



Université Abderrahmane Mira Bejaia

Faculté de Technologie

Département des Mines et géologie

# *Memoire de Fin d'Etudes*

En vue de l'obtention du Diplôme de Master en Mines

Option : Valorisation des Ressources Minérales

*Présenté par*

M<sup>elle</sup> BENHIZIA Linda

M<sup>elle</sup> MADOU I Ikram

**Thème**

*Stabilisation/solidification d'un déchet réel par un liant hydraulique avec l'ajout d'un géopolymère synthétisé.*

Soutenu le 06 / 10 /2016 devant le jury composé de:

*Promoteur: Mr K. MOUSSACEB.*

*Co-promotrice: Mm L. CHAABANE.*

*President: Mr M.DJEMAA.*

*Examineur: Mr. BOUDRAHEM.*

*Année Universitaire: 2015-2016*

# *Remerciement*

Nous tenons tout d'abord à remercier très sincèrement monsieur Moussaceb Karim, à titre de promoteur qui nous a apporté tout le support pour la réalisation de ce mémoire.

Aussi, un remerciement particulier et très chaleureux à madame Chaabane Loubna notre co-promotrice qu'elle a été toujours prête à nous aider et à nous transmettre son expérience.

Nous tenons aussi à remercier les membres de jury qui ont accepté la lourde tâche à jurer ce mémoire.

Des remerciements vont également à monsieur Yousfi le responsable du hall de technologie et monsieur Djamel le responsable des laboratoires génie civil pour nous permettre l'accès aux laboratoires. Ainsi nous remercions l'ensemble de personnel du bloc GP et du bloc 11.



## DEDICACES

Tant de fois avais, je pensé à vous offrir  
quelques choses en signe de reconnaissance pour  
tout ce que vous avez consenti rien que pour me  
voir réussir, cette fois c'est l'occasion :

A toi papa et à toi maman chéris je dédie ce  
travail ; à vous d'abord car rien qu'à vous  
regarder dans les yeux je devine l'amour sans  
mesure que vous me portez et dans lequel j'ai  
baigné depuis ma tendre enfance ; Que serais-je  
été sans vous ??

Mon très chère frère et mes très chères sœurs, je  
vous réserve toujours une place dans mon cœur et  
mes pensées ; vous ensuite car j'ai appris avec  
vous et grâce à vous jusqu'aux moindres notions  
de la vie.

Je dédie ce mémoire à toute ma famille et mes  
amis(es), pour leurs encouragements, dévouement  
et fidélité.

A mon binome Noram.

AYUDA

DEDICACES

En ce jour solennel qui vient couronner mes efforts, je profite de l'occasion pour exprimer toutes ma gratitude vers ma famille.

Pour les deux êtres, qui m'ont vu grandir, qui m'ont transmis tout le savoir et qui étaient pour moi un cœur veillant pendant toute ma vie, les deux que je ne pourrais jamais assez remercier.

*Mon père Amar et ma mère Yamina*

*A mes très chers frères et mes très chères sœurs*

*A mon beau frère et mes belles sœurs*

*A mes neveux et ma nièce*

*A toutes mes tantes et à tous mes oncles*

*A celles qui ont partagé mes joies et mes peines mes très chères de toujours*

*Meryem, Dounia et Hana.*

*A toutes mes copines de 17 octobre : Nlyssa, Lila, Sarah, Lydia, Ouarda...*

*A mon binôme Linda*

*A tous mes amis que je n'arrive pas à compter.*

TKRAM

## SOMMAIRE

### REMERCIEMENTS

### LISTE DES FIGURES

### LISTE DES TABLEAUX

### LISTE DES ABREVIATIONS

## INTRODUCTION GENERALE ..... 1

## CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES DECHETS

Introduction.....	4
I.1. Notions sur les déchets .....	4
I.1.1. Définition.....	4
I.1.1.1. Approche réglementaire .....	4
I.1.1.2. Approche environnementale.....	5
I.1.1.3. Approche économique .....	5
I.1.1.4. Approche fonctionnelle .....	5
I. 1.2. La typologie des déchets.....	6
I.1.2.1. les déchets agricoles .....	6
I.1.2.2. les déchets ménagers et assimilés.....	6
I.1.2.3. les déchets industriels .....	6
I.2. Gestion des déchets .....	8
I.2.1. La hiérarchie de la gestion des déchets .....	9
I.2.1.1. La prévention des déchets et de leur nocivité.....	9
I.2.1.2. La valorisation énergétique des déchets .....	9
I.2.1.3. Traitements .....	9
I.2.1.4. Elimination .....	9
I.2.2. Centre de stockage des déchets (CSD).....	10
I.2.2.1. Définition.....	10
I.2.2.2. Critère d'admission au centre de stockage de classe I.....	12

I.3. Généralités sur les métaux lourds .....	12
I.3.1 Définition des métaux lourds.....	13
I.3.2. Les métaux lourds dans l'environnement.....	13
I.3.3. La toxicité des métaux lourds.....	14
I.3.4. Caractéristiques et propriétés des métaux lourds .....	14
I.3.4.1. Le Cadmium .....	14
I.3.4.2. Le Plomb.....	15
I.3.4.3. Le Cuivre .....	16
I.3.4.4. Le Fer.....	16
I.3.4.5. Le Manganèse.....	17

## **CHAPITRE II : GENERALITE SUR LA STABILISATION/STABILISATION DES DECHETS**

Introduction.....	19
II.1. Définition .....	19
II.2. Applicabilité.....	19
II.3. Efficacité/Performances .....	20
II.4. Les procédés de stabilisation/solidification (PSS) .....	20
II.4.1. Vitrification .....	20
II.4.2. Procédés d'enrobage à l'aide de liants organiques.....	21
II.5. Stabilisation a l'aide des liants hydrauliques .....	22
II.5.1.Généralités sur les liants hydrauliques .....	22
II.5.2. Les constituants principaux du ciment.....	23
II.5.3. Types de ciments.....	24
II.5.4. Hydratation du ciment portland.....	25
II.5.4.1. Hydratation des composants du ciment Portland.....	25
II.5.4.2. Hydratation du silicate tricalcique $C_3S$ .....	25
II.5.4.3. Hydratation du silicate bi calcique $C_2S$ .....	26
II.5.4.4. Hydratation de l'aluminate tricalcique $C_3A$ .....	26
II.5.4.5. Hydratation de l'aluminoferrite tétracalcique $C_4AF$ .....	26
II.5.5. Réactivité du ciment.....	27
II.5.6. Comportement des métaux lourds dans les matrices cimentaires .....	27

## CHAPITRE III : LES GEOPOLYMERES

Introduction.....	29
III.1. Notions générales sur les argiles.....	29
III.1.1. Définition et origine.....	29
III.1.2. Origines géologiques.....	29
III.1.2.1. L'héritage.....	29
III.1.2.2. La transformation.....	29
III.1.2.3. La néoformation.....	30
III.1.3. Types des argiles.....	30
III.1.3.1. Argiles sédimentaires.....	30
III.1.3.2. Argiles résiduelles.....	30
III.1.4. Structure des minéraux argileux.....	30
III.1.4.1. La couche du tétraèdre de silice.....	31
III.1.4.2. La couche d'octaèdre d'aluminium ou éventuellement de magnésium.....	31
III.1.5. Classification des minéraux argileux.....	32
III.1.5.1. Les argiles phylliteuses ou phyllosilicates.....	33
III.1.5.2. Les minéraux interstratifiés.....	33
III.1.5.3. Les minéraux fibreux.....	33
III.1.6.1. Humidité du kaolin.....	34
III.1.6.2. Influence de la température sur la structure du kaolin.....	34
III.1.6.3. Structure minéralogique de la kaolinite.....	35
III.1.6.4. Propriétés cristallines.....	36
III.2. Notions générales sur les géopolymères.....	37
III.2.1. Définition de géopolymères.....	37
III.2.2. Synthèse des géopolymères.....	38
III.2.2.1. Matières premières aluminosilicates.....	38
III.2.2. Solutions Activatrices.....	39
III.2.3. Mécanisme de géopolymérisation.....	40
III.2.3.1. La dissolution du matériau aluminosilicate par action des ions hydroxyle ..	41
III.2.3.2. Le transport, l'orientation ou encore la condensation des ions précurseurs en monomères.....	42
III.2.3.3. La polymérisation /polycondensation des monomères en structure polymérique.....	42

III.2.4. Structure chimique des géopolymères .....	43
III.2.5. Propriétés des géopolymères.....	44
III.2.6. Utilisations des matériaux géopolymères .....	45

## **CHAPITRE IV : MATERIAU ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX**

Introduction.....	46
IV.1. Les matériaux.....	46
IV.1.1. Le kaolin KT2.....	46
IV.1.2. Choix du polluant .....	47
IV.2. Mise en œuvre de las/s.....	47
IV.2.1. Mise en œuvre de lapremière S/S .....	47
IV.2.1. Les constituants de base.....	47
IV.2.2. Formulation des matériaux .....	48
IV.2.2.1. Pâte de ciment (C+D) .....	48
IV.2.2.2. Deuxième formulation (G+D) .....	48
IV.2.2. Mise en œuvre de la deuxième S/S.....	48
IV.3. Préparation des échantillons .....	49
IV.4. Préparation des éprouvettes et des fractions granulaires .....	50
IV.4.1. Caractérisation mécanique par essais destructifs.....	50
IV.4.1.1. Objectif .....	50
IV.5. Préparation de la poudre à analyser .....	53
IV.5.1. Echantillonnage .....	53
IV.5.2. Préparation mécanique.....	53
IV.5.2.1. Concassage .....	53
IV.5.2.2. Broyage.....	53
IV.5.2.3. Tamisage.....	54
IV.5.2.4. Homogénéisation .....	54
IV.5.2.5. Quartage.....	54
IV.6. Méthodes de caractérisation des matériaux .....	55

IV.6.1. Méthodes minéralogiques .....	55
IV.6.1.3. Le microscope électronique à balayage MEB .....	57
IV.6.1.4. La spectroscopie infrarouge IR.....	58
IV.6.2. Méthodes d'analyse des solutions aqueuses utilisées.....	59
IV.6.2.1. La spectroscopie d'absorption atomique a flamme (SAAF) .....	59
IV.6.2.1. Dosage des ions de chlorures.....	60
IV.6.2.3. Dosage de potassium et du sodium.....	61
IV.7. Test de lixiviation .....	61
IV.7.1. Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) .....	61
IV.7.1.1. Domaine d'application .....	61
IV.7.1.2. Principe et théorie .....	61
IV.7.1.3. Lixiviation pour l'évaluation de la mobilité des espèces inorganiques (TCLP, EPA 1311).....	62
IV.7.2. Estimation de la composition initiale de l'eau des pores (EP) et de la fraction maximale mobilisable (FMM) .....	62
IV.7.2.1. Principe du test .....	62
IV.7.2.2. Protocole expérimental .....	62
IV.7.3. Test de lixiviation sur monolithe (TLM).....	63
IV.7.3.1. Principe du test .....	63
IV.7.3.2. Protocole expérimental .....	63
IV.7.4. Test de l'influence de Ph (IpH) .....	63
IV.7.4.1 Objectif du test.....	63
IV.7.4.2. Principe .....	64
IV.7.4.3. Préparation des échantillons .....	65
IV.7.4.4. Procédure du test.....	65

## **CHAPITRE V: RESULTATS ET DISCUSSIONS**

Introduction.....	66
V.1. Caractérisation physico-chimique de la matière première.....	66
V.1.1. Déchets.....	66
V.1.1.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	67

V.1.1.2. Analyse par infrarouge (IR) .....	67
V.1.1.3. Analyse au microscope électronique à balayage (MEB) .....	68
V.1.1.4. Test TCLP .....	68
V.1.2. Kaolin et Métakaolin.....	69
V.1.2.1. Caractérisation par la Fx .....	69
V.1.2.2. Analyse par DRX.....	69
V.1.2.3. Caractérisation par IR .....	70
V.1.2.4. Analyse par MEB.....	71
V.1.2.5. Caractérisation par le test TCLP du metakaolin .....	71
V.1.3. Caractérisation du CPA.....	72
V.1.3.1. Caractérisation par Fx .....	72
V.1.3.2. Caractérisation par DRX.....	72
V.1.3.3. Caractérisation par IR .....	73
V.2.1.1. Résistances mécaniques .....	74
V.3. Caractérisation des matériaux S/S.....	74
V.3.1. Caractérisation du matériau s/s G+D (avec 30% déchet) .....	74
V.3.1.1. Caractérisation par spectrométrie IR.....	74
V.3.1.2. Caractérisation par MEB.....	75
V.3.1.3. Caractérisation par le test TCLP .....	75
V.3.2. Caractérisation du matériau s/s C+D avec 30% déchet, E/C=0.5.....	76
V.3.2.1. Caractérisation par spectrométrie IR.....	76
V.3.2.2. Caractérisation par MEB.....	77
V.3.2.3. Caractérisation par le test TCLP .....	77
V.3.3. Caractérisation du matériau s/s C+G+D avec E/C=0.5 .....	78
V.3.3.1. Caractérisation par spectroscopie IR.....	78
V.3.3.2. Caractérisation par MEB.....	78
V.3.3.3. Caractérisation par le test TCLP .....	79
V.4. comportement des matériaux s/s à la lixiviation.....	80
V.4.1. Test eau de pores et fraction maximale mobilisable EP-FMM) .....	80
V.4.1.1. Influence du rapport L/S sur le pH.....	80
V.4.1.2. Influence du rapport L/ S sur la conductivité.....	81
V.4.1.3. Solubilité des espèces chimiques .....	83
V.4.2. Test de lixiviation sur monolithe (TLM), dynamique de relargage.....	90

V.4.2.1. Matériau S/S (G+D).....	91
V.4.2.2. Matériaus/s (C+D), E/C=0.5 .....	95
V.4.2.3. Matériau S/S (G+C+D) double stabilisation avec 30% de déchets , E/C=0.5.....	99
V.4.2. Le test influence du pH (IpH) .....	103
V.4.2.1. Solubilisation en fonction du pH .....	103
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>108</b>

# LISTE DES TABLEAUX

## Chapitre I

<b>Tableau I.1</b> critères d'admission des déchets ultimes au centre de stockage .....	12
<b>Tableau I.2</b> les métaux lourds dans le tableau périodique .....	13

## Chapitre II

<b>Tableau II.1</b> La composition chimique du clinker est la suivante .....	22
<b>Tableau II.2</b> Composition minéralogique moyenne d'un clinker (% massique) .....	23
<b>Tableau II.3</b> Les différents types de ciment et leur composition .....	24

## CHAPITRE III

<b>Tableau III.1</b> Classification des principaux groupes de minéraux argileux.....	34
<b>Tableau III.2</b> Propriétés cristallines et variétés cristallographiques des kaolins .....	36
<b>Tableau III.3</b> Classification des structures poly(sialates) et leurs utilisations (Davidovits, 1988) .....	45

## CHAPITRE IV

<b>Tableau IV.1.</b> Résultats d'analyse chimique du kaolin KT2 faite par SOALKA .....	46
<b>Tableau IV.2.</b> Analyse faite par l'O.R.G.M. de BOUMERDES. ....	47
<b>Tableau IV.3.</b> Analyse faite par le Centre National de la Recherche scientifique. ....	47
<b>Tableau IV.4.</b> Formulation réalisée à base du ciment CPA.....	48
<b>Tableau IV.5.</b> Formulation réalisée à base du géopolymère. ....	48
<b>Tableau IV.6.</b> Formulations à base de ciment et géopolymère. ....	48

## CHAPITRE V

<b>Tableau V.1.</b> Identification des bandes observées sur les spectres IR du déchet .....	68
<b>Tableau V.2.</b> Résultats des concentrations des éléments chimiques du test TCLP du déchet BCR. ....	68
<b>Tableau V.3.</b> Résultats de fluorescence x du metakaolin. ....	69
<b>Tableau V.4.</b> Identification des bandes observées sur les spectres IR du kaolin.....	71

<b>Tableau V.5.</b> Résultats des concentrations des éléments chimiques du test TCLP du métakaolin.....	72
<b>Tableau V.6.</b> Résultats de fluorescence x du ciment CPA .....	72
<b>Tableau V.8.</b> Identification des bandes observées sur les spectres IR du ciment(CPA). .....	74
<b>Tableau V.9.</b> Identification des bandes observées sur les spectres IR du matériau S/S (G+D).....	75
<b>Tableau V.10.</b> résultats des concentrations du test TCLP pour le matériau s/s (G+D). .....	76
<b>Tableau V.11.</b> Identification des bandes observées sur les spectres IR du matériau S/S (C+D).....	77
<b>Tableau V.12.</b> résultats des concentrations du test TCLP pour le matériau S/S (C+D). .....	78
<b>Tableau V.13.</b> Identification des bandes observées sur les spectres IR du matériau S/S (G+C+D).....	79
<b>Tableau V.14.</b> Résultats des concentrations du test TCLP pour le matériau S/S (G+C+D).....	80

# LISTE DES FIGURES

## Chapitre I

<b>Figure I.1</b> Définition fonctionnelle des déchets .....	6
<b>Figure I.2</b> Les différents types des déchets .....	8
<b>Figure I.3</b> CET de classe I .....	10
<b>Figure I.4</b> CET de classe II .....	11
<b>Figure I.5</b> CET de classe III .....	11

## Chapitre III

<b>Figure III.1</b> Représentation schématique de l'empilement des feuillets Unitaire dans une argile (cas d'une smectite). .....	31
<b>Figure III.2</b> Représentation des tétraèdres et des octaèdres .....	32
<b>Figure III.3</b> Représentation polyédrale d'un feuillet trioctaédrique(a) et dioctaédrique (b) .....	32
<b>Figure III.4</b> Structure de la kaolinite $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ .....	35
<b>Figure III.5</b> nomenclature des géopolymères en fonction du rapport Si/Al .....	37
<b>Figure III.6</b> Structure de Brindley et Nakahira (1959).....	38
<b>Figure III.7</b> les étapes essentielles de géopolymérisation (X. Yao et al 2009) .....	42
<b>Figure III.8</b> Structure proposée pour le géopolymère K-Poly (sialate-siloxo) (Davidovits, 1994).....	43
<b>Figure III.5</b> nomenclature des géopolymères en fonction du rapport Si/Al .....	37

## Chapitre IV

<b>Figure V.1.</b> Moule utilisé pour la conception des éprouvettes des différentes pates...49	
<b>Figure IV.2.</b> Dispositif pour l'essai de résistance à la flexion.....51	
<b>Figure IV.3.</b> Dispositif pour l'essai de résistance à la compression. ....52	
<b>Figure IV.4.</b> Mortier en céramique .....	53
<b>Figure IV.5.</b> Broyeur à lames.....53	
<b>Figure IV.6.</b> Principe de quartage. ....54	

<b>Figure IV.7.</b> Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plan réticulaire. $d$ est la distance réticulaire, $\theta$ est l'angle de Bragg .....	55
<b>Figure IV.8.</b> Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X .....	56
<b>Figure IV.9.</b> Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.....	58
<b>Figure IV.10.</b> Schéma de principe fonctionnement de la SAAF.....	59

## CHAPITRE V

<b>Figure V.1.</b> Diffractogramme X du déchet brut de l'unité BCR .....	66
<b>Figure V.2.</b> Spectre infrarouge du déchet de l'unité BCR.. .....	66
<b>Figure V.3.</b> Micrographie du déchet B.C.R .....	67
<b>Figure V.4.</b> Diffractogramme du kaolin KT2.....	69
<b>Figure V.5.</b> Diffractogramme du metakaolin .....	69
<b>Figure V.6.</b> Spectre Infrarouge du kaolin.....	70
<b>Figure V.7.</b> Micrographie du kaolin (a) et du méta kaolin(b).....	70
<b>Figure V.8.</b> Diffractogramme X du ciment CPA.....	72
<b>Figure V.9.</b> Spectre Infrarouge du ciment CPA.....	72
<b>Figure V.10.</b> Evolution de la résistance mécanique du matériau S/S (G+C+D). .....	73
<b>Figure V.11.</b> Spectre infrarouge du matériau S/S G+D.....	74
<b>Figure V.12.</b> Micrographie du matériau S/S G+D .....	75
<b>Figure V.13.</b> Spectre infrarouge du matériau S/S C+D.....	76
<b>Figure V.14.</b> micrographie du matériau S/S C+D. ....	77
<b>Figure V.15.</b> Spectre infrarouge du matériau S/S G+C+D. ....	78
<b>Figure V.16.</b> micrographie du matériau S/S C+G+D. ....	79
<b>Figure V.17.</b> Évolution du pH selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S G+D .....	80

<b>Figure V.18.</b> Évolution du pH selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S C+D.....	80
<b>Figure V.19.</b> Évolution du pH selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S G+C+D.....	81
<b>Figure V.20.</b> Evolution de la conductivité en fonction du rapport L/ S pour le matériau s/s G+D.....	81
<b>Figure V.21.</b> Evolution de la conductivité en fonction du rapport L/ S pour le matériau S/S C+D.....	82
<b>Figure V.22.</b> Evolution de la conductivité en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S G+C+D.....	82
<b>Figure V.23.</b> Évolution de concentration du zinc selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S G+D.....	83
<b>Figure V.24.</b> Évolution de concentration du zinc selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S C+D.....	83
<b>Figure V.25.</b> Évolution de concentration du zinc selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S G+C+D.....	84
<b>Figure V.26.</b> Évolution de concentration du plomb selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S G+D.....	84
<b>Figure V.27.</b> Évolution de concentration du plomb selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S C+D.....	85
<b>Figure V.28.</b> Évolution de concentration du plomb selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S G+C+D.....	85
<b>Figure V.29.</b> Évolution de concentration du du sodium selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S G+D.....	86
<b>Figure V.30.</b> Évolution de concentration du sodium selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S C+D.....	86

<b>Figure V.31.</b> Évolution de concentration du sodium selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S G+C+D .....	87
<b>Figure V.32.</b> Évolution de concentration du potassium selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S G+D .....	87
<b>Figure V.33.</b> Évolution de concentration du potassium selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S C+D.....	88
<b>Figure V.34.</b> Évolution de concentration du potassium selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S G+C+D .....	88
<b>Figure V.35.</b> Évolution de concentration des chlorures selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S G+D .....	89
<b>Figure V.36.</b> Évolution de concentration des chlorures selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S C+D.....	89
<b>Figure V.37.</b> Évolution de concentration des chlorures selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S G+C+D .....	90
<b>Figure V.38.</b> Evolution du pH en fonction du temps pour le matériau S/S G+D. ....	91
<b>Figure V.39.</b> Evolution de la conductivité en fonction du temps pour le matériau S/S G+D .....	91
<b>Figure V.40.</b> Evolution de concentration du plomb en fonction du temps pour le matériau S/S G+D.....	92
<b>Figure V.41.</b> Evolution de concentration du zinc en fonction du temps pour le matériau S/S G+D.....	92
<b>Figure V.42.</b> Evolution de concentration du sodium en fonction du temps pour le matériau S/S G+D.....	93
<b>Figure V.43.</b> Evolution de concentration du potassium en fonction du temps pour le matériau S/S G+D.....	93
<b>Figure V.44.</b> Evolution de concentration des Chlorures en fonction du temps pour le matériau S/S G+D .....	94
<b>Figure V.45.</b> Evolution du pH en fonction du temps pour le matériau S/S C+D. ....	94

<b>Figure V. 46.</b> Evolution de la conductivité en fonction du temps pour le matériau S/S C+D. ....	95
<b>Figure V.47.</b> Evolution de concentration du plomb en fonction du temps pour le matériau S/S C+D. ....	96
<b>Figure V.48.</b> Evolution de concentration du zinc en fonction du temps pour le matériau S/S C+D. ....	96
<b>Figure V.49.</b> Evolution de concentration du sodium en fonction du temps pour le matériau S/S C+D. ....	97
<b>Figure V.50.</b> Evolution de concentration du potassium en fonction du temps pour le matériau S/S C+D. ....	97
<b>Figure V.51.</b> Evolution de concentration des chlorures en fonction du temps pour le matériau S/S C+D. ....	98
<b>Figure V.52.</b> Evolution du pH en fonction du temps pour le matériau S/S C+G+D. ...	98
<b>Figure V.53.</b> Evolution de la conductivité en fonction du temps pour le matériau S/S G+C+D. ....	99
<b>Figure V.54.</b> Evolution de la concentration du plomb en fonction du temps pour le matériau S/S G+C+D. ....	100
<b>Figure V.55.</b> Evolution de la concentration du zinc en fonction du temps pour le matériau S/S G+C+D. ....	100
<b>Figure V.56.</b> Evolution de la concentration du sodium en fonction du temps pour le matériau S/S G+C+D. ....	101
<b>Figure V.57.</b> Evolution de la concentration du potassium en fonction du temps pour le matériau S/S G+C+D. ....	101
<b>Figure V.58.</b> Evolution de la concentration des chlorures en fonction du temps pour le matériau S/S G+C+D. ....	102
<b>Figure V.59.</b> Evolution de la concentration du zinc en fonction du pH pour le Matériau S/S G+C+D. ....	103
<b>Figure V.60.</b> Evolution de la concentration du plomb en fonction du pH pour le matériau S/S G+C+D. ....	103

**Figure V.61.** Evolution de la concentration du sodium et de potassium en fonction du pH pour le matériau S/S G+C+D.....104

**Figure V.62.** Evolution de la concentration des chlorures en fonction du pH pour le matériau S/S G+C+D .....105

## **LISTE DES ABREVIATIONS**

**CSDU** : centre de stockage des déchets ultimes.

**DIB** : déchets industriels banals.

**DIS** : déchets industriels spéciaux.

**BSDI** : bordereau de suivi de déchets industriel.

**BSDD** : bordereau de suivi de déchets dangereux.

**CSD** : centre d'enfouissement technique.

**S/S** : Stabilisation/Solidification

**CEM I**: Ciment Portland

**CEM II A ou B** : Ciment Portland composé

**CEM III A, B ou C** : Ciment de haut-fourneau

**CEM IV A ou B** : Ciment de type pouzzolanique.

**CEM V A ou B** : ciment composé

**CPA** : Ciments Portland Artificiels

**CPJ** : Ciments Portland Composés

**CHF** : Ciments de Hauts Fourneaux

**CLK** : Ciments de Laitier au Clinker

**CLX** : Ciment de Laitier à la Chaux

**CP** : Ciments prompts

**CNP** : Ciment prompt naturel

**CA** : Ciment alumineux fondu

**IpH:** Test de l'influence du pH

**FMM :** Test de Fraction Maximale Mobilisable

**EP :** Test de l'Eau de Pore

**TLM :** Test de Lixiviation sur Monolithe

**TCLP :** toxicity characteristic leaching procedure

**BCR :** Boulonnerie, Coutellerie et Robinetterie

**IR :** Spectrométrie Infrarouge

**MEB :** Microscopie Electronique à Balayage

**DRX :** Diffraction des Rayons X

**L/S :** rapport du Liquide sur Solide

**KT2 :** Kaolin traité

**R<sub>f</sub> :** Resistance a la flexion

**R<sub>c</sub> :** Resistance a la compression

**G+D :** géopolymère + déchets

**C+D :** ciment+ déchets

**C+G+D :** ciment+ géopolymère+ déchets

# **INTRODUCTION GENERALE**

## INTRODUCTION GENERALE

Le XX<sup>ème</sup> siècle est celui des grandes avancées technologiques. Le développement des activités industrielles s'est accompagné d'une nouvelle problématique, enjeu majeur pour le XXI<sup>ème</sup> siècle : la protection de l'environnement. Citons par exemple la dégradation de la couche d'ozone, le réchauffement de la planète, la pollution industrielle ou agricole des cours d'eau et des nappes phréatiques, sans oublier les accidents industriels tels Tchernobyl, dont les conséquences ne sont pas encore complètement cernées.

Les enjeux sont multiples : sanitaires, politiques, énergétiques et financiers. Une des facettes importantes en vue de la protection de l'environnement, est liée à la pollution, et donc à la limitation et la surveillance des rejets générés par les activités humaines : rejets liquides, gazeux ou solides [1].

De tout temps, l'homme s'est débarrassé de ses déchets en les abandonnant. D'ailleurs, la définition d'un déchet donnée par le législateur est « [...] tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon » [2].

La production de déchets augmentant, les risques pour l'environnement liés à leur entrepôt se sont développés. La prise de conscience des pouvoirs publics a donc incité à mettre en place des législations visant à contrôler l'élimination des déchets. Ces législations classent les déchets en plusieurs catégories, les déchets banals, dangereux ou ultimes et imposent pour chacune d'elles une voie d'élimination. Elles incitent à la réutilisation, le recyclage et la valorisation, afin de limiter la quantité de déchets à traiter. Le but est que, à terme, seuls les déchets ultimes, qui sont « des déchets résultant ou non du traitement des déchets, qui ne sont plus susceptibles d'être traités dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de leur caractère polluant ou dangereux » [3], pourront être acceptés en décharge.

Ainsi, le déchet doit être entreposé dans une décharge dite de classe I ou centre d'enfouissement technique (CET), de façon à être compatible avec l'environnement et ne présenter aucun danger pour l'homme. Pour cela, la législation prévoit que l'emplacement de la décharge doit être choisi de façon à minimiser les risques, par exemple en l'éloignant des nappes phréatiques. La décharge doit être surveillée et conçue de façon à isoler le déchet de l'environnement, par la mise en place de

## INTRODUCTION GENERALE

---

géotextiles et de barrières argileuses. Préalablement à son stockage, le déchet ultime doit être traité.

Le traitement de ces déchets est appelé stabilisation. « Un déchet est considéré comme stabilisé quand sa perméabilité à l'eau et sa fraction lixiviable ont été réduites et quand sa tenue mécanique a été améliorée ». Ce terme peut regrouper plusieurs techniques qui peuvent être associées. La solidification vise à donner aux déchets une structure physique. L'encapsulation (ou enrobage ou fixation physique) permet d'enfermer les polluants dans une "gangue étanche". La fixation chimique (ou stabilisation) consiste en l'immobilisation des polluants au sein d'édifices par liaisons chimiques. Les procédés actuels existants peuvent être de deux natures : à chaud, telle la vitrification, ou à froid, comme le traitement aux liants minéraux ou organiques.

Les normes définissant une méthodologie pour valider un procédé de stabilisation sont encore en cours d'étude. Ces études s'appuient sur la norme européenne Env 12-920 [4].

L'évaluation de l'efficacité et de la pertinence d'un procédé de stabilisation, passe par la mise en place d'essais de laboratoire simulant la dégradation du déchet et le rejet des polluants : c'est l'étude de la durabilité. L'agent principal de dégradation du déchet et de transport des polluants est l'eau. C'est pourquoi ces essais sont des essais de lixiviation.

Ces essais ont pour objectif de comprendre les mécanismes de relargage des polluants, d'alimenter et de valider les modèles d'évolution du déchet en décharge.

La plupart du temps, les déchets sont stabilisés à l'aide de liants hydrauliques. De nombreuses études montrent que les matrices ainsi obtenues sont des matrices évolutives lorsqu'elles sont au contact de l'eau : leurs propriétés physiques et chimiques sont modifiées. La modélisation de la lixiviation demande donc de connaître les caractéristiques précises de dégradation du déchet stabilisé et du relargage des polluants. La complexité du matériau et des mécanismes mis en jeu, oblige à des simplifications des phénomènes qui peuvent entraîner des approximations pouvant avoir de fâcheuses conséquences pour l'environnement. Il est donc important d'évaluer l'ensemble des phénomènes, pour pouvoir identifier ceux qui pourront être négligés par la modélisation et garder les seuls pertinents. [1]

Alors la stabilisation et la solidification permet de réduire les effets des déchets, mais l'ajout de certains matériaux aide à améliorer l'efficacité de cette technique tel que les

## INTRODUCTION GENERALE

---

géopolymères Les géopolymères sont des matériaux révolutionnaires dans le secteur de traitement des déchets grâce à leur très grande efficacité et la simplicité de leur fabrication.

L'objectif de ce travail est donc, non pas de mettre au point un procédé de stabilisation, mais d'évaluer, de façon la plus complète possible, la durabilité d'un déchet ultime stabilisé aux liants hydrauliques. Il faut, pour cela, caractériser au mieux le déchet avant et après stabilisation et étudier le plus complètement possible son comportement lorsqu'il est soumis à un essai de lixiviation.

Le déchet que nous nous proposons d'étudier est un déchet L'unité BCR (boulonnerie, coutellerie et robinetterie) de Bordj-menaïel qui s'occupe de la fabrication des outillages ménagers, rejet à la fin de l'opération d'argentage de ces derniers un déchet qui contient des quantités de métaux lourds, ce déchet est stocké dans des sacs en plastique qui sont préservés dans des conteneurs en métal.

- Dans la première partie nous présenterons une revue bibliographique sur le contexte réglementaire du procédé de solidification/stabilisation, sur les géopolymères, sur les déchets ultimes, plus nous présenterons les ciments et son procédé de fabrication.

- Dans la deuxième partie nous présenterons l'ensemble des protocoles expérimentaux et la méthodologie suivie dans la caractérisation des matériaux synthétisés (solidifiés/stabilisés ou non) à savoir : méthode chimique d'analyse, et méthode physique d'analyse. Nous nous appliquerons au moyen de différentes techniques de caractérisation telle que la DRX, IR, SAA, MEB, les résistances mécaniques..., dans le but de comprendre comment l'introduction des déchets modifie les propriétés des matériaux. Ainsi il illustre l'application de la méthodologie d'étude des différents tests de lixiviation sur des déchets synthétiques.

- La troisième partie sera consacrée à l'exposition et discussion des résultats obtenus par les différentes techniques utilisées, et on termine par une conclusion.

# **CHAPITRE I : GENERALITE SUR LES DECHETS**

# CHAPITRE I

## GENERALITES SUR LES DECHETS

### Introduction

La production des déchets en particulier solides en milieu urbain s'accroît à un rythme sans précédent et prend des proportions importantes, dans les pays développés ou dans ceux en voie de développement, et leurs élimination est devenue un problème de plus en plus préoccupant et primordial, ceci revient aux impacts directs que porte le secteur des déchets sur la santé et la qualité de vie de la population, et en général sur la qualité de l'environnement.

Il s'agit donc de maîtriser la gestion de quantités de déchets de plus en plus importantes [1]. La protection de l'environnement devient de plus en plus une préoccupation collective. La question des déchets est quotidienne et touche chaque être humain tant sur le plan professionnel que familial. En qualité de consommateur, producteur, usager du ramassage des ordures et trieur de déchets recyclables, citoyen ou contribuable, chacun peut et doit être acteur d'une meilleure gestion des déchets [2].

### I.1. Notions sur les déchets

#### I.1.1. Définition

Les différents acteurs impliqués dans la gestion de l'environnement ont tenté de donner une définition au mot déchet. Il existe en réalité plusieurs définitions qui correspondent chacune à un objectif particulier. Chaque définition vise pour un groupe d'acteur à établir l'ensemble des objets qui devront faire l'objet d'un comportement particulier ou d'une attention particulière, mais c'est en dernier lieu la définition légale qui devra servir de référence.

##### I.1.1.1. Approche réglementaire

Pour le législateur, il s'agissait avant tout de réglementer le traitement des déchets en interdisant le rejet dans l'environnement ou la revente en vue d'échapper aux obligations légales [3].

Le déchet est un sujet de préoccupation politique nationale. Sa définition est consacrée par des textes de loi. D'abord, (loi 83-03 de 08 février 1983 relative à la protection de l'environnement) qui définit le déchet comme étant : "tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit, plus généralement, tout bien meuble abandonné ou son détenteur destine à l'abandon" . Ensuite la loi n° 01-19 du 12-12-2001 vient pour parachever et augmenter le

sens que la politique environnementale donne au terme déchet en ajoutant la notion d'obligation : "tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, et plus généralement toute substance, ou produit et tout bien meuble dont le propriétaire ou le détenteur se défait, projette de se défaire, ou dont il a l'obligation de se défaire ou de l'éliminer" [4].

#### **I.1.1.2. Approche environnementale**

Du point de vue de l'environnement, un déchet constitue une menace à partir du moment où l'on envisage un contact avec l'environnement. Ce contact peut être direct ou le résultat d'un traitement. Historiquement, du fait de la prédominance de la filière enfouissement technique durant de nombreuses années, on considérait ce contact comme inéluctable. Plusieurs définitions mettent ainsi en avant la composition du déchet comme critère d'identification (comme l'indique la directive européenne du 18 mars 1991). Cette approche peut conduire à considérer des sous-produits de nature dangereuse ou contenant des polluants comme des déchets indépendamment de leur valeur ou de leur possible réutilisation [5].

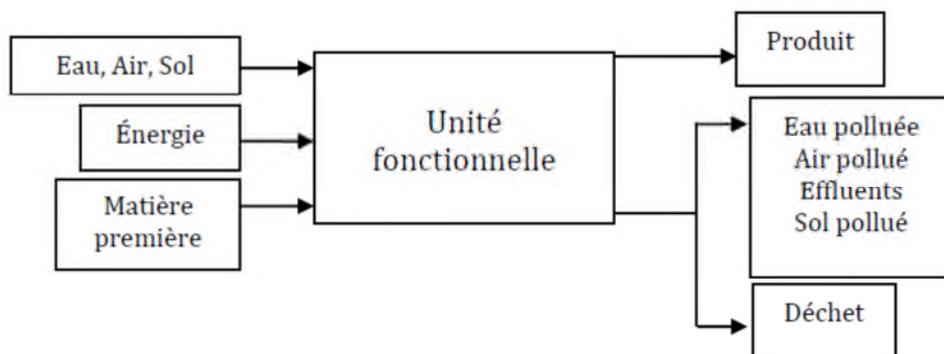
#### **I.1.1.3. Approche économique**

Sur le plan économique, un déchet est une matière ou un objet dont la valeur économique est nulle ou négative pour son détenteur à un moment et dans un lieu donné. Cette définition exclut une bonne part des déchets recyclables, qui possèdent une valeur économique, même faible [6].

Certaines entreprises peuvent ainsi être tentées de faire passer certains déchets pour des sous-produits pour les soustraire à la loi.

#### **I.1.1.4. Approche fonctionnelle**

Enfin, on peut choisir d'adopter pour le déchet une approche plus "fonctionnelle" illustrée par la Figure I.1. Dans ce cadre, le déchet est considéré comme un flux de matière issu d'une unité fonctionnelle, celle-ci représentant une activité ou un ensemble d'activité [5].



**Figure I.1** Définition fonctionnelle des déchets [7].

### I. 1.2. La typologie des déchets

Il existe différents types de déchets. Ils peuvent être distingués en fonction de leur producteur (déchets ménagers, industriels ou agricoles), en fonction du mode de collecte (collecte par la commune, apport volontaire dans les déchèteries ou les points de tri sélectif, etc.) ou encore en fonction de leur devenir (mise en décharge, incinération, recyclage, etc.). Damien [8] distingue les déchets soit par leur nature (quels matériaux ?), soit par leur origine (quelle activité génératrice de déchets ?).

La composition des déchets est très variée. Il est néanmoins possible de les regrouper en trois grandes catégories [3] :

**I.1.2.1. les déchets agricoles** (déjections animales, résidus de récoltes, sylviculture et transformation du bois) ;

**I.1.2.2. les déchets ménagers et assimilés** (ordures ménagères collectées, déchets des espaces et établissements publics, déchets artisanaux et commerciaux, etc.) ;

**I.1.2.3. les déchets industriels** classés selon leur caractère plus ou moins polluant en trois grandes catégories sont comme suit :

A. Déchets non dangereux dits Déchets Inertes

Les déchets inertes ne se décomposent pas, ne brûlent pas et ne produisent aucune autre réaction physique ou chimique, ne sont pas biodégradables et ne détériorent pas d'autres matières avec lesquelles ils entrent en contact, d'une manière susceptible d'entraîner une pollution de l'environnement ou de nuire à la santé humaine.

Exemples : débris de briques, gravats, tuiles...

Ils sont utilisés en remblais ou alors stockés dans des centres spécialisés : les Centres Stockage des Déchets Ultimes (CSDU) de classe III [9].

## B. Déchets non dangereux dits Déchets Industriels Banals (DIB)

Ils comprennent les déchets de toute nature, dès lors qu'ils ne sont ni inertes, ni dangereux. Ils sont assimilables aux ordures ménagères. Lorsqu'ils proviennent des entreprises, ils sont appelés Déchets Industriels Banals (DIB).

Exemples : papier, cartons, plastique, métaux, bois, déchets verts, ferraille ...

Si le volume de déchets d'emballage produit par l'entreprise est trop important, il sera nécessaire de faire appel à des prestataires ou les déposer en déchèterie.

Ils peuvent polluer l'environnement s'ils ne sont pas éliminés convenablement. La combustion de plastique, polystyrène ou tout autre Déchet Industriel Banal peut présenter des risques pour la santé et l'environnement.

Les DIB sont triés et revalorisés (recyclage, compostage, incinération...) ou éventuellement stockés en Centres Stockage des Déchets Ultimes (CSDU) de classe II. Ils sont traités de la même façon que les ordures ménagères [9].

## C. Les déchets dangereux dits Déchets Industriels Spéciaux (DIS)

Ils contiennent des substances dangereuses pour l'homme et pour l'environnement. Leur stockage et leur traitement sont soumis à des règles strictes : sur rétention et à l'abri de la pluie.

Exemples : fixateurs, révélateurs, solvants, chiffons souillés...

Les Déchets dangereux doivent faire l'objet, lors de leur remise à un tiers, de l'émission d'un Bordereau de Suivi de Déchet Industriel (BSDI) ou Bordereau de Suivi de Déchets Dangereux (BSDD) conservé trois ans dans un registre : ils seront la preuve d'une bonne élimination nécessite un traitement adapté :

- traitement thermique
- traitement physico-chimique minéral ou organique
- traitement biologique

Ils doivent être entreposés sous abri et sur aire de rétention, et étiquetés correctement.

Les résidus de traitement des déchets dangereux sont stabilisés avant d'être enfouis en CSD de classe I.

Ils doivent suivre un circuit d'élimination spécifiques justifiés par un Bordereau de Suivi des Déchets Dangereux (BSDD) remis par un collecteur spécialisé.

Leur élimination nécessite des précautions particulières, certains doivent être stabilisés avant stockage en CSDU de classe I [9].

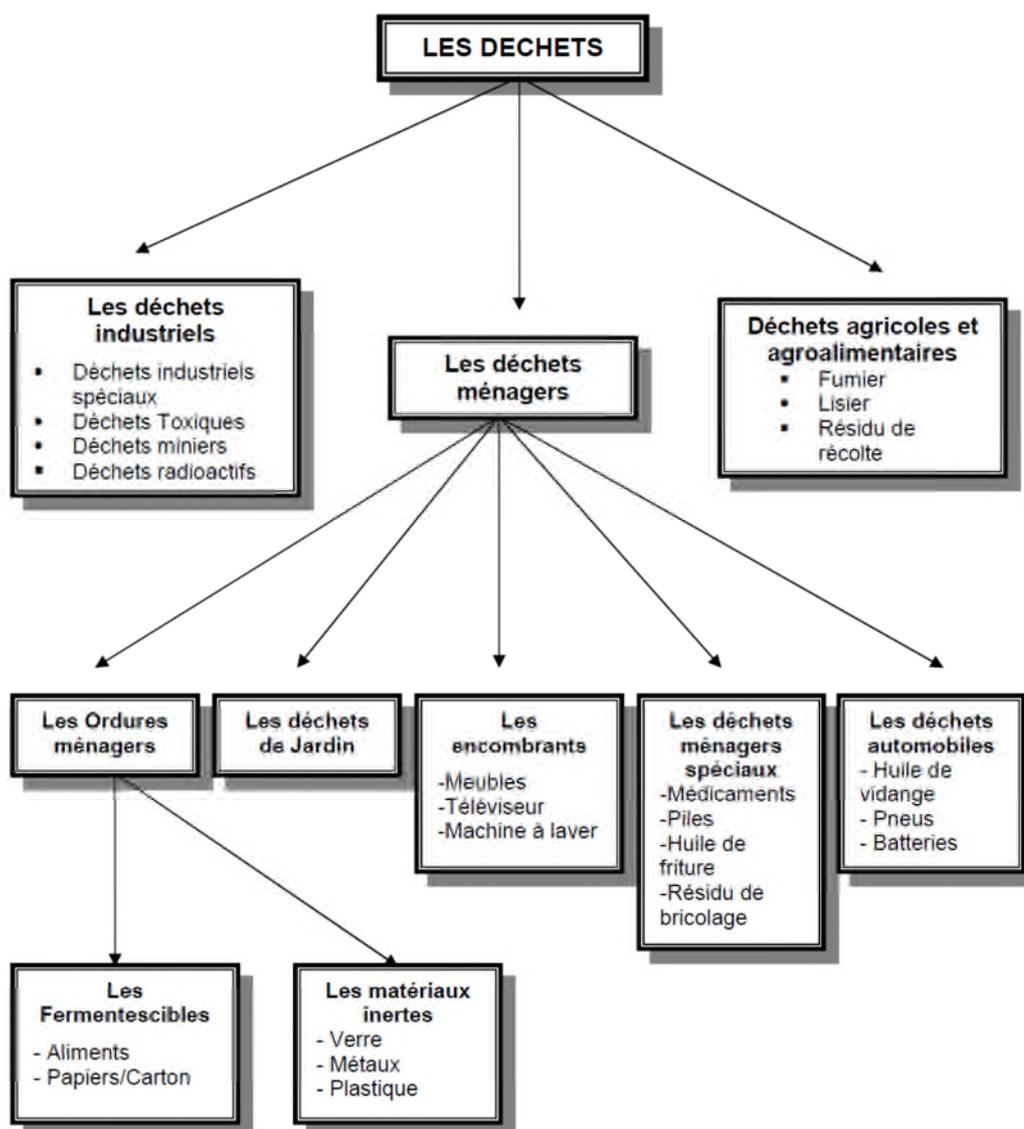


Figure I.2 Les différents types des déchets [10].

## I.2. Gestion des déchets

Les dispositions législatives concernant le droit de l'environnement ont été regroupées sous la forme d'articles numérotés et répartis de façon structurée, au sein d'un même ouvrage officiel, "**le code de l'environnement**".

Il a été publié pour sa partie législative en annexe de l'Ordonnance n° 2000-914 du 18 septembre 2000 (JO du 21 septembre 2000).

Ce code précise parmi les principes généraux que :

- Les lois et règlements organisent le droit de chacun à un environnement sain.
- Il est du devoir de chacun de veiller à la sauvegarde et de contribuer à la protection de l'environnement.

- Les personnes publiques et privées doivent, dans toutes leurs activités, se conformer aux mêmes exigences [7].

### **I.2.1. La hiérarchie de la gestion des déchets**

La gestion des déchets consiste en toute opération relative à la collecte, au tri, au transport, au stockage, à la valorisation et à l'élimination des déchets, y compris le contrôle de ces opérations (article 3de la loi 01-19). A partir de cette définition, on distingue les différentes opérations dans le mode de gestion des déchets existant en Algérie [11]:

#### **I.2.1.1. La prévention des déchets et de leur nocivité**

Elle consiste a :

- La réduction de la production de déchet.
- La limitation de leur nocivité.
- L'organisation du transport [12].

#### **I.2.1.2. La valorisation énergétique des déchets**

Toute opération de recyclage, de réemploi, de récupération, d'utilisation des déchets comme source d'énergie toute autre action visant à obtenir des matières premières ou des produits réutilisables provenant de la récupération des déchets, et ce, afin de réduire ou d'éliminer l'impact négatif de ces déchets sur l'environnement [12].

#### **I.2.1.3. Traitements**

Toute opération physique, thermique, chimique ou biologique conduisant à un changement dans la nature ou la composition des déchets en vue de réduire dans des condition contrôlées, le potentiel polluant ou le volume et la qualité des déchets, ou d'en extraire la partie recyclable [12].

#### **I.2.1.4. Elimination**

L'élimination des déchets constitue le niveau hiérarchique le plus bas de la gestion des déchets. Elle est réservée aux seuls déchets qui ne se prêtent plus à une opération de réutilisation, de recyclage ou de valorisation.

L'élimination des déchets doit être effectuée dans des installations qui répondent aux meilleures techniques disponibles en la matière. Les techniques d'élimination à mettre en œuvre doivent répondre à la nature des différentes fractions de déchets.

Dans la mesure du possible et de l'utile, les déchets à éliminer doivent être soumis au préalable à une opération de prétraitement. Les objectifs en sont notamment la modification des propriétés des déchets pour réduire leur impact lors de l'élimination proprement dite (par exemple: traitement biologique des déchets municipaux

préalablement à leur mise en décharge) ou encore une séparation des différentes composantes des déchets en vue de les soumettre aux opérations d'élimination les plus appropriées [13].

## I.2.2. Centre de stockage des déchets (CSD)

### I.2.2.1. Définition

Un CSD ou un CST un Centre d'Enfouissement Technique ou un CSDU Centre de Stockage des Déchets Ultimes ou bien une ISD Installation de Stockage de Déchets.

Il s'agit d'une installation qui a pour vocation de traiter et de stocker les déchets dans des conditions optimales de sécurité [14]. Dans l'Union européenne, il existe trois classes I et II et III Comme le montrent les Figures ci-dessous :

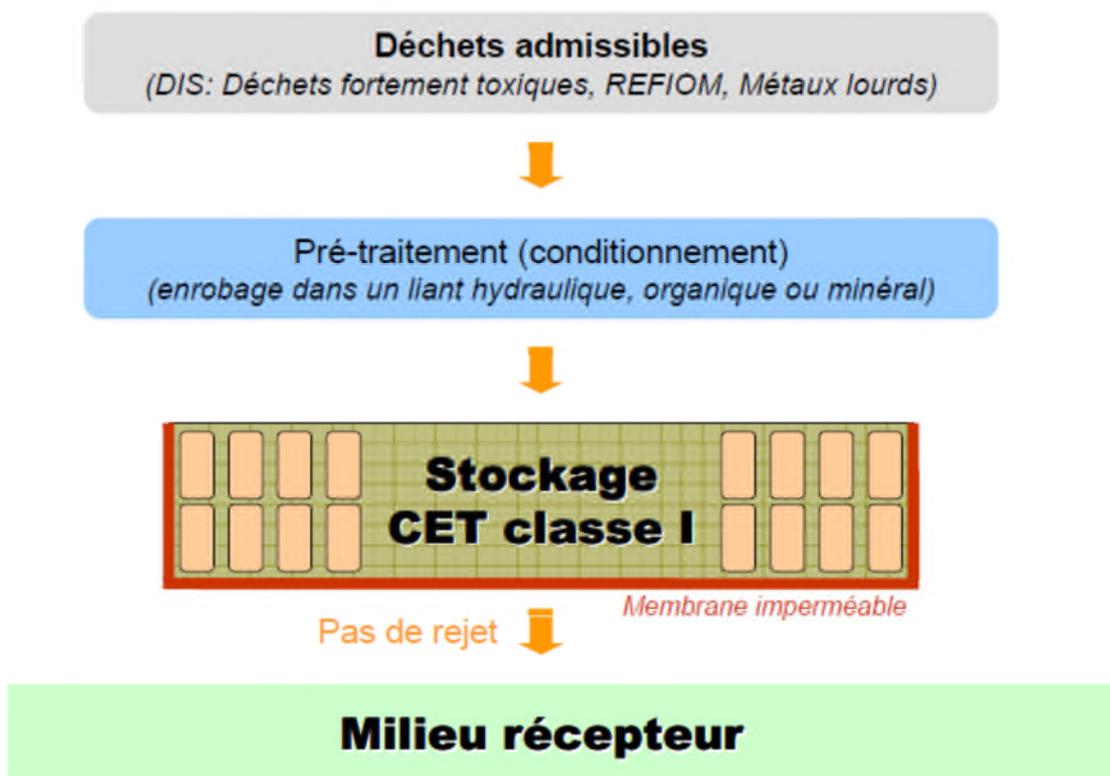


Figure I.3. CET de classe I [14].

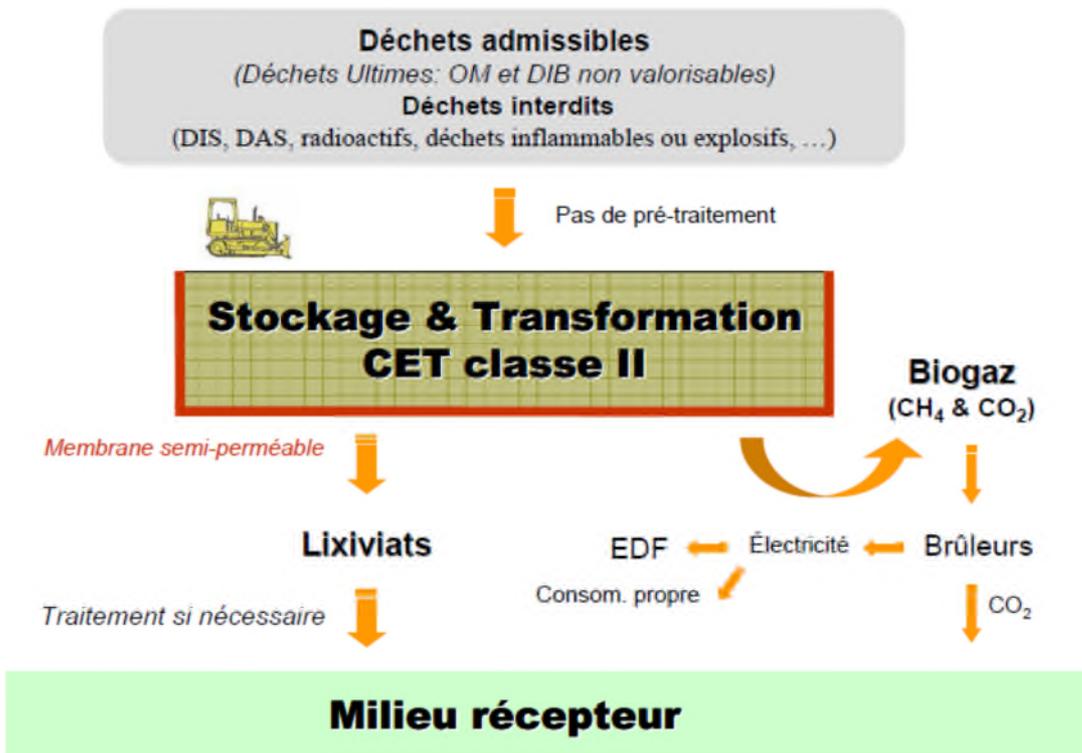


Figure I.5 CET de classe II [14].

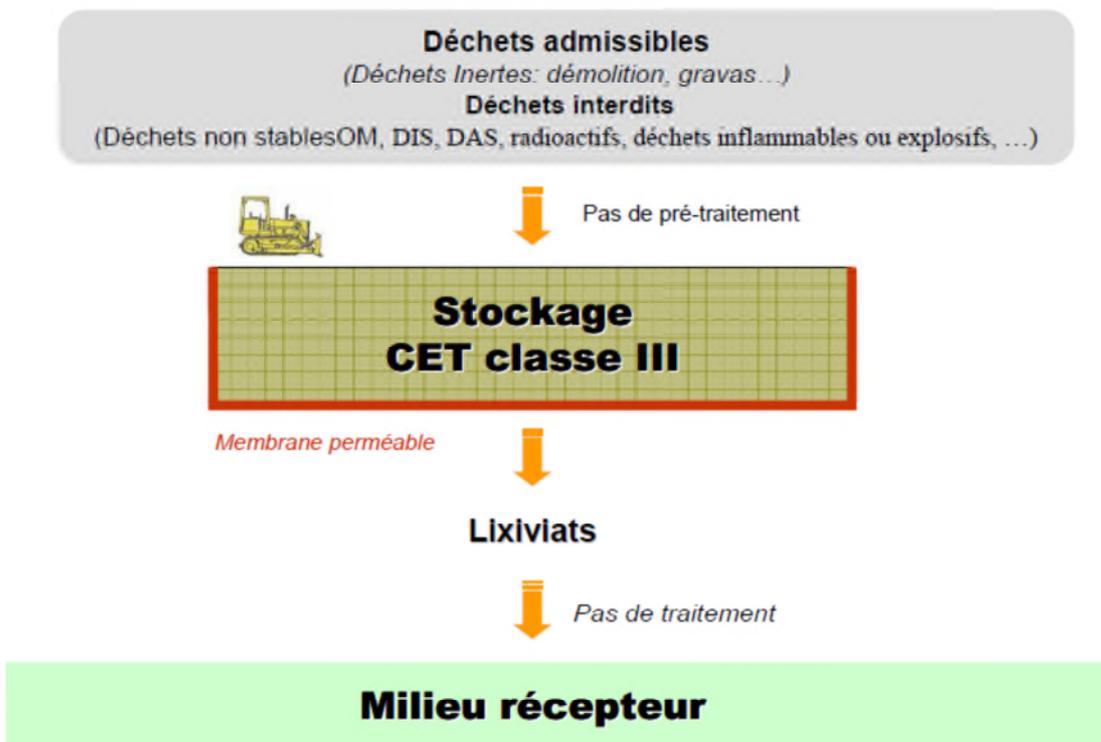


Figure I.6 CET de classe III [14].

### I.2.2.2. Critère d'admission au centre de stockage de classe I

La législation fixe comme suit les critères d'admission des déchets ultimes au centre de stockage, illustrés dans le tableau I.1 :

“ Les déchets admissibles sont essentiellement solides, minéraux avec un potentiel polluant constitué de métaux lourds peu mobilisables. Ils sont très peu réactifs, évolutifs et très peu solubles, de plus ces déchets doivent être stabilisés à long terme. Un déchet est considéré comme stabilisé quand sa perméabilité à l'eau et sa fraction lixiviable ont été réduites au maximum et quand sa tenue mécanique a été améliorée de façon que ces caractéristiques satisfassent aux critères d'acceptation des déchets stabilisés fixés” [15].

Caractéristiques	Critères d'admission
Ph	entre 4 et 13
Fraction soluble	< 10%
DCO	< 2 000 mg/kg
Phénols	< 100 mg/kg
Cr <sup>+VI</sup>	< 5 mg/kg
Chrome	< 50 mg/kg
Plomb	< 50 mg/kg
Zinc	< 250 mg/kg
Cadmium	< 25 mg/kg
Nickel	< 50 mg/kg
Arsenic	< 10 mg/kg
Mercuré	< 5 mg/kg

**Tableau I.1** critères d'admission des déchets ultimes au centre de stockage [16].

### I.3. Généralités sur les métaux lourds

La présence des métaux lourds dans un grand nombre de rejets, en quantités très variables, constitue un souci majeur pour les pouvoirs publics en raison des conséquences néfastes pouvant avoir lieu sur l'environnement, et pour leurs variétés et les combinaisons chimiques auxquelles ils peuvent participer d'une part et les effets toxiques dans lesquels ils peuvent être impliqués d'autre part [17].

### I.3.1. Définition des métaux lourds

D'un point de vue purement chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux.

D'un point de vue physique, le terme « métaux lourds » désigne les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes (environ 65 éléments), caractérisés par une forte masse volumique supérieure à  $5 \text{ g.cm}^3$  (Tableau I.2) [18].

Le terme métaux lourds, « heavy metal », implique aussi une notion de toxicité. Le terme «éléments traces métalliques » est aussi utilisé pour décrire ces mêmes éléments, car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans l'environnement.

Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : Mercure, Plomb, Cadmium, Cuivre, Arsenic, Nickel, Zinc, Cobalt, Manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le Plomb, le Cadmium et le Mercure [19].

<b>Bloc S</b>												<b>Bloc p</b>					
H		■ Métaux lourds de densité > 5															He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	<b>Bloc d</b>										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	<b>Bloc f</b>														
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr	

Tableau I.2 les métaux lourds dans le tableau périodique [18].

### I.3.2. Les métaux lourds dans l'environnement

L'origine des métaux présents dans l'environnement est double :

➤ **Naturellement** présents dans la biosphère, ils proviennent, d'une part, de l'érosion mécanique et chimique des roches et du lessivage des sols [20].

Ces métaux lourds répartis sur l'ensemble de la surface du globe, une concentration anormale d'un métal peut signifier la présence d'un gisement exploitable. Mais il existe un grand nombre d'anomalies naturelles en métaux qui n'ont pas fait l'objet d'une exploitation et qui constituent pourtant des réservoirs en métaux importants.

➤ **la contribution d'origine anthropique** issue des rejets industriels et domestiques, l'activité minière et les eaux d'écoulement contaminées par les engrais et les pesticides utilisés en agriculture [21].

Les métaux lourds proviennent de la combustion du charbon, du pétrole, des ordures ménagères et de certains procédés industriels particuliers [22].

### I.3.3. La toxicité des métaux lourds

D'un autre point de vue biologique, on en distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques : métaux essentiels et métaux toxiques.

➤ **Les métaux essentiels** sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques. Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil. c'est le cas du Fer (Fe), du Cuivre (Cu), du Zinc (Zn), du Nickel (Ni), du Cobalt (Co), du Vanadium (V), du Sélénium (Se), du Molybdène (Mo), du Manganèse (Mn), du Chrome (Cr), de l'Arsenic (As) et du Titane (Ti) ». est un oligo-élément qui intervient dans de nombreuses réactions enzymatiques (déshydrogénases, protéinase, peptidase) et joue un rôle important dans le métabolisme des protéines, des glucides et des lipides [23].

➤ **Les métaux toxiques** ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. et peuvent être même préjudiciables comme le Mercure (Hg), le Plomb (Pb), le Cadmium (Cd) et l'Antimoine (Sb) [24].

### I.3.4. Caractéristiques et propriétés des métaux lourds

Les principaux métaux lourds qui présentent un danger potentiel sont principalement : le Plomb, le mercure, le cadmium, mais également l'arsenic le chrome, le cuivre, le nickel, le sélénium et le zinc sont les principaux métaux lourds.

#### I.3.4.1. Le Cadmium

Le Cadmium a une grande résistance à la corrosion ; son point de fusion est bas; il a une bonne conductivité de l'électricité ; ses produits dérivés ont une bonne résistance aux fortes températures ; il présente des caractéristiques chimiques proches de celles du Calcium, en particulier le rayon ionique, facilitant ainsi sa pénétration dans les organismes Les activités industrielles telles que le raffinage des métaux non ferreux, la combustion du charbon et des produits pétroliers, les incinérateurs d'ordures ménagères et la métallurgie de l'acier constituent les principales sources de rejet du Cadmium dans l'atmosphère.

Dans l'eau, le Cadmium provient de l'érosion naturelle, du lessivage des sols (engrais Phosphatés) ainsi que des décharges industrielles et du traitement des effluents industriels et des mines.

Le Cadmium fait également partie des métaux lourds les plus dangereux. Même à de faibles concentrations, il tend à s'accumuler dans le cortex rénal sur de très longues périodes (50 ans) où il entraîne une perte anormale de protéines par les urines (protéinurie) et provoque des dysfonctionnements urinaires chez les personnes âgées [25].

#### **I.3.4.2. Le Plomb**

Le Plomb est présent dans la croûte terrestre et dans tous les compartiments de la biosphère.

Dans l'air, les émissions de Plomb provenant de poussières volcaniques véhiculées par le vent sont reconnues d'une importance mineure. Les rejets atmosphériques sont principalement anthropiques, ils proviennent d'abord des industries de première et deuxième fusion du plomb, et au niveau urbain ou routier, des rejets des véhicules à moteur [26].

Les rejets aquatiques les plus importants proviennent de la sidérurgie.

Les teneurs dans les eaux côtières sont à peine plus élevées qu'en zone océanique à cause de l'ampleur de l'enlèvement dans les zones où les concentrations en matières en suspension sont fortes. Des eaux côtières, dont les teneurs sont inférieures à  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  peuvent être considérées comme non contaminées [25].

Ces composés liquides sont extrêmement volatils et pénètrent facilement dans l'organisme par la voie respiratoire mais aussi par la peau. Comme ils sont très liposolubles, ils passent immédiatement dans le sang et, par leur capacité de bioaccumulation, ils vont, dans un premier temps, se stocker dans le foie. Pour s'en débarrasser, le foie va leur retirer, grâce à des enzymes d'oxydation, un de leurs quatre groupements alkyles. Ainsi, le plomb tétraéthyle va conduire au plomb triméthyle qui, grâce au sang, va se répartir dans tout l'organisme et se stocker préférentiellement dans le cerveau où il va entraîner des processus inflammatoires très

graves qui vont aboutir à une encéphalite parfois mortelle.

Parmi les aliments qui peuvent être riches en Plomb, citons les champignons de Paris ( $500 \mu\text{g/kg}$ ) et les abats comme le foie et surtout les rognons (jusqu'à  $0,2 \mu\text{g/kg}$ ) [22].

#### **I.3.4.3. Le Cuivre**

Le Cuivre est l'un des métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques et

Particulièrement de sa conductibilité électrique et thermique.

Il est très largement employé dans la fabrication de matériels électriques (fils, enroulements de moteurs, dynamos, transformateurs), dans la plomberie, dans les équipements industriels, dans l'automobile et en chaudronnerie.

Il est présent dans l'environnement, sa concentration dans l'écorce terrestre est estimée à environ 70 ppm (30 à 100 ppm).

Le transport par le vent des poussières de sol, les éruptions volcaniques, les décompositions végétales, les feux de forêts et les aérosols marins constituent les principales sources naturelles d'exposition. Dans les eaux, le Cuivre provient pour la majeure partie de l'érosion des sols par les cours d'eau : 68 % ; de la contamination par le Sulfate de Cuivre : 13 % ; et des rejets d'eaux usées qui contiennent encore du Cuivre, même après traitement.

Le Cuivre est un élément essentiel chez l'homme et l'animal (oligo-élément), impliqué dans de nombreuses voies métaboliques, notamment pour la formation d'hémoglobine et la maturation des polynucléaires neutrophiles. De plus, il est un co-facteur spécifique de nombreuses enzymes et métalloprotéines de structure. Cependant le Cuivre en excès produit des radicaux libres responsables de lésions cellulaires au niveau de l'ADN et d'organites tels que les mitochondries ou les lysosomes [27].

#### **I.3.4.4. Le Fer**

Le Fer (Fe) est un métal essentiel, entre dans la composition de nombreux alliages dont les aciers inoxydables. Il est utilisé dans les machines et ustensiles divers utilisés et d'exportation. La carence ou l'excès en Fer peut être potentiellement toxique pour L'exposition chronique au Fer est principalement d'origine professionnelle et se traduit par une pneumoconiose de surcharge consécutive à l'inhalation de poussières et d'oxydes de Fer.

La régulation du Fer dans le sang est contrôlée par deux protéines d'absorption La sidérose oculaire est une pathologie chronique grave pouvant aboutir à la perte de la vision de l'œil touché. Elle survient lorsqu'un corps étranger contenant du Fer se retrouve dans l'œil ou à son contact [26,28].

Le mécanisme toxique principal du Fer réside dans sa capacité à induire la formation de radicaux libres, avec, pour conséquence, une peroxydation lipidique. Classiquement, l'intoxication au Fer est décrite comme évoluant en cinq phases : troubles digestifs, amélioration clinique transitoire, toxicité systémique avec choc, acidose métabolique, coma, toxicité hépatique avec coagulopathie, séquelles digestives à type de sténose. Le

traitement comporte, hormis le traitement symptomatique, la décontamination digestive avec irrigation intestinale et traitement chélateur par déféroxamine. Le charbon activé est inefficace.

Les cellules, c'est pourquoi son transport est rigoureusement contrôlé. Un faible niveau de Fer chez l'homme cause l'anémie, l'un des problèmes de santé publique les plus répandus qui peut être imputable à des causes d'ordre nutritionnel, notamment la carence en Fer, à des troubles inflammatoires ou infectieux et à des pertes de sang.

Quotidiennement ainsi que dans les infrastructures du monde moderne. Le Fer est classé au quatrième rang des éléments de la croûte terrestre par ordre d'abondance, sa présence dans l'eau peut avoir diverses origines : lessivage des terrains avec dissolution des roches et des minerais contenus dans le sous-sol ; rejets industriels (pollutions minières, métallurgiques, sidérurgiques) ; corrosion des canalisations métalliques (en fonte ou en acier) ou existence de dépôts antérieurs.

#### **II.3.4.5. Le Manganèse**

Le Manganèse est un minéral qui intervient dans l'activité de nombreux enzymes impliquées dans la protection des cellules contre les radicaux libres.

L'essentiel du minerai est utilisé pour la fabrication des ferro-alliages : ferromanganèse carburé ou affiné et silico-manganèse. Les oxydes sont les principaux minerais. La quasitotalité des grandes concentrations économiques de Manganèse correspond à des gisements stratiformes syngénétiques, sédimentaires ou hydrothermaux-sédimentaires (surtout en milieu détritique, mais aussi en milieu carbonaté) ou volcano-sédimentaires, résultant d'une précipitation chimique en milieu aqueux, sous conditions physico-chimiques favorables.

Une carence en Manganèse se traduit par des affections allergiques ORL, des palpitations, de la tachycardie, des atteintes articulaires, de l'irritabilité et de l'agitation. L'intoxication aiguë au Manganèse cause divers syndromes pulmonaires : fièvre des métaux, pneumonie au Manganèse ou intoxication aiguë par ingestion. Selon les résultats d'une étude sur cet oligoélément menée par des chercheurs canadiens une concentration élevée de manganèse dans l'eau potable conduit à la réduction du quotient intellectuel (QI) des enfants [26,28].

# **CHAPITRE II : PROCEDE DE STABILISATION/ SOLIDIFICATION**

### Introduction

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 à l'aide de liants hydrauliques est la plus prometteuse [29 ,30]

### II.1. Définition

➤ **La stabilisation** ou fixation chimique, est un procédé qui consiste à réduire le potentiel dangereux et/ou la lixivibilité des contaminants présents dans une matrice en faisant appel aux propriétés physico-chimiques d'un réactif Le réactif permettra de transformer les contaminants en des composés de formes plus stables (moins solubles, moins mobiles ou moins toxiques) grâce à la formation de liaisons chimiques entre les contaminants et les constituants de la matrice ou entre les contaminants et les réactifs employés.

- augmentation des capacités de sorption du polluant avec les matériaux par mélange avec différents adjuvants afin de les rendre moins mobilisables. [31]

➤ **La solidification** est un procédé qui permet de transformer des déchets liquides, pulvérulents ou pâteux, en un matériau solide massif par le développement d'un réseau de liaisons entre les différentes particules. La solidification ne modifie pas forcément le potentiel dangereux du déchet mais permet de réduire la lixivibilité des contaminants présents dans les déchets en réduisant la surface de contact et la perméabilité des déchets. [31, 32, 33, 34].

### II.2. Applicabilité

Ces techniques sont essentiellement utilisées sur les déchets de type métaux/métalloïdes (chrome, arsenic, plomb, cadmium, cuivre, zinc et mercure) ainsi que sur certains polluants radioactifs.

On les utilise, dans une moindre mesure, sur certains composés organiques non/peu biodégradables. Ces techniques peuvent être utilisées dans la zone non saturée sur des sols homogènes et relativement perméables jusqu'à une profondeur de 30 m parfois.

### II.3. Efficacité/Performances

L'efficacité de la solidification/stabilisation in situ est d'une manière moins importante que celle réalisée on site. Les concentrations dans les lixiviats après traitement peuvent être diminuées de 95 %.

### II.4. Les procédés de stabilisation/solidification (PSS)

En raison des quantités importantes d'éléments polluants contenues dans les REFIOM, l'obligation de leur stabilisation avant tout stockage en Centre d'Enfouissement Technique (CET). Les procédés de solidification-stabilisation (PSS) consistent à transformer un déchet polluant et divisé en une matrice moins polluante et mécaniquement stable et durable [35]. Il existe actuellement deux grandes catégories de PSS: les procédés à froid et les procédés à chaud [36].

➤ **Les procédés à chaud:** consistes deux sous procédés sont :

- **Les procédés à haute température (1000°C)**

Les procédés à haute température (1000°C) tel que la vitrification dont le déchet est solidifié par sa fusion en présence d'éventuels additifs, le solidifiat est constitué d'une matrice vitreuse ou cristalline [37].

- **Les procédés à basse température (110 à 250°C)**

Les procédés à basse température (110 à 250°C) ou le déchet est mélangé à un liant thermoplastique ou thermodurcissable. (L'enrobage dans un bitume) Le déchet est alors enrobé dans une matrice imperméable, ces procédés ne mettent pas en jeu des réactions chimiques [37].

➤ **Les procédés à froid:**

Les procédés à froid dont le déchet est mélangé avec un liant minéral (hydraulique ou pouzzolanique) , le déchet est à la fois stabilisé du fait des interactions chimiques avec le liant et solidifié par son intégration dans un mortier [37].

#### II.4.1. Vitrification

La vitrification actuellement la méthode la plus utilisée pour le confinement des déchets ultimes. Elle consiste à porter ces résidus à leur température de fusion, puis à les refroidir rapidement (trempe) afin de former un verre de confinement. Compte tenu de leur composition chimique ( alumino-silicatée et calcique), les REFIOM constituent un matériau propice à la vitrification . Il existe plusieurs procédés de fusion: la fusion par effet Joule, la fusion par arc électrique, la fusion par induction, la fusion par plasma thermique et la fusion par oxycombustion [36].

### II.4.2. Procédés d'enrobage à l'aide de liants organiques

#### ➤ Les bitumes :

Utilisé depuis plus de 20 ans pour enrober les déchets nucléaires

**Bitume** : mélange complexe d'hydrocarbures aliphatiques, naphthéniques et aromatiques à masses molaires élevées, obtenu pendant la distillation des pétroles bruts - matériau hydrophobe qui s'oppose à la pénétration de l'eau en son sein.

- Bon pouvoir agglomérant car il adhère à la majorité des matériaux - Viscosité du bitume très élevée à la température ambiante -matériau solide et imperméable où les polluants contenus dans les déchets sont confinés - Bonne résistance mécanique à l'écrasement et à la fissuration, bonne inertie chimique - convient pour tous les déchets .

#### ➤ Encapsulation par les matières plastiques :

Matériaux thermoplastiques : composés macromoléculaires ayant la propriété de devenir pâteux et relativement fluides lorsque l'on élève la température. Comme pour les bitumes, ils retrouvent un état solide si la température s'abaisse.

Enrobage possible et confinement de déchets granulaires

Matériaux utilisables : polyéthylène, polypropylène & polychlorure de vinyle

#### ➤ Chaulage des déchets

L'ajout de chaux à un déchet organique est une technique simple de stabilisation, particulièrement adaptée aux déchets organiques. Le résidu obtenu présente alors une siccité, une stabilité biologique et une maniabilité telles qu'une valorisation agricole peut être envisagée. Parfois, l'objectif de la stabilisation du déchet par chaulage consiste à atteindre les valeurs limites fixées par la réglementation pour l'admission en centre de stockage, à savoir, une siccité supérieure à 30 %, un pH supérieur à 6 [37].

#### ➤ Stabilisation à base de liants hydrauliques

Les procédés de stabilisation/solidification à froid sont couramment utilisés du fait de leur faible coût et de leur facilité de mise en œuvre [38]. Deux types de liants (seuls ou en mélanges) sont fréquemment utilisés :

– Les liants hydrauliques sont des solides pulvérulents ayant la particularité de prendre en masse du fait de leurs réactions en phase aqueuse. Pour la stabilisation/solidification des déchets, deux types de ciments sont utilisés : les ciments Portland et, dans une moindre mesure, les ciments alumineux.

– Les liants pouzzolaniques, quant à eux, prennent en masse par réaction en phase aqueuse en présence de chaux. Divers résidus industriels minéraux présentent de telles

## CHAPITRE II GENERALITE SUR LA STABILISATION/SOLIDIFICATION DES DECHETS

propriétés. Parmi eux, les laitiers de hauts fourneaux et les cendres volantes de centrales thermiques au charbon sont couramment utilisés comme liant ou en ajout au ciment Portland [37].

### II.5. Stabilisation a l'aide des liants hydrauliques

#### II.5.1. Généralités sur les liants hydrauliques

Les liants hydrauliques sont des poudres fines, constituées de sels minéraux anhydres réactifs, qui se transforment en présence d'eau en un matériau compact, véritable roche artificielle (AFNOR, 1994 b). L'ajout de liants hydrauliques, dans un sol ou un sédiment, va donc modifier les propriétés minérales, physiques et chimiques du matériau de base. Le matériau résultant acquerra ainsi une cohésion permanente et des performances mécaniques accrues. Plusieurs liants hydrauliques existent et sont couramment employés tels que les cendres volantes, les laitiers de haut-fourneau, les fumées de silice, les schistes calcinés, les ciments ou encore les chaux hydrauliques [39].

Le terme ciment désigne plusieurs catégories de produits, chacune étant définie par sa composition et des classes caractérisant les résistances mécaniques atteintes à des échéances données. Le liant hydraulique le plus couramment utilisé est le ciment Portland artificiel (CPA-CEMI). Il résulte du broyage du clinker, obtenu par la cuisson (à 1450°C) d'un mélange approprié de calcaire (80%) et d'argile (20%), avec environ 5% de gypse (CaSO<sub>4</sub>) pour régulariser la prise [19].

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

La composition chimique du clinker est la suivante [40] :

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

Tableau II.1 La composition chimique du clinker est la suivante [41].

## CHAPITRE II GENERALITE SUR LA STABILISATION/SOLIDIFICATION DES DECHETS

Constituants	Composition	Abréviation	Nom particulier
-Silicate tricalcique	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	(C <sub>3</sub> S)	Alite
-Silicate bicalcique	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	(C <sub>2</sub> S)	Belite
-Aluminate tricalcique	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	(C <sub>3</sub> A)	Célite
-Alumino-ferrite tétracalcique	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	(C <sub>4</sub> AF)	Felite

**Tableau II.2** Composition minéralogique moyenne d'un clinker (% massique) [39].

### II.5.2. Les constituants principaux du ciment

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

Principaux du ciment :

- **Le clinker Portland** est obtenu par cuisson à 1450°C d'un mélange contenant de la chaux CaO, de la silice (SiO<sub>2</sub>), de l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) apportés par les calcaires et argiles de roche soigneusement sélectionnés. Il entre dans la composition de tous les ciments.
- **Le laitier granulé de haut fourneau** est obtenu par refroidissement de la scorie fondue de composition convenable provenant de la fusion du minerai de fer dans un haut fourneau. Il doit présenter des propriétés hydrauliques latentes pour convenir à son emploi en cimentière, c'est à dire qu'elles se manifestent quand il subit une activation convenable [41].
- **Les pouzzolanes naturelles** sont des produits composés de silice, d'alumine et d'oxyde de fer qui présentent naturellement ou artificiellement des propriétés pouzzolaniques.
- **Les cendres volantes siliceuses ou calciques** sont des particules pulvérulentes obtenues lors du dépoussiérage électrostatique ou mécanique des gaz de chaudières alimentées au charbon pulvérisé.
- **Les schistes calcinés**
- **Les calcaires** sont obtenus par broyage fin de roches naturelles présentant une teneur en carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) supérieure à 75%.
- **Les fumées de silice** sont des particules très fines ayant une forte teneur en silice amorphe, provenant de la réduction du quartz de grande pureté par du charbon dans des fours à arc électrique.
- **Le sulfate de calcium** (gypse) permet de régulariser la prise.
- **Les constituants secondaires** : ce sont soit des constituants décrits précédemment soit des fillers, présents dans des proportions n'excédant pas 5% en masse. Ils sont obtenus

## CHAPITRE II GENERALITE SUR LA STABILISATION/SOLIDIFICATION DES DECHETS

par broyage fin de matières minérales, artificielles ou naturelles. Ils sont ajoutés afin d'améliorer les propriétés physiques du ciment : ouvrabilité, pouvoir de rétention d'eau...

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

### II.5.3. Types de ciments

Selon les constituants, autres que le gypse, sont ou non ajoutés au clinker lors des opérations de fabrication, on obtient les différents types de ciments définis par la norme. Le tableau II.3 regroupe la liste des différents types de ciment courants normalisés avec indication, pour chacun d'eux, de leur désignation propre et des pourcentages respectifs de constituants qu'ils comportent [42].

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

Tableau II.3 : Les différents types de ciment et leur composition [19].

### II.5.4. Hydratation du ciment portland

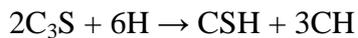
#### II.5.4.1. Hydratation des composants du ciment Portland

Lorsque le ciment entre en contact avec l'eau, une réaction exothermique instantanée se produit avec une forte libération de chaleur, cette période dite de pré-induction est de courte durée (10 – 20 minutes). Elle est suivie d'une période relative inactivée appelée période d'induction ou période dormante au cours de laquelle le dégagement de chaleur est faible, mais jamais nul. La durée de cette période peut varier entre 2 et 8 heures. La période d'induction est très importante quant à l'ouvrabilité des bétons et mortiers, car à sa fin

s'amorce la prise du ciment avec un fort dégagement de chaleur qui correspond à la période d'accélération associée au début de prise et de durcissement du ciment. Pour comprendre les changements chimiques et physiques qui se produisent au cours de l'hydratation du ciment portland, il est essentiel d'étudier séparément les réactions des silicates et des aluminates [43].

### II.5.4.2. Hydratation du silicate tricalcique C<sub>3</sub>S

L'hydratation des silicates produit des gels de silicate de calcium hydraté et l'hydroxyde de Calcium. La réaction du C<sub>3</sub>S avec de l'eau est la suivante :



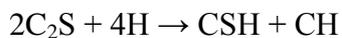
Où CSH représente : 3CaO.2SiO<sub>2</sub>. 3H<sub>2</sub>O (Silicate de calcium hydraté) et CH représente le Ca(OH)<sub>2</sub> (Portlandite).

Les hydrates ainsi obtenus au cours de l'hydratation du C<sub>3</sub>S sont :

- les silicates de calcium hydratés (CSH) qui occupent entre 60 et 70% du volume de solide d'une pâte de ciment complètement hydratée. Ils ont une structure en feuillets formés de cristaux très petits et mal cristallisés. La surface spécifique est très élevée (100 - 700 m<sup>2</sup>/g). La cohésion des feuillets de CSH est due aux forces de Van Der Waals entre leurs parties colloïdales. L'autre composant principal dans l'hydratation des silicates tricalciques est l'hydroxyde de calcium CH (ou Portlandite) qui occupe entre 20 à 25% du volume des solides de la pâte de ciment complètement hydratée. La portlandite a une morphologie hexagonale prismatique. Elle participe peu au développement de la résistance. En fait, la présence de la portlandite peut être un risque, parce qu'elle est fortement soluble et susceptible à l'attaque d'acide et de sulfate.

### II.5.4.3. Hydratation du silicate bi calcique C<sub>2</sub>S

Une fois hydraté, C<sub>2</sub>S donne aussi des CSH. La réaction est donnée par :



Les études calorimétriques ont montré des résultats semblables à ceux de l'hydratation de C<sub>3</sub>S mais avec moins d'évolution de la chaleur. Selon des calculs de stœchiométries, l'hydratation de C<sub>3</sub>S produirait 61% de gel de CSH et 39% de CH alors que l'hydratation de C<sub>2</sub>S produirait 82% de gel de CSH et seulement 18% de CH, donc une quantité plus élevée de C<sub>2</sub>S dans le ciment aurait comme conséquence plus de résistance. Pour la résistance au jeune âge, cependant, plus de C<sub>3</sub>S est nécessaire, parce que sa vitesse de réaction est plus élevée.

### II.5.4.4. Hydratation de l'aluminate tricalcique C<sub>3</sub>A

L'hydratation des aluminates est considérablement influencée par la présence du gypse (CaSO<sub>4</sub>.2 H<sub>2</sub>O). En l'absence du gypse, la réaction de C<sub>3</sub>A avec de l'eau est très violente et mène au raidissement immédiat de la pâte, connu sous le nom de prise rapide. En présence du gypse, les C<sub>3</sub>A réagissent d'abord pour former le trisulfoaluminate hydraté (Ettringite) qui se cristallise en aiguilles à base hexagonale.

La réaction est donnée par :



Le gypse ajouté au clinker (3 à 5% en poids) n'est pas en teneur suffisante pour transformer tous les aluminates en éttringite. Il apparaît donc secondairement un monosulfoaluminate qui se cristallise en plaquettes hexagonales. La réaction est donnée par :



Les aluminates hydratés ainsi obtenus occupent 15 à 20% du volume de la pâte de ciment complètement hydratée.

### II.5.4.5. Hydratation de l'aluminoferrite tétracalcique C<sub>4</sub>AF

Le C<sub>4</sub>AF réagit avec le gypse avec un mode semblable que celui de C<sub>3</sub>A, mais dans ce cas, la réaction est beaucoup plus lente. Dans la première étape de la réaction, le C<sub>4</sub>AF produit une forme élevée de sulfoaluminate de calcium qui réagit avec l'excès de C<sub>4</sub>AF pour donner une basse forme de sulfoaluminate. Ces sulfoaluminates occupent environ 15-20% du volume de solides dans la pâte. La réaction du C<sub>4</sub>AF dégage peu de chaleur et participe peu au développement de la résistance.

L'hydratation des aluminates est de grande importance pratique parce qu'ils affectent les propriétés de prise du ciment.

### II.5.5. Réactivité du ciment

L'incorporation de déchets lors du gâchage du ciment entraîne d'importantes perturbations. Les multiples combinaisons physiques et chimiques qui peuvent s'établir entre les constituants de la pâte de ciment, les espèces minérales constituant le déchet ainsi que les polluants inorganiques ont une influence sur les mécanismes et/ou la cinétique de l'hydratation, ainsi que sur les propriétés finales du matériau durci [44]. Les effets induits par les polluants inorganiques dépendront à la fois de leur nature, de leur forme chimique

(spéciation) et de leur teneur [45]. La compréhension de ces mécanismes est donc nécessaire dans l'étude comportementale de notre matériau.

### II.5.6. Comportement des métaux lourds dans les matrices cimentaires

Les principales interactions entre les métaux lourds et une matrice cimentaire sont décrites ci-après. Ces informations sont résumées dans le Tableau 1.

➤ **Arsenic** : Ses états d'oxydation sont +3 (arsénite), +5 (arséniate) et -3. Il peut former des complexes de calcium-arsénite ( $\text{Ca-AsO}_3$ ) ce qui limite sa mobilité et augmente la prise du ciment [46]. En présence d'ions  $\text{As}^{5+}$ , l'hydratation est retardée à cause de la formation de  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ , très peu soluble, sur les particules de clinker [47]. L'arsenic est donc immobilisé efficacement quand il est oxydé sous la forme +5 [48]. Des arsénates de fer (III) peuvent aussi se former. L'arséniate peut se substituer partiellement au sulfate dans l'ettringite [49]. Les ions  $\text{As}^{3+}$  peuvent être adsorbés de manière significative par les C-S-H ; cette capacité d'adsorption diminue quand le ratio Ca/Si augmente [50].

➤ **Cadmium** : Son degré d'oxydation est +2 et il peut se substituer au calcium dans les hydrates. Au cours de l'hydratation, il peut se retrouver sous forme d'hydroxyde ( $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ) qui a une très faible solubilité en milieu alcalin [51] ou sous la forme  $\text{CaCd}(\text{OH})_4$  [52].  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  peut servir de centre de nucléation pour les C-S-H. De manière générale, les ciments et les agents pouzzolaniques sont efficaces pour stabiliser le cadmium [53] mais pas le laitier [54]. La présence de cadmium augmente la formation d'ettringite [55].

➤ **Chrome** : On le trouve sous les formes +3 et +6, la forme +6 étant la plus toxique pour l'environnement. Son rôle sur la prise du ciment est encore mal cerné. Le chrome peut se substituer à l'aluminium, au calcium ou à la silice dans les hydrates ; dans les C-S-H,  $\text{CrO}_4^{2-}$  il peut se substituer à  $\text{SiO}_4^{4-}$  [56]. Au cours de l'hydratation, le  $\text{Cr}^{3+}$  est oxydé en  $\text{Cr}^{6+}$  [57]. Pour stabiliser le chrome avec du ciment Portland, il faut donc utiliser des agents réducteurs pour favoriser la forme +3, la forme +6 n'étant pas stabilisée avec du ciment Portland [58]. La présence de chrome augmente la formation d'ettringite [55].

➤ **Cuivre** : Le cuivre a un effet retardateur sur l'hydratation. Les formes  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  et  $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sont produites pendant l'hydratation [59].

➤ **Mercure** : On peut le retrouver sous sa forme  $\text{HgO}$ . Il a été observé que sa présence est souvent accompagnée de carbonates (de calcium et autres), qui se forment avec le

## CHAPITRE II GENERALITE SUR LA STABILISATION/SOLIDIFICATION DES DECHETS

---

dioxyde de carbone atmosphérique, ce qui peut affecter la structure cimentaire [60]. Le mercure est efficacement immobilisé par un ciment enrichi en sulfate.

➤ **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 [61]. 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)<sub>2</sub>. Il peut également être présent sous la forme de l'ion complexe Pb(OH)<sup>3-</sup>, qui forme des sels plus solubles que PbO ou Pb(OH)<sub>2</sub>. Dans des environnements très basiques, il peut se former des ions complexes pouvant contenir jusqu'à six atomes de Pb (par exemple [Pb<sub>6</sub>O(OH)<sub>6</sub>]<sup>4+</sup>) [62].

**CHAPITRE III :**  
**GENERALITE SUR LES**  
**GEOPOLYMERES**

## CHAPITRE III

### GENERALITES SUR LES GEOPOLYMERS

#### Introduction

Le premier à avoir mené des études sur les géopolymères est le chimiste français Joseph Davidovits<sup>18</sup> en 1979. Le nom de géopolymère provient de l'analogie faite par Davidovits entre ce matériau inorganique et les polymères organiques. Davidovits les présente comme étant résistants au feu, à la chaleur, aux acides et à la compression. Les premiers géopolymères ont été synthétisés par réaction hydrothermale d'aluminosilicate avec une solution concentrée de silicates alcalins décrite comme une solution alcaline activatrice; cette solution est composée de cations alcalins et d'anions silicate. [77]

Les argiles kaolinique constituent une matière première très performante pour la synthèse des géopolymères.

#### III.1 Notions générales sur les argiles

##### III.1.1 Définition et origine

Le terme argile trouve son origine dans le mot grec argilos dérivé de argos qui signifie blanc, puis sa traduction en latin : argilla. Cette nomination par les anciens est semble-t-il due à la couleur du matériau utilisé en céramique [64].

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses [65] riche en feldspath [66], par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique [65].

La première définition des argiles est granulométrique, c.-à-d. les argiles correspondent à la fraction inférieure à  $2\mu m$  d'un sol ou d'une formation géologique, et minéralogiquement, c.-à-d. les argiles correspondent à des minéraux aluminosilicates le plus souvent de la famille des phyllosilicates [67] dont les feuillets sont constitués de couches d'octaèdres  $Al(OH)_6$  et de couches de tétraèdres  $SiO_4$  reliées par les atomes (O) et (OH) mis en commun. La distance inter-réticulaire (d) sépare deux feuillets successifs. Les substitutions d'atomes sont fréquentes dans les feuillets [68].

##### III.1.2 Origines géologiques

###### III.1.2.1 L'héritage :

Le minéral argileux est directement issu de la roche mère sans modification de ses caractéristiques cristallographiques. C'est un minéral argileux primaire (micas et illite de plusieurs dizaines de microns ; chlorite trioctaédrique...) [69].

### **III.1.2.2 La transformation :**

Les conditions de surface entraînent une modification des caractéristiques cristallographiques du minéral argileux, néanmoins sa structure de base originelle reste conservée [69].

### **III.1.2.3 La néoformation :**

Les conditions de surface entraînent la dissolution des minéraux primaires contenus dans la roche mère (argileux et/ou non argileux). Les cations et anions issus de cette dissolution passent dans la solution du sol. Si les conditions de nucléation et de croissance d'un minéral argileux sont réunies, un nouveau minéral argileux est formé dans le sol. Le minéral argileux est dans ce cas un minéral argileux secondaire néoformé (kaolinite des sols latéritiques, smectite des vertisols en bas de toposéquence) [70].

### **III.1.3 Types des argiles**

En géologie on distingue les argiles sédimentaires et les argiles résiduelles [71].

#### **III.1.3.1 Argiles sédimentaires**

Proviennent des boues qui se sont déposées dans des bassins marins, ou plus rarement lacustres. Elles peuvent être associées à des gypses, du sel, du calcaire, etc.... L'argile issue de la sédimentation après avoir été transportée loin de son lieu d'origine est dite secondaire. Elle est plus fine et renferme souvent des minéraux (fer, manganèse...) ou autre matière organique qui en change la couleur.

#### **III.1.3.2 Argiles résiduelles**

Formées sans déplacement par la décomposition de certaines roches et en particulier par leur dissolution sous l'effet d'eau chargée de gaz carbonique.

#### **III.1.4 Structure des minéraux argileux**

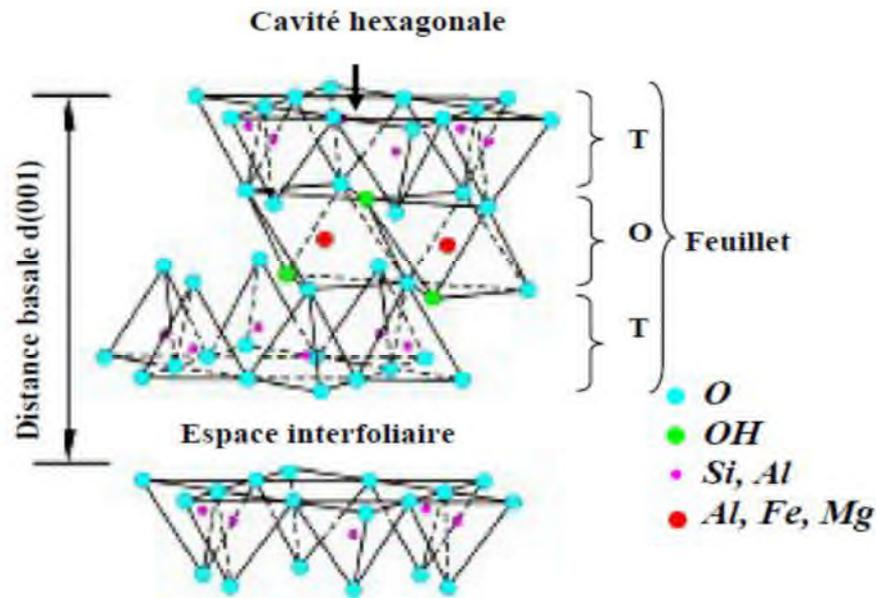
Les minéraux argileux sont des silicates hydratés (il s'agit généralement de silicates d'aluminium mais parfois de silicates de magnésium) dont la structure feuilletée permet de les ranger dans la famille de phyllosilicate [72].

Les phyllosilicates sont pour les plupart des aluminosilicates (oxydes de silicium et d'aluminium). Comme le sont également les zéolites et sont classés en fonction de leur structure microscopique obtenue par diffraction de rayon X [66].

La figure 1 explicite la terminologie utilisée pour définir la structure des argiles. On distingue quatre niveaux d'organisation :

- Les plans : sont constitués par les atomes.
- Les couches : association de deux plans d'atomes d'oxygène et/ou d'hydroxyle formant des couches de tétraèdre ou des couches d'octaèdre.

- Les feuillets correspondent à des combinaisons de couches.
- L'espace interfoliaire : c'est le vide séparant deux feuillets de même structure, il peut être occupé par des cations (éventuellement hydratés).
- Le cristal : résulte de l'empilement de plusieurs couches [65]:



**Figure III.1:** Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une argile (cas d'une smectite).

#### III.1.4.1. La couche du tétraèdre de silice

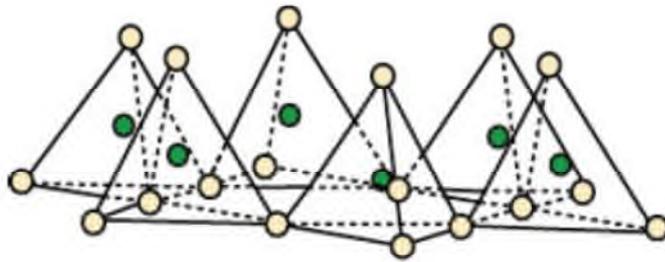
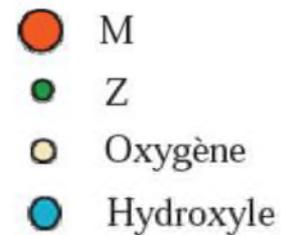
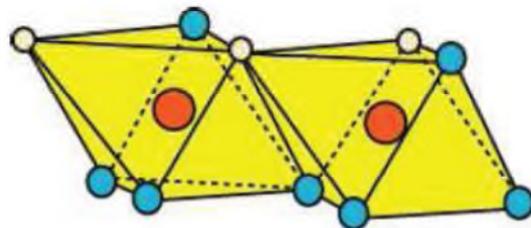
Dans l'élément tétraédrique, l'ion central est la silice ( $S^{+4}$ ) qui est entouré par 4 ions d'oxygène ( $O^{-2}$ ) (figure III.2). Les tétraèdres sont liés ensemble par leurs bases en partageant un ion d'oxygène entre deux tétraèdres pour former une couche tétraédrique. La formule générale de cet ensemble est  $n[(Si^2O^5)^{-2}]$  [71].

#### III.1.4.2. La couche d'octaèdre d'aluminium ou éventuellement de magnésium :

Dans l'élément octaédrique, l'ion central est soit un ion d'aluminium ( $Al^{+3}$ ), soit un ion de magnésium ( $Mg^{+3}$ ). Ces derniers sont entourés par six ions d'hydroxyde ( $OH^{-}$ ) (figure III.2).

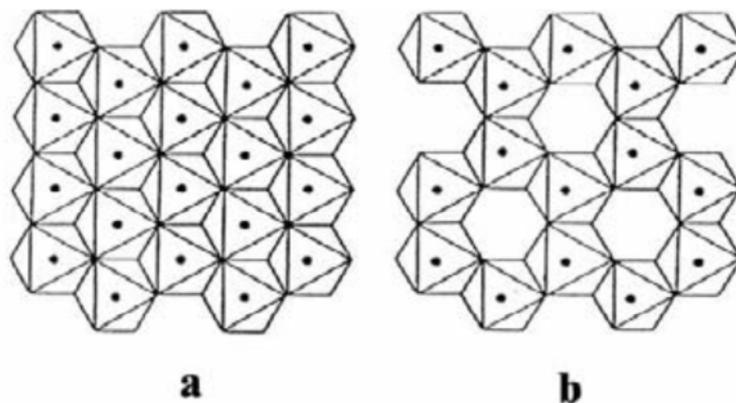
Les unités octaédriques sont liées ensemble de telle sorte que chaque groupement fonctionnel ( $OH^{-}$ ) est partagé entre 3 unités octaédriques.

La formule générale de ce groupement est  $n[Al^2(OH)^6]$  ou  $n[Mg^3(OH)^6]$  [75].

**Couche tétraédrique****Couche octaédrique**

**Figure III.2.** Représentation des tétraèdres et des octaèdres [73].

Les vides octaédriques peuvent eux aussi recevoir des ions tel que  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  et  $Fe^{2+}$ . Quant tous ces derniers sites sont occupés par des ion divalent ( $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ) on dit que le minéral est dioctaédrique. Par contre si 2/3 de ces sites sont occupés par des ions trivalents on dit du minéral qu'il est trioctaédrique (figure III.3) [65].



**Figure III.3.** Représentation polyhédrale d'un feuillet trioctaédrique(a) et dioctaédrique (b) [74].

### III.1.5. Classification des minéraux argileux

La classification est basée sur des notions structurales : le nombre de couches octaédriques et tétraédriques [67].

Il existe différentes classifications des argiles, la plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet, on distingue ainsi 3 groupes [75] :

### III.1.5.1. Les argiles phylliteuses ou phyllosilicates

- a- Minéraux à 7 Å : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique il est qualifié de T:Oou 1:1, son épaisseur est d'environ 7Å. Par exemple la Kaolinite et Halloysite.
- b- Minéraux à 10 Å : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique, il est qualifié de T:O:T ou de type 2 :1, son épaisseur est d'environ 10Å. Par exemple la Montmorillonite, Illite et le Pyrophyllite.
- c- Minéraux à 14 Å : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaire. Par exemple le Chlorite.

### III.1.5.2. Les minéraux interstatifiés

L'épaisseur du feuillet est variable, ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argile. Trois types d'inter stratification peuvent exister :

- a- Structure ordonnée ou régulière : deux types d'argiles A et B se suivent selon une loi simple : AB. AB. AB....par exemple la Réctorite( Pyrophyte, Vermiculite) et la Coroniste

(Chlorite, Chlorite gonflante).

- b- Structure irrégulière : ne suit aucun ordre régulier complètement désordonnée comme la Bravaisite (Illite, Montmorillonite) et l'Hyrobiote (vermiculite, Biolite).
- c- Structure à couche ségrégé : la structure de ces minéreau est très complexe, plusieurs paquets de phyllosilicates alternants.

### III.1.5.3. Les minéraux fibreux

Les argiles fibreuses regroupent les Sépiolites et les Pallagorskites dont la structure est en ruban ou mono dimensionnelle différent phyllosilicates dont le réseau est bidimensionnel.

Groupe de minéraux argileux	Espèce minérale	Structure T – couche de tétraèdres O – couche octaèdre
Kaolinites	Kaolinite, Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T- O T- O
Smectites	Montmorillonite Saponite, Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite, Vermiculite Muscovite Biotite	H <sub>2</sub> O Cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O
Sépiolites Palygorskites	Sépiolite, (écume de mer) Attapulgit	Minéraux en lattes T-O-T T-O-T T-O-T

**Tableau III.1.** Classification des principaux groupes de minéraux argileux.

### III.1.6. L'argile kaolinitique

Argile blanche de plasticité, variable. Le kaolin est généralement friable et réfractaire. Il entre dans la composition des pâtes céramique et de la porcelaine dure. Son principal composant est la kaolinite. Le kaolin est un minéral, composé de silicates d'aluminium hydraté  $Al_2Si_2(OH)_4$ . Il conserve sa couleