on cement mortars.

Advanced CementBasedMaterials 4 :1-5.

[20] Fantozzi-Merle C (2003) Etude de matériaux à base de liant hydraulique contenant des polluants organiques modèles: propriétés structurales et de transfert. Dissertation, thèse de doctorat, l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

## CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

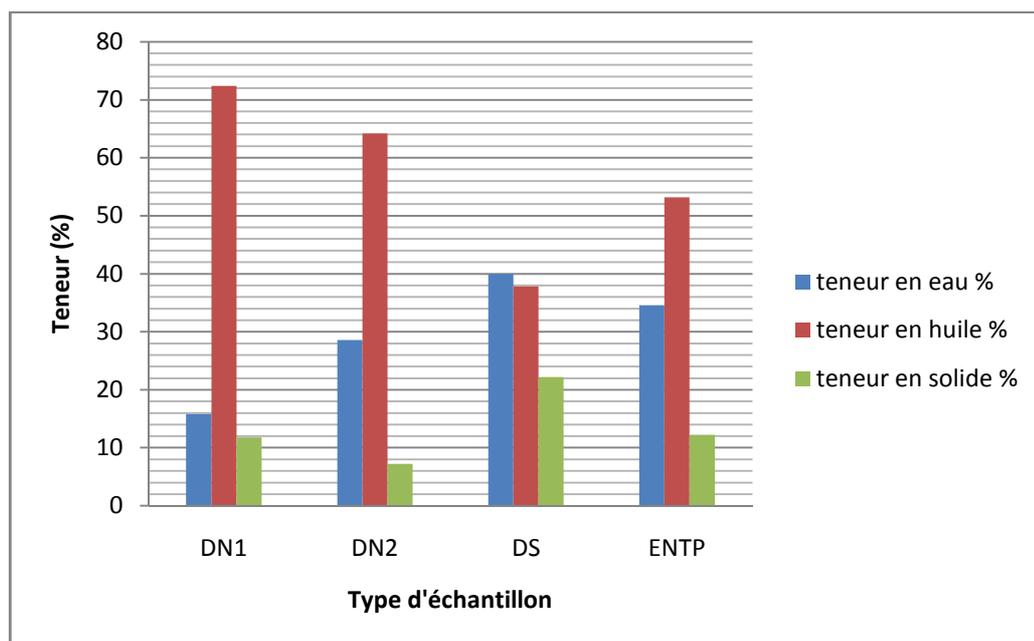
Dans ce chapitre, nous exposerons l'ensemble des résultats obtenus au cours de notre étude à savoir :

- Les résultats de caractérisation de la boue pétrolière par l'utilisation de différentes techniques d'analyses tels que : DRX, IRTF, TCLP, SAA.
- Les résultats du procédé stabilisation/solidification de la boue pétrolière par liants hydrauliques à savoir : formulation, temps de prise, résistance mécanique, TLM, TCLP, ATG, IPH.

### III.1. CARACTERISATION DE LA BOUE PETROLIERE

#### III.1.1. Teneur en eau, hydrocarbures volatile, huile et solide

Afin d'apprécier la teneur de ces composants, on a introduit 5 g de chaque échantillon dans l'étuve à 105°C puis au four à 600°C pendant 5h, les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III.1.



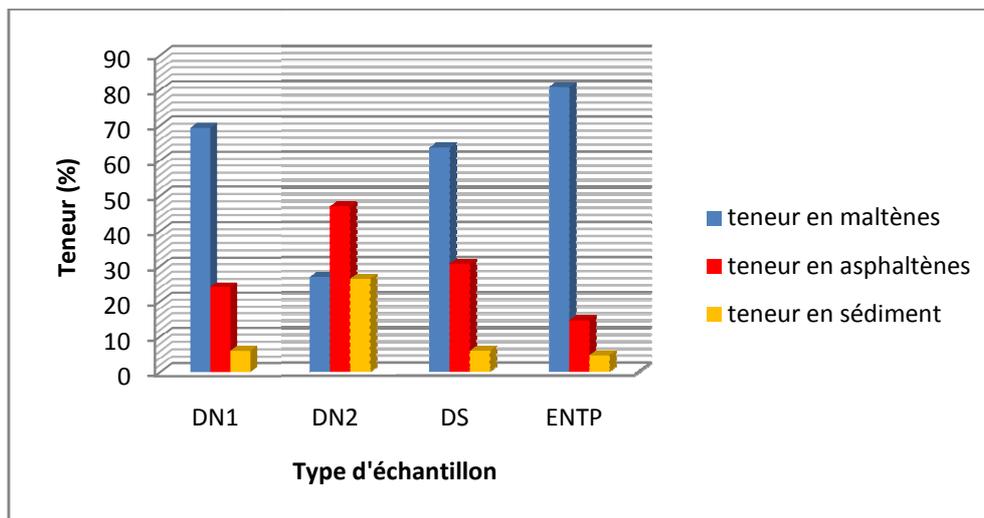
**Figure III.1.** Variation de la teneur en eau, huile, solide dans les échantillons DN1, DN2, DS, ENTP.

Les pourcentages observés sur la figure III.1 révèlent que la teneur en huile est élevée dans tous les échantillons mais cette dernière est remarquable dans l'échantillon DN1 et DN2, alors, que les échantillons DS et l'ENTP sont riches en eau notamment en matière solide et en

hydrocarbures volatiles. Cela peut être expliqué par l'âge des bourbiers là où on a effectué notre échantillonnage, le DS et L'ENTP sont les bourbiers les plus récents.

### III.1.2. Teneur en Asphaltènes, Maltènes et sédiment

Les asphaltènes présentent la partie lourde du pétrole cette dernière est associée à des maltènes et des sédiments, après séparation de ces différents constituants on a abouti aux résultats illustrés sur la figure III.2.



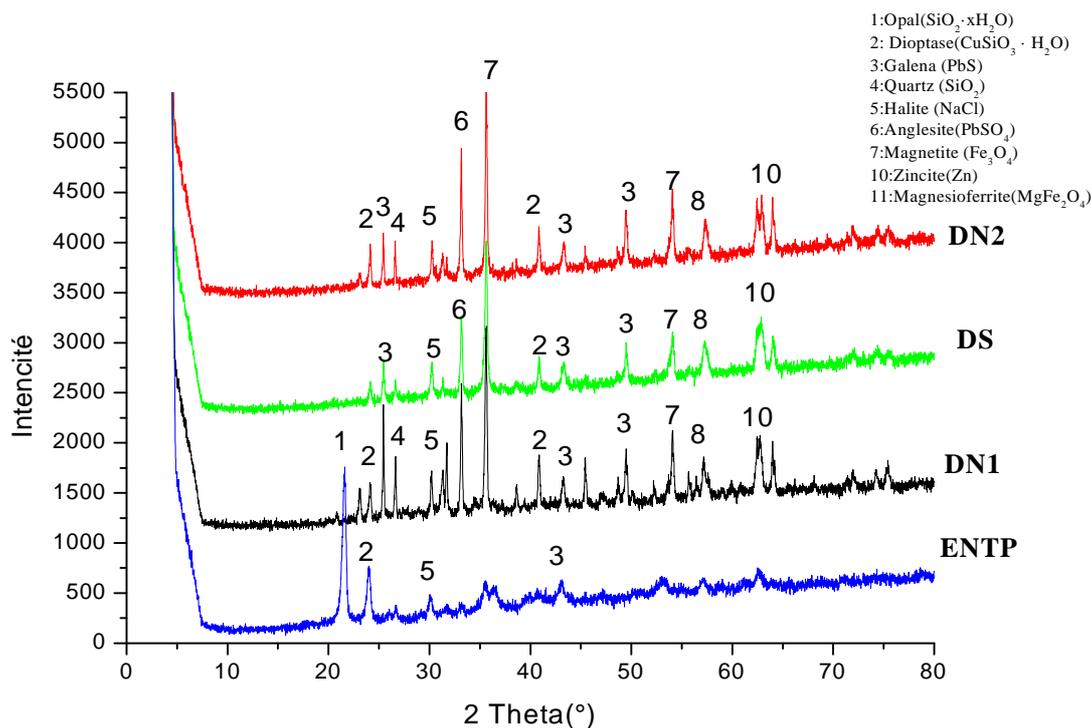
**Figure III.2.** Variation de la teneur en maltènes, asphaltènes et en sédiments dans les échantillons DN1, DN2, DS, ENTP.

La figure III.2 montre des teneurs en maltènes, asphaltènes et en sédiments dans les différents échantillons variant d'un échantillon à un autre et cela est dû à l'âge des bourbiers.

La valeur la plus élevée en maltène est observée au niveau de l'échantillon ENTP elle est d'ordre de 80.8%. La valeur la plus élevée en asphaltène est observée au niveau de l'échantillon DN2, et d'ordre de 46.85%. Les teneurs faibles en asphaltène de justifiée que le pétrole Algérien est très léger.

### III.1.3. Diffractomètre aux rayons X (DRX)

La figure III.3 présente les diffractogrammes obtenus par la DRX des quatre échantillons de boue pétrolière.

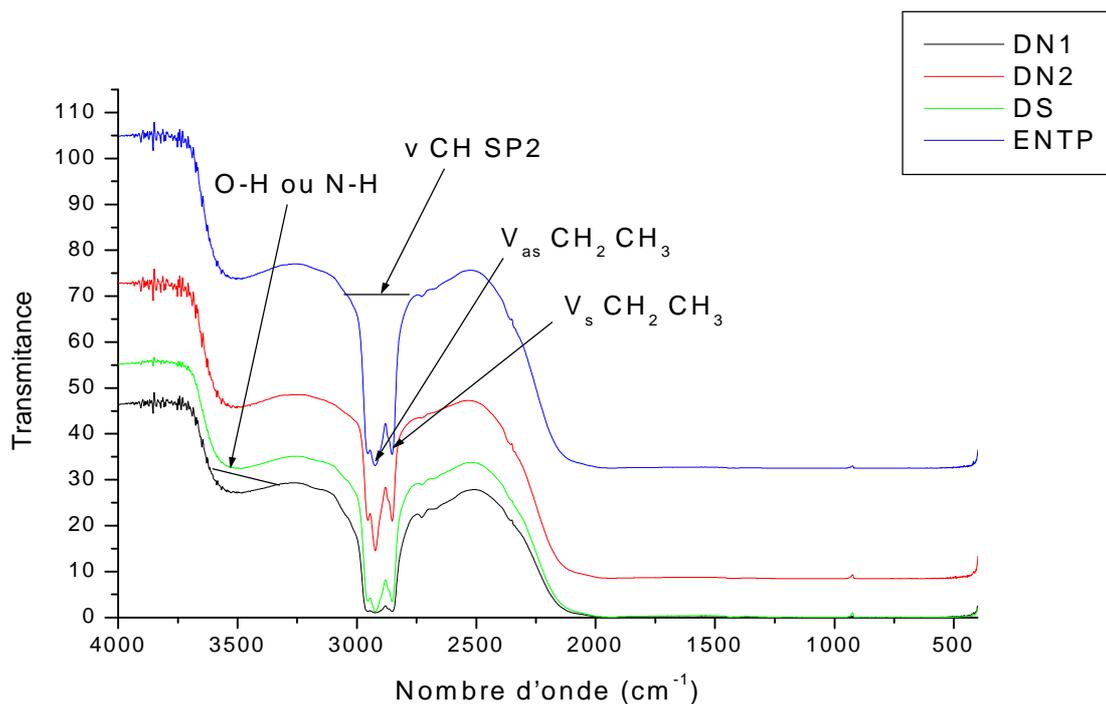


**Figure III.3.** Difractogrammes DRX des échantillons DN1, DN2, DS, ENTP.

La figure III.3 synthétise les résultats obtenus par DRX sur l'ensemble des échantillons de boue. Les analyses minéralogiques ont permis de mettre en évidence la présence de plusieurs phases cristallines distinctes, principalement le quartz, l'Opale, l'Alite et la présence des phases contenant du soufre et des métaux lourds tels que le cuivre, le plomb, le zinc, caractérisés par les phases ( $\text{CuSiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), ( $\text{PbSO}_4$ ) et  $\text{PbS}$ .

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

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. L'IRTF permet de mesurer les absorbances d'énergie des liaisons chimiques (fonctions alcool, acides, méthyles, méthylène...etc.) de tous les composants présents dans les produits analysés et de les corréler à leurs concentrations, puisque l'intensité de l'absorption est directement proportionnelle à la concentration de la molécule considérée. La Figure III. 4 présente les spectres infrarouges des différents échantillons de boue.



**Figure III.4.** Spectres FT-IR des échantillons DN1, DN2, DS, ENTP entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

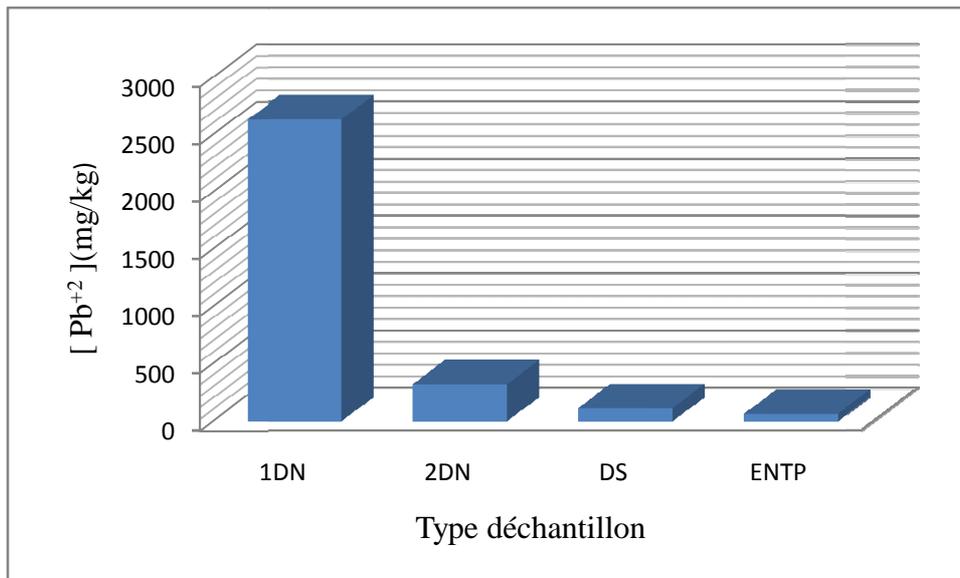
Les groupements fonctionnels associés à chaque vibration sont illustrés dans le tableau III.1. La large bande présentant un maximum aux environs de  $3522 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux groupements hydroxyles d'alcools ou d'acides. Les deux bandes d'absorption aux environs de ( $2822, 2856$ )  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuables aux vibrations (C-H) de groupes alkyles  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$ .

**Tableau III.1.** Les groupements fonctionnels associés à chaque vibration de l'IRTF.

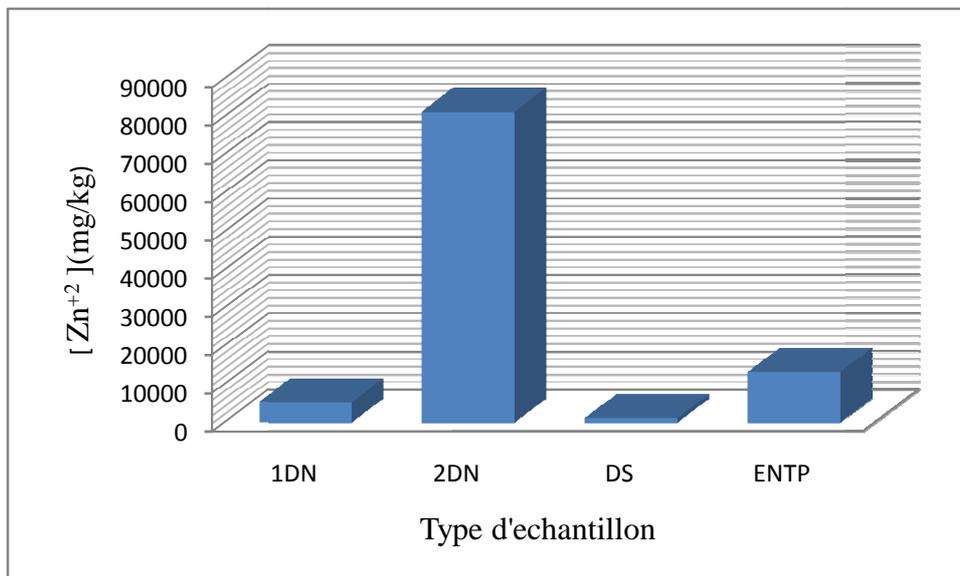
Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attributions
3100 – 3640	Elongation O-H
2780 – 3000	Elongation C-H aliphatiques

### III.1.5. Test le lixiviation TCLP

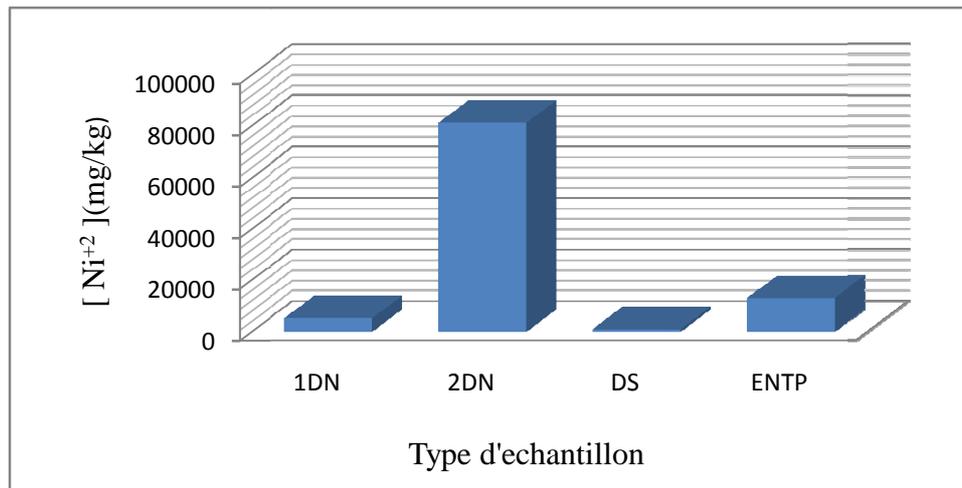
Le but de ce test est de déterminer les teneurs des éléments considérés comme polluants tels que le plomb, le zinc, le cadmium, le cuivre. Après caractérisation des lixiviats par la SAA on a abouti aux résultats illustrés sur les figures III.5-III.12.



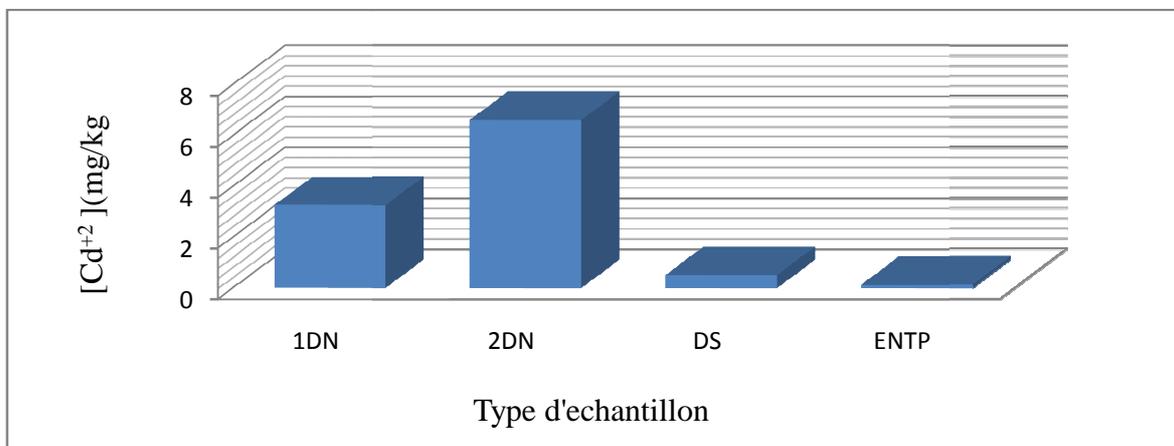
**Figure III.5.** Concentration en Pb<sup>+2</sup> des échantillons DN1, DN2, DS, ENTP.



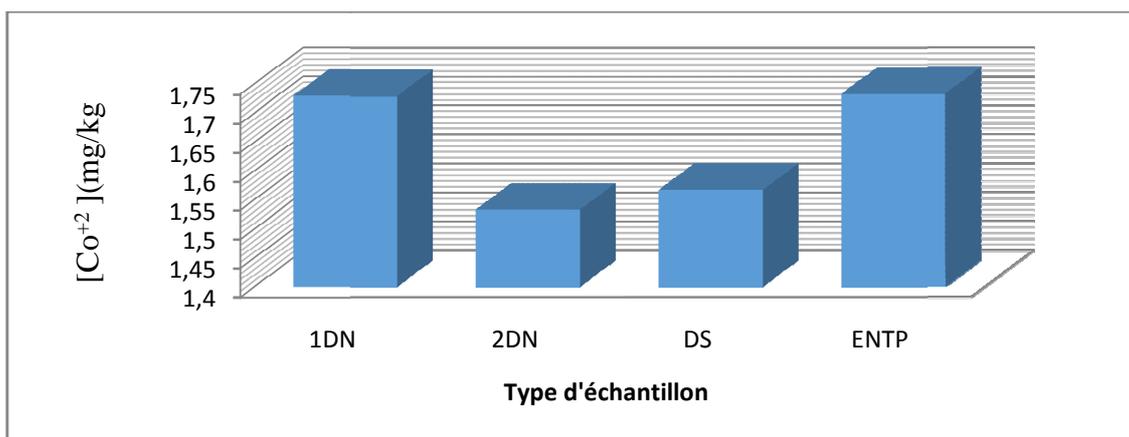
**Figure III.6.** Concentration en Zn<sup>+2</sup> des échantillons DN1, DN2, DS, ENTP.



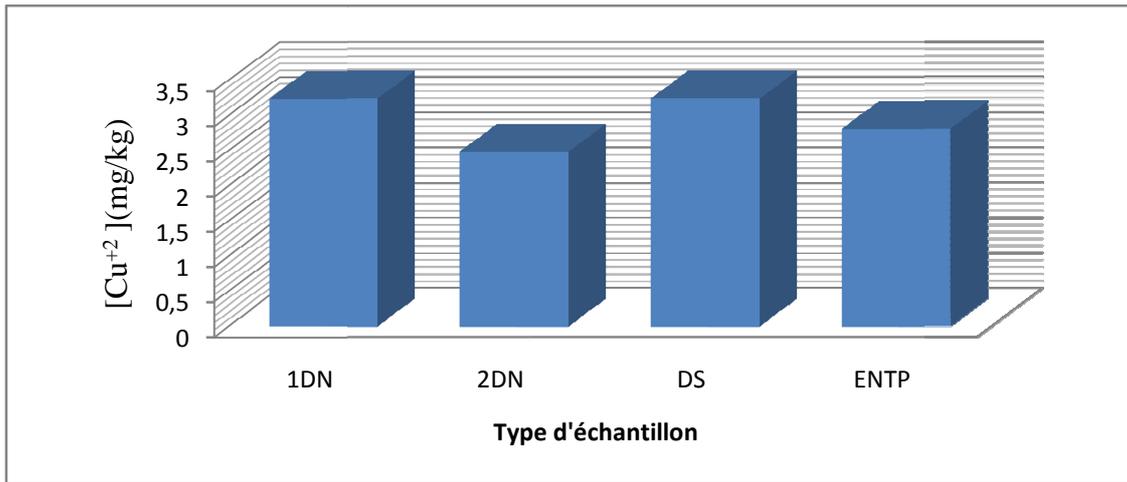
**Figure III.7.** Concentration en Ni<sup>2+</sup> des échantillons DN1, DN2, DS, ENTP.



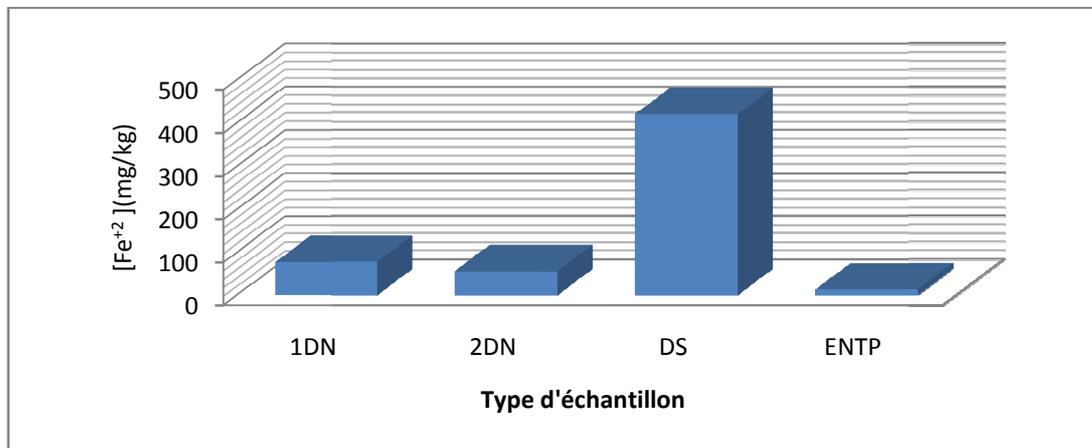
**Figure III.8.** Concentration en Cd<sup>2+</sup> des échantillons DN1, DN2, DS, ENTP.



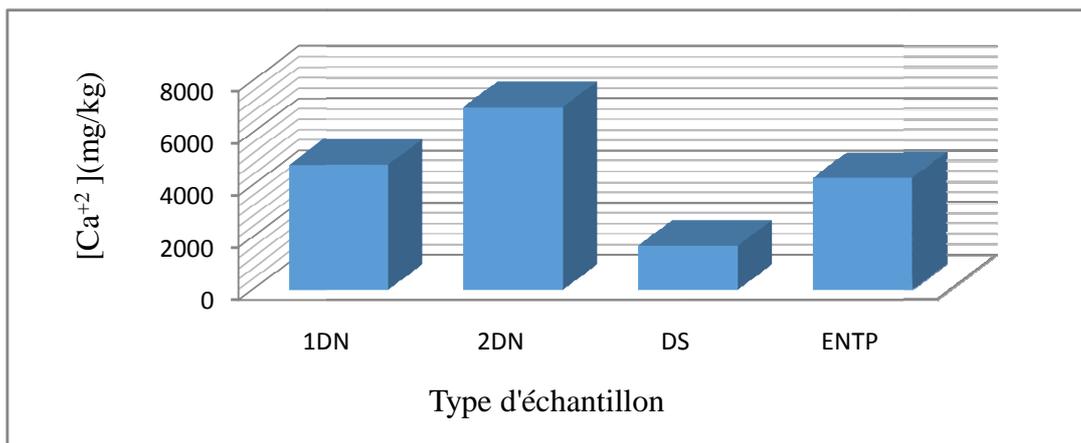
**Figure III.9.** Concentration en Co<sup>2+</sup> des échantillons DN1, DN2, DS, ENTP.



**Figure III.10.** Concentration en Cu<sup>+2</sup> des échantillons DN1, DN2, DS, ENTP.



**Figure III.11.** Concentration en Fe<sup>+2</sup> des échantillons DN1, DN2, DS, ENTP.



**Figure III.12.** Concentration en Ca<sup>+2</sup> des échantillons DN1, DN2, DS, ENTP.

D'après les résultats illustrés sur les figures III .5 à III.12, on remarque que les valeurs de concentration en métaux varient d'un échantillon à l'autre, ces valeurs dépassent largement la norme NF X31-21 (voir annexe). On constate que l'échantillon DN1 est concentré en  $Pb^{+2}$  où cette concentration atteint 2634,5mg/kg, ainsi que l'échantillon DN2 avec une concentration très importante en  $Zn^{+2}$ , environ 81315mg/kg, et l'échantillon DS est riche en fer avec une concentration de 420,7mg/kg.

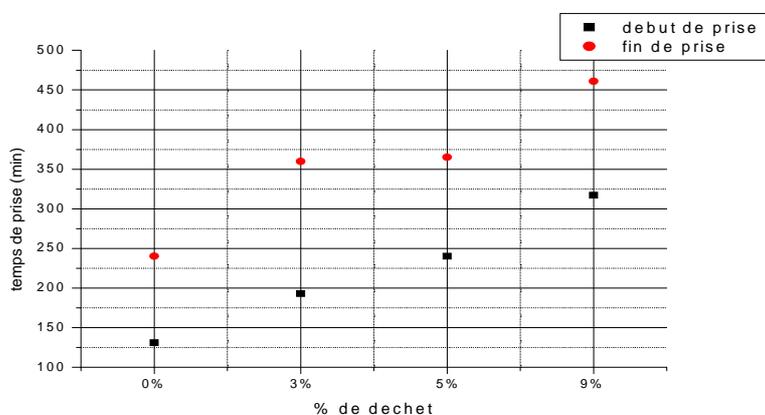
En terme de cette étude, on conclut que l'ensemble des méthodes de caractérisation utilisées converge vers les mêmes conclusions, et démontrent que les échantillons de boue étudiés sont trop chargés en élément minérale sur tous en métaux lourds (plomb, Cuivre, zinc...etc.), qui sont des métaux lourds nocifs pour l'environnement et la santé humaine. A cet effet, le traitement de cette boue est nécessaire. Pour ce faire, on propose un procédé de traitement à savoir : la stabilisation/solidification par liants hydrauliques (ciment).

## III.2. RESULTATS DU PROCEDE STABILISATION/SOLIDIFICATION

Au bout de 28 jours de cure du mélange (échantillons de boue avec le ciment et l'eau) conformément à la norme NF P 98-230-3, les éprouvettes sont démoulées afin de subir des essais mécaniques, tel que la résistance mécanique, et de caractérisation tel que le test de lixiviation TCLP, le test IpH, et le test TLM.

### III.2.1. Temps de prise

Les temps de début et de fin de prise sont mesurés à l'aide de l'appareil de Vicat selon la norme NF EN 196-3, afin d'étudier l'influence de l'ajout du déchet sur le comportement des échantillons stabilisés/solidifiés. La figure III.13. montre la variation de temps de début et de fin de prise en fonction de la masse de déchet introduite dans la matrice cimentaire.



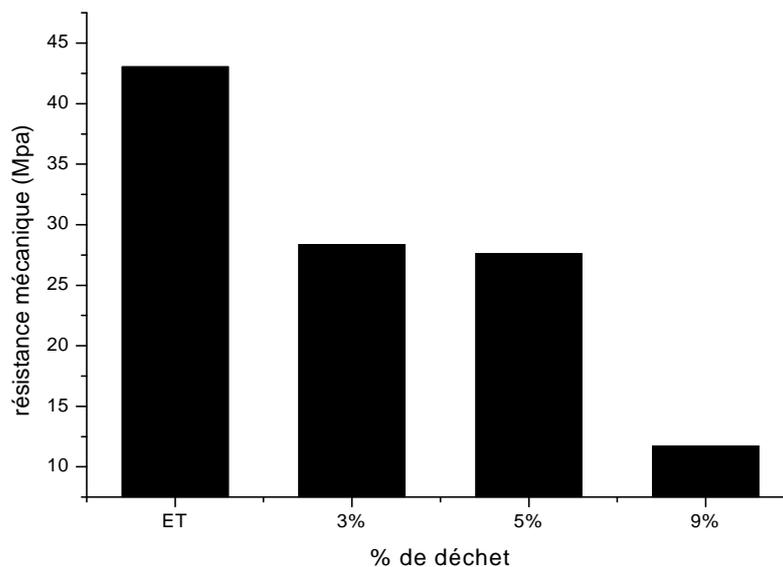
**Figure III.13.** Variation du temps de début et de fin de prise en fonction des pourcentages de boue ajoutée.

On remarque que le temps de début et de fin de prise est en relation proportionnel avec le pourcentage de boue introduite, on constat que le temps de début et de fin de prise augmente avec l'augmentation de pourcentage de boue ajouter, et cela peut être dû aux quantités importante de zinc ajoutée, vu que le zinc retard la prise de ciment.

### III.2.2. Résistance mécanique

L'essai de résistance mécanique a été réalisé pour étudier l'effet de liant utilisé sur les paramètres de résistance mécanique des échantillons de boue traités. Les propriétés mécaniques du matériau sont acquises par hydratation du ciment principalement au cours de la prise, laquelle correspond à la cristallisation et à l'organisation des hydrates formées en une structure mécaniquement résistante.

Les résistances mécaniques moyennes à la compression des échantillons, mesurées sont présentées dans la figure III.14.

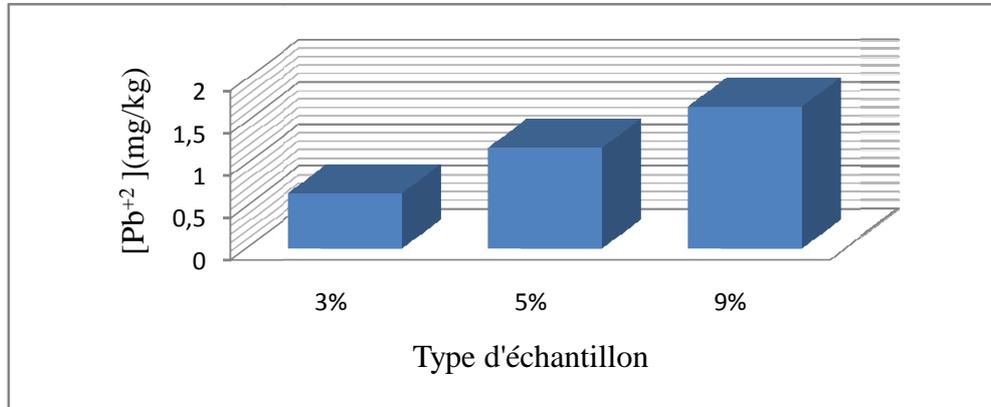


**Figure III.14.** Variation des résistances mécaniques en fonction des pourcentages ajoutés en boue.

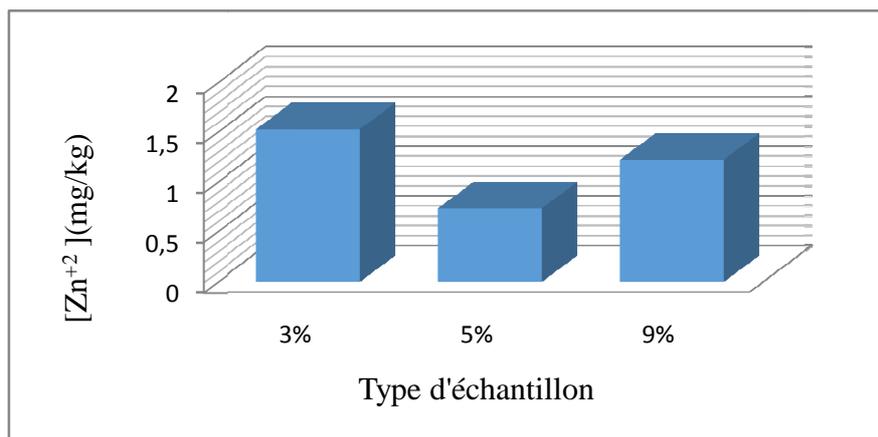
D'après les résultats illustrés en figure III.14 on constate que : d'une part, les résistances mécaniques à la compression obtenues sont supérieures à la norme exigée qui est de l'ordre de 1MPa, et d'autre part les résistances mécaniques sont inversement proportionnelle au degré de contamination des formulations. On conclu, que la résistance mécanique d'un matériau se distingue et dépend fortement de la quantité des polluants incorporée dans le matériau. Cette diminution est due à la formation des hydroxydes de zinc  $Zn(OH)$  qui défavorise l'hydratation du ciment.

### III.2.3. Test TCLP

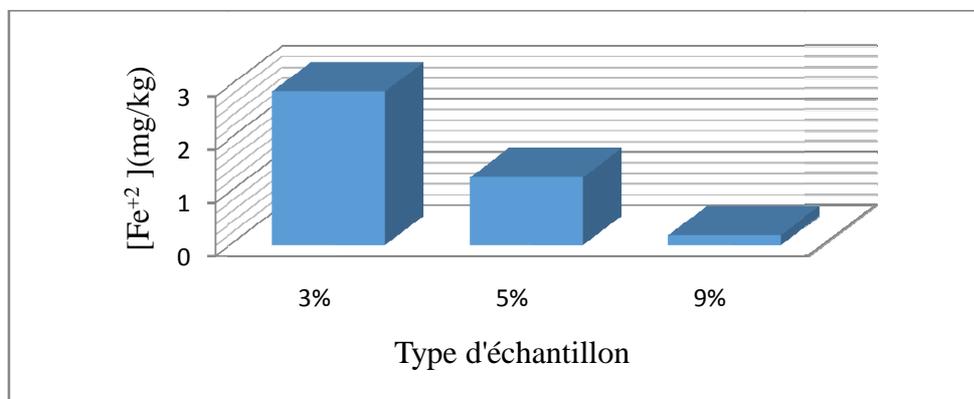
Afin de réaliser une comparaison entre les concentrations en métaux lourds avant et après S/S. Les résultats du test TCLP obtenus sont illustrés sur les figures III.15, III.16 et III.17:



**Figure III.15.** Variation de la concentration en  $Pb^{+2}$  en fonction de taux de boue incorporé dans la matrice cimentaire échantillons 3% ,5%, 9%.



**Figure III.16.** Variation de la concentration en  $Zn^{+2}$  en fonction de taux de boue incorporé dans la matrice cimentaire échantillons 3% ,5%, 9%.

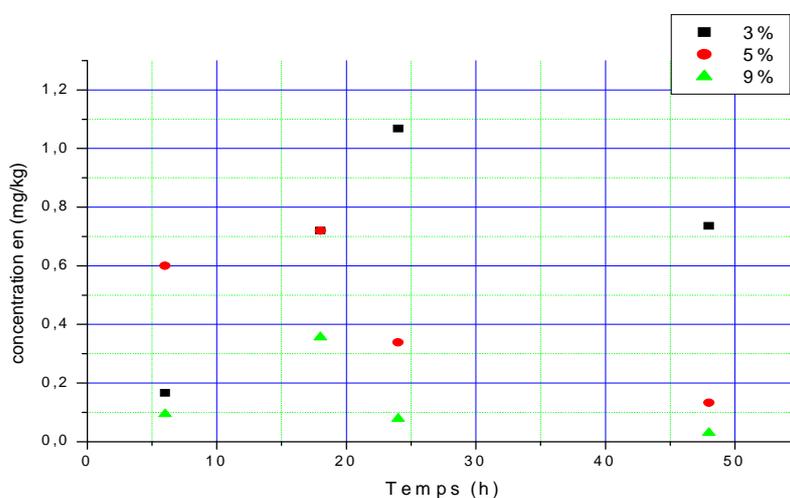


**Figure III.17.** Variation de la concentration en  $Fe^{+2}$  en fonction de taux de boue incorporé dans la matrice cimentaire échantillons 3% ,5%, 9%.

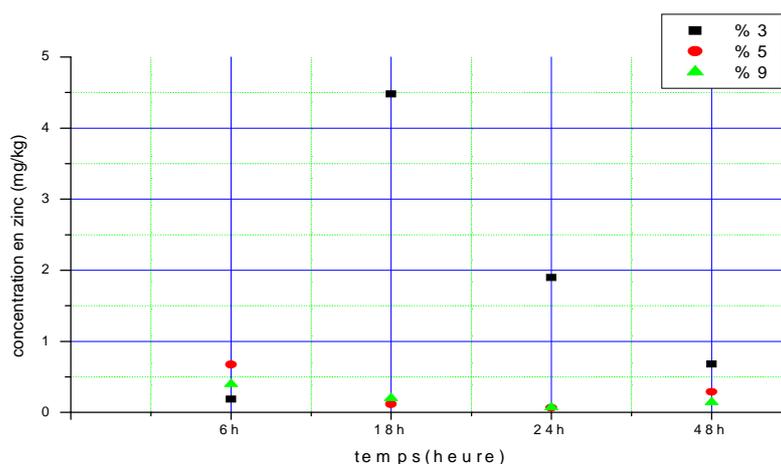
D'après les résultats obtenus, on constate que les concentrations du plomb et du zinc après S/S sont significativement réduites pour tous les échantillons de boue, ces concentrations après S/S étaient au-dessous de la norme qui est de l'ordre 50 mg/kg pour le plomb et de 250 mg/kg pour le zinc, ce qui justifie l'efficacité du procédé utilisé dans le traitement de ces boues.

### III.2.4. Test TLM

L'cinétique de relargage des cations  $Zn^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$  a été étudiée sur un matériau S/S par le test de lixiviation sur monolithe dans un milieu déminéralisé. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures III.18 et III.19.



**Figure III.18.** Evolution concentration de  $Fe^{+2}$  lixiviés en fonction du temps.



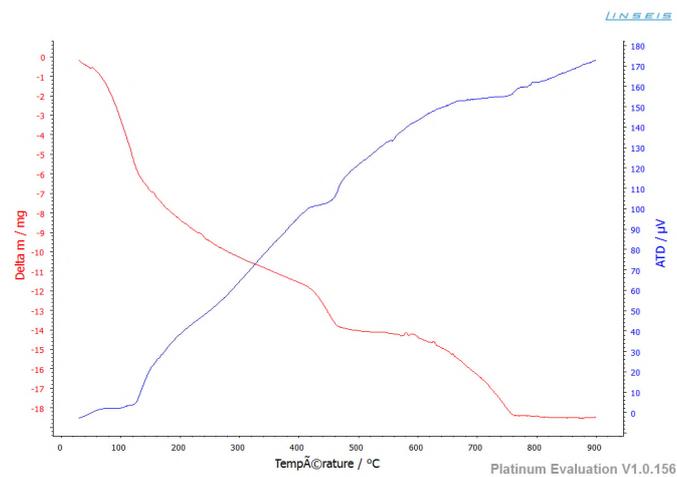
**Figure III.19.** Evolution de la concentration de  $Zn^{+2}$  lixiviés en fonction du temps..

D'après les résultats obtenus on constate, en général, une augmentation des concentrations relargués dans les trois premières séquences qui sont de type diffusionnel et qui sont dus essentiellement au lessivage de la surface monolithique. A partir de la quatrième séquence on constate une diminution de la concentration relargués qui est dû à l'épuisement des éléments disponible à la surface monolithique.

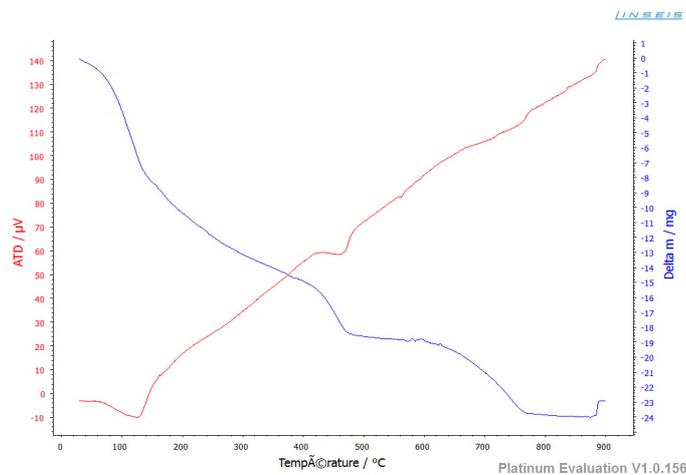
### III.2.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de leur masse en fonction de la température, dans notre cas on a travaillé dans un intervalle de température allant de 30 à 900°C.

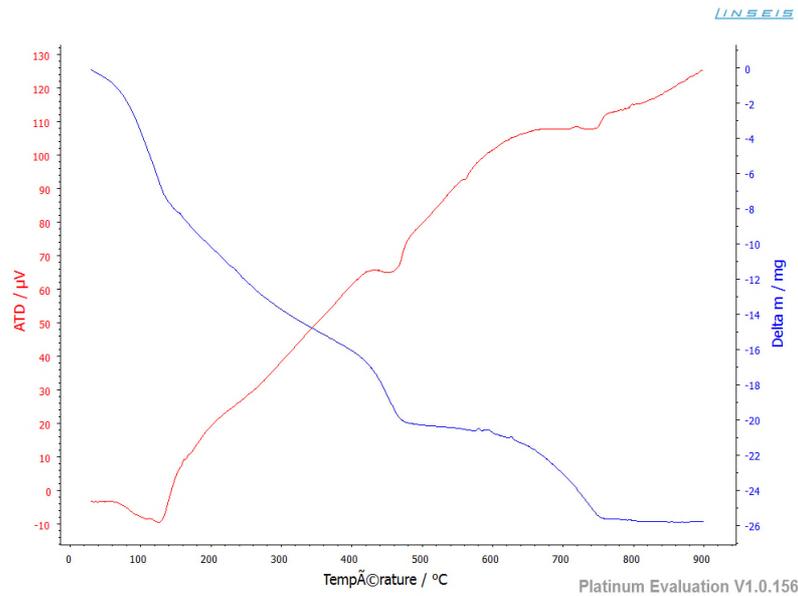
Les figures suivantes présentent les résultats de l'analyse thermogravimétrique.



**Figure III.20.** Evolution de la perte de masse de l'échantillon 3% en fonction de la température.



**Figure III.21.** Evolution de la perte de masse de l'échantillon 5% en fonction de la température



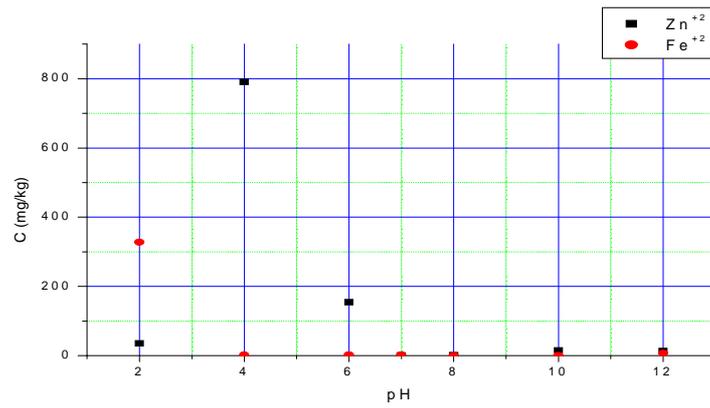
**Figure III.22.** Evolution de la perte de masse de l'échantillon 9% en fonction de la température

L'ATG révèle la perte de masse dans les échantillons 3%, 5% et 9% en fonction de l'élévation de la température.

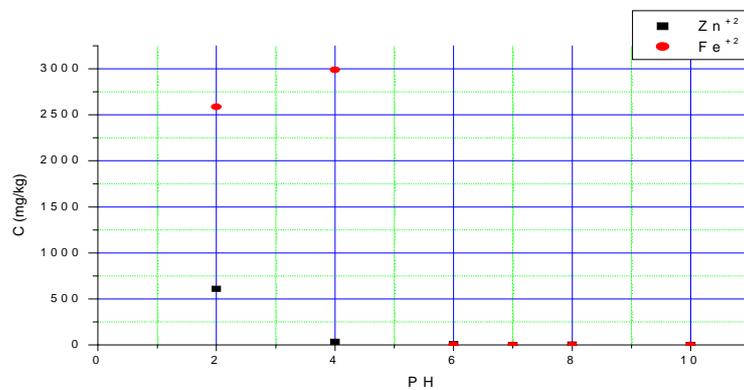
- Une perte à 100°C relative la déshydratation de l'ettringite et des CSH.
- Les pertes de masse situées vers 430-450°C et entre 580-750°C correspondent respectivement à la déshydroxylation de la portlandite, matière organique et à la décarbonations de  $\text{CaCO}_3$ .

### III.2.6. Influence de pH sur la concentration des métaux lourds

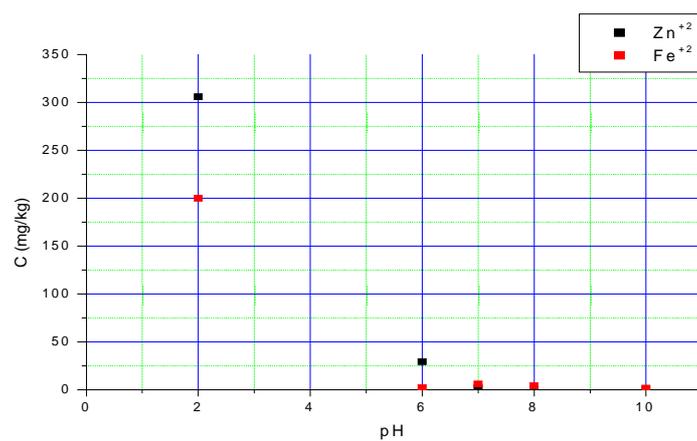
IpH est un test qui détermine la quantité maximale extractible en fonction du pH. L'évolution de la concentration de  $\text{Zn}^{+2}$  et  $\text{Fe}^{+2}$  en fonction du pH sont illustrées sur les figures III.23, III.24 et III.25.



**Figure III.23.** Evolution de la concentration de Zn<sup>2+</sup> et Fe<sup>2+</sup> en fonction de pH dans matériau S/S (3% de boue).



**Figure III.24.** Evolution de la concentration de Zn<sup>2+</sup> et Fe<sup>2+</sup> en fonction de pH dans le matériau S/S (5% de boue).



**Figure III.25.** Evolution de la concentration de Zn<sup>2+</sup> et Fe<sup>2+</sup> en fonction de pH dans le matériau S/S (9% de boue).

La solubilité des ions  $Zn^{+2}$  et  $Fe^{+2}$  est fortement dépendante du pH, on constate que la quantité maximale extraite pour le Zinc correspond au pH=4. Par contre, la quantité maximale extraite en fer correspond au pH=2.

## CONCLUSION GENERALE

Les objectifs fixés dans cette étude consistent à caractériser la boue pétrolière en suite Stabilisation/Solidification de cette dernière en utilisant un liant hydraulique d'une part et d'autre part évaluer la cinétique de relargage de différentes espèces chimiques polluantes contenues dans les matrices cimentaires sous différentes conditions de lixiviation.

En termes de cette étude, les conclusions suivantes ont été tirées :

- L'analyse de la composition minéralogique par diffraction des rayons X sur les échantillons montre l'apparition des métaux lourds dans les différentes phases cristallines : à savoir: le Cuivre, Plomb, Fer et le Zinc dans tous les spectres;
- l'analyse par infrarouge montre que la boue pétrolière contient les groupements fonctionnels suivant : C-H, O-H qui correspondent aux groupements hydroxyles d'alcools ou d'acides;
- Les concentrations obtenues montrent la boue a un caractère polluant (riche en métaux lourds ( $Pb^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  avec des concentrations qui dépassent largement la norme exigée).

A travers ces résultats, il s'avère que notre boue est un déchet ultime, d'où la nécessité d'un traitement par Stabilisation/Solidification par liant hydraulique.

Matériaux stabilisé/solidifié:

- L'ajout de la boue dans la matrice cimentaire retarde la prise du ciment en fonction du taux de boue ajouté.
- L'ajout de la boue dans la matrice cimentaire diminue la résistance mécanique de la matrice cimentaire qui est dû à la formation de  $Zn(OH)_2$  qui empêche la prise;
- La solubilité des métaux est fortement dépendante du pH;
- la matrice cimentaire a une bonne capacité de rétention des métaux lourds;
- on comparant les teneurs obtenues avant et après S/S de la boue pétrolière, il ressort que le procédé S/S est adéquat

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

On en guise de perspective les travaux poursuivront jusqu'à la réalisation définitive du test TLM, la quantification des polluants organiques, et la réalisation d'une étude chimique sur la dégradation des matériaux.



## ANNEXE

### Le Potentiel en Hydrocarbures de L'Algérie

L'Algérie comporte une surface sédimentaire de plus de 1,5 millions de km<sup>2</sup>, dont L'analyse de l'historique des découvertes depuis 1948, de la répartition des hydrocarbures à travers les provinces pétrolières, et de la répartition stratigraphique des accumulations connues, permet d'établir une classification des objectifs. Il permet également une approche assez originale du potentiel en hydrocarbures du futur.

La majorité des réserves découvertes à ce jour se situe dans la partie est du Sahara (Fig. A.1). Si nous analysons cette répartition géographique sur la base d'un découpage du domaine minier en plusieurs provinces pétrolières plus ou moins homogènes, nous constatons ce qui suit:

- 67% des réserves initiales en place en huile et en gaz sont renfermées dans les provinces d'OuedMya et de Hassi Messaoud, où sont situés les deux gisements géants de Hassi Rmel (gaz) et Hassi Messaoud (huile)
- Le bassin d'Illizi occupe la 3ème position avec 14% des réserves initiales en place
- Puis viennent les bassins de RhourdeNous (9%), AhnetTimimoun (4%), et enfin de Ghadamès qui ne contiennent pour le moment que 3% des réserves.
- la province de Hassi Messaoud-Dahar correspondant à l'un des plus importants événements tectoniques du Sahara, renferme 71% des réserves en huile;

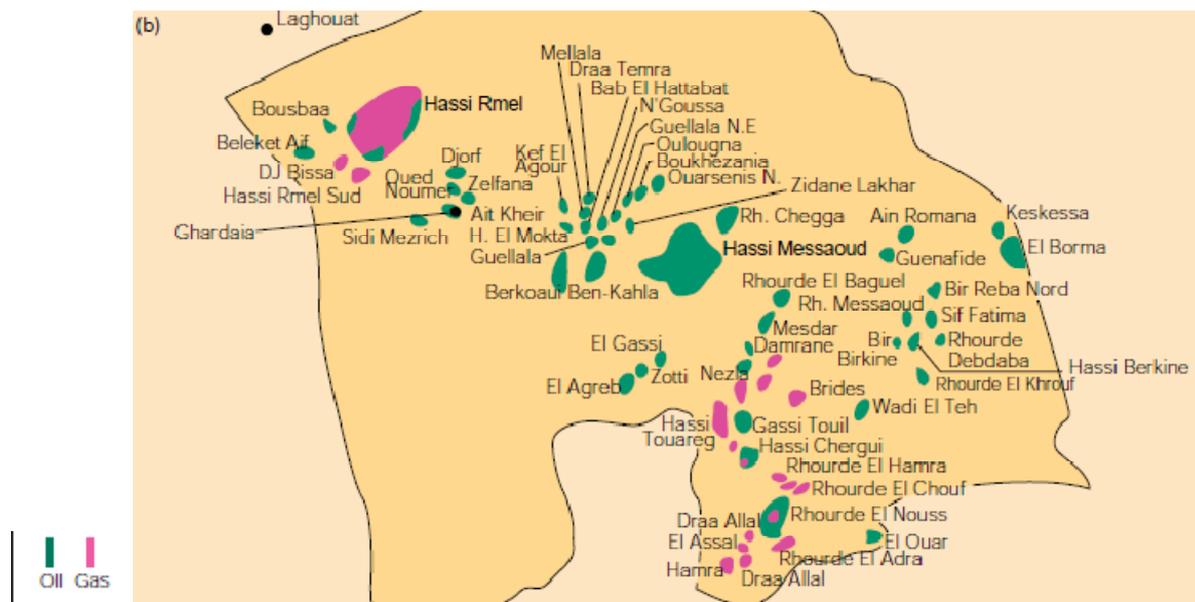


Figure A.1 : la répartition du champ pétrolier en Algérie.

## **Présentation de la sonatrach**

La Sonatrach « Spa », est une compagnie algérienne pour la recherche et l'exploitation minière, la Production, le Transport, la Transformation et la Commercialisation des Hydrocarbures et de leurs dérivés.

Sonatrach, avec ses chiffres d'affaires assez importantes, est classée comme suit :

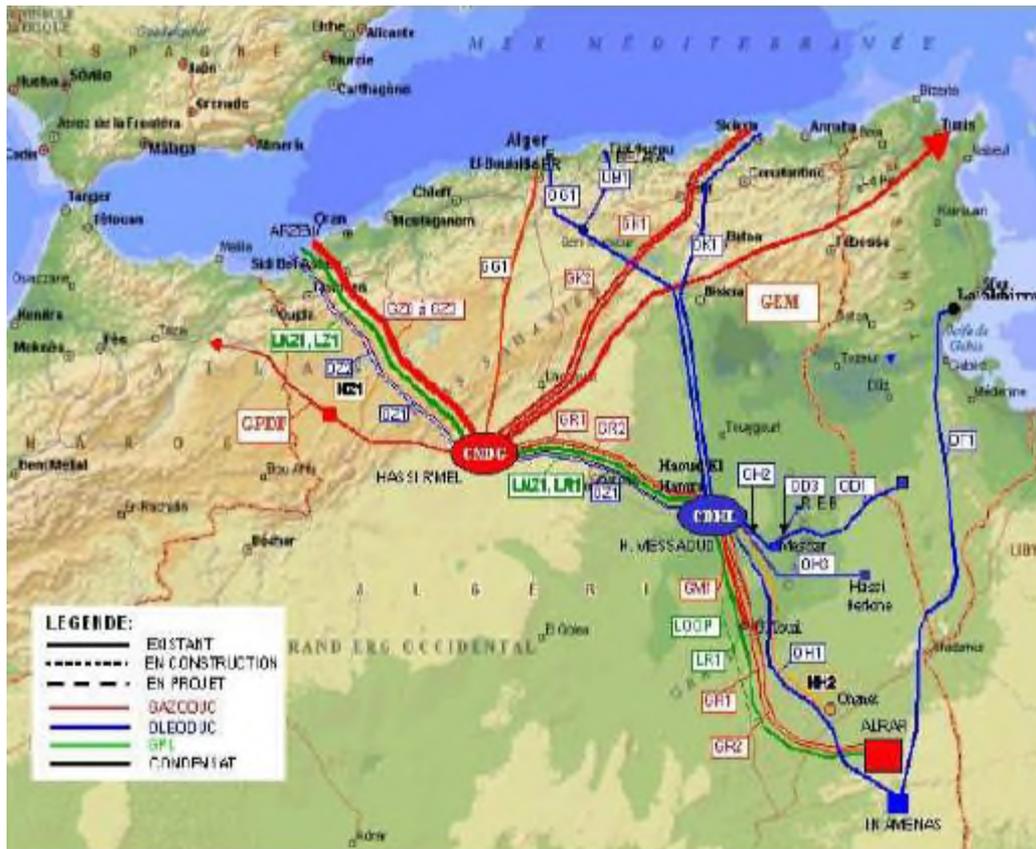
- ✓ 1ère compagnie en Afrique,
- ✓ 3ème exportateur mondial de GPL,
- ✓ 6ème Compagnie Mondiale en matière de Gaz Naturel (réserves et production)
- ✓ 5ème exportateur mondial de Gaz Naturel
- ✓ 4ème exportateur mondial de Gaz Naturel Liquéfié (GNL)
- ✓ 12ème dans le monde.
- ✓ 13ème Compagnie Mondiale concernant les hydrocarbures liquides (réserves et production),

## **Principales activités**

SONATRACH exerce ses activités dans quatre principales Activités à savoir :

- ***L'Activité Amont*** : recouvre les métiers de recherche, d'exploration, de développement et de production des hydrocarbures ;
- ***L'Activité Transport*** : assure l'acheminement des différents hydrocarbures par canalisation ;
- ***L'Activité Aval*** : a en charge le développement et l'exploitation des complexes hydrocarbures (liquéfaction, raffinerie,...)
- ***L'Activité Commercialisation*** : a pour mission l'élaboration et l'application de la stratégie commerciales de Sonatrach sur le marché national et international.

L'activité transport est confiée à la branche transport par canalisation (TRC) dont la mission principale est d'assurer le transport des hydrocarbures par pipe-line.[A.2]la figure suivant montre le réseau de canalisation principale



**Figure A.2.** Réseau de canalisation principale

Les terminaux marins de transport par canalisation du pétrole brut rencontrent des quantités importantes de résidus huileux qui s'apparentent à des boues au fond des bacs de stockage ou borbier. Un borbier est construit de telle sorte qu'il occupe une surface aussi réduite que possible que les déchets pétroliers y soient contenus sans engendrer des risques de pollution. Le fonctionnement des borbiers peut devenir inefficaces vu que ces derniers reçoivent un volume élevé de rejets qui peut avoir comme conséquence directe l'endommagement des plastiques de recouvrement, d'où l'échec dans le maintien des déblais ; et par la suite provoquer la migration verticale des polluants induisant la contamination d'une large zone du sous-sol pouvant inclure les réserves d'eau.

La région transport de Bejaia est située au nord de Bejaia (arrière port) et à l'entrée de la ville sur la zone industrielle. Elle s'étend sur une superficie d'environ 596601 M2. Elle a pour charge un oléoduc, d'une longueur de 668 Km et d'un diamètre de 24".

A partir de là, il est transporté dans des bateaux pétroliers vers l'exportation.

Les borbier de stockage dans la sonatrach de bejaia ont commencé à avoir le problème de l'inefficacité en vue de l'augmentation de volume des déchets pétroliers de plus en plus dont la

solution est la construction de nouveau borbier solution cinétiquement inefficace ou le changement vers la valorisation de cette boues pétrolière qui sera un thème de recherche scientifique intéressant et rentable de point de vue environnementale et économique.

### Les concentrations tolérées en métaux lourds

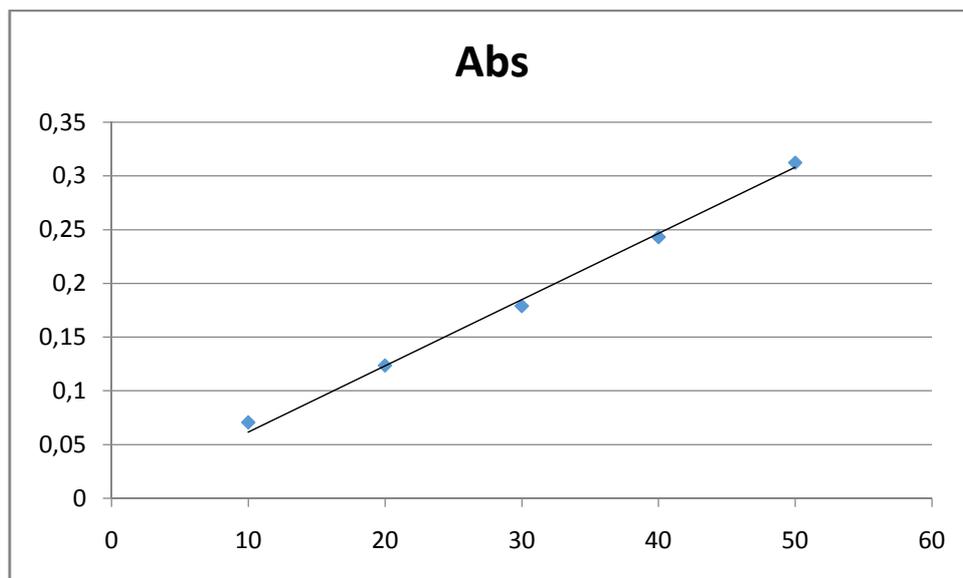
Les valeurs de concentration en métaux lourds toléré par NF X31-21 sont saisis dans le tableau A.1 suivant

**Tableau A.1** Les concentrations tolérées des éléments selon NF X31-21

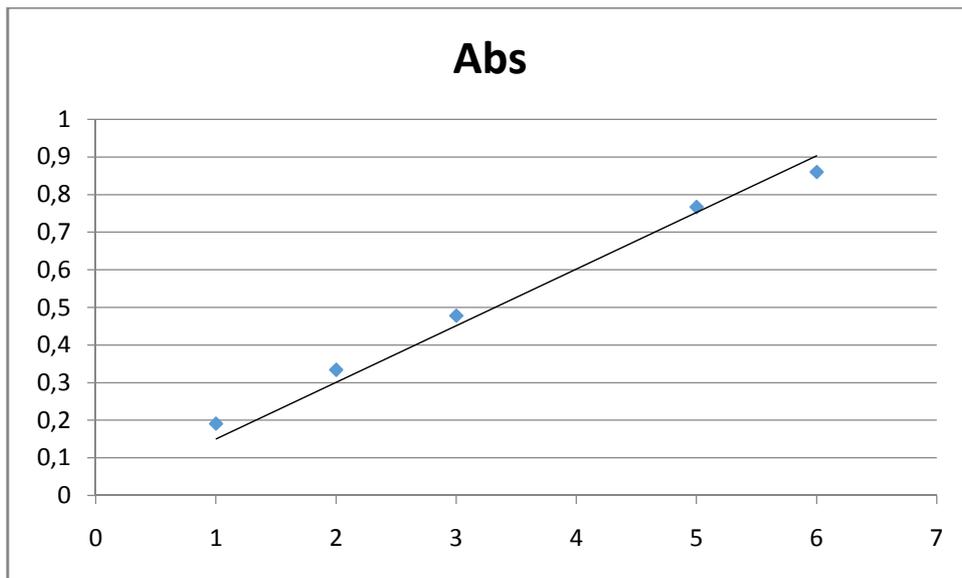
élément	Norme NF X31-21 (mg/kg)
Pb <sup>2+</sup>	50
Ni <sup>2+</sup>	50
Cu <sup>2+</sup>	-
Zn <sup>2+</sup>	250
Fe <sup>2+</sup>	-
Cd <sup>2+</sup>	25
Ca <sup>2+</sup>	-

### Les courbes d'étalonnage

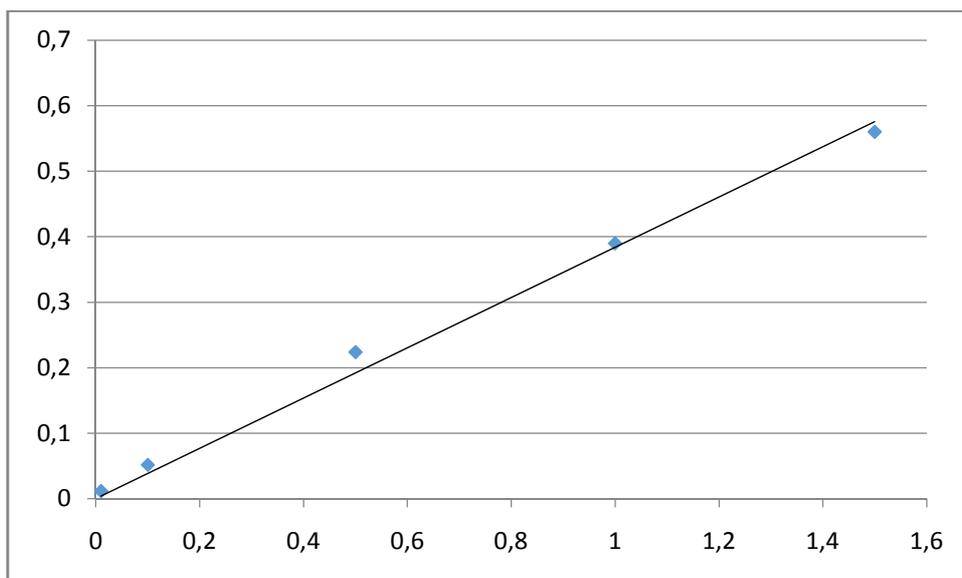
Les courbes d'étalonnages de différents éléments chimiques analysés par la SAA sont présentées sur les figures suivant :



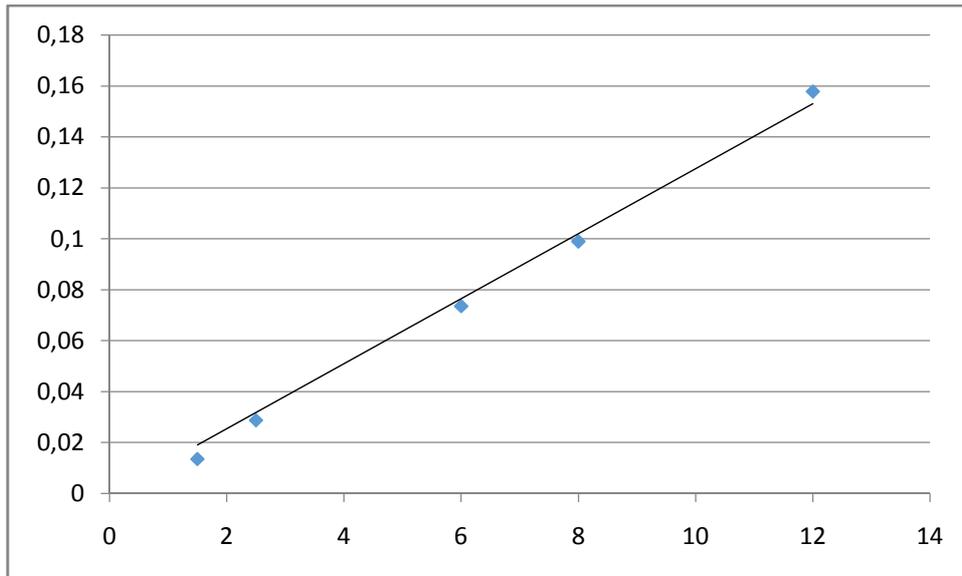
**figure A.3.** Courbe d'étalonnages de Ca<sup>2+</sup> utilisés dans l'analyse par la SAA.



**Figure A.4.** Courbe d'étalonnages de Fe<sup>+2</sup> utilisés dans l'analyse par la SAA



**Figure A.5.** Courbe d'étalonnages de Zn<sup>+2</sup> utilisés dans l'analyse par la SAA.



**Figure A.6.** Courbe d'étalonnages de Pb<sup>2+</sup> utilisés dans l'analyse par la SAA.

## **RESUME**

A travers l'étude réalisée sur la caractérisation de la boue pétrolière stockée dans des bourbiers au niveau de la sonatrach de Bejaia, il ressort que cette boue est riche en matière organique et en métaux lourds. Cependant, cette boue pétrolière est classée parmi les déchets ultimes.

De ce fait, une solution est proposée pour remédier à cette problématique, cette solution porte sur l'utilisation du procédé de stabilisation/stabilisation par liants hydraulique (ciment). Les résultats obtenus montrent clairement l'efficacité de ce procédé dans le traitement des boues pétrolières par la réduction du caractère polluant de la boue.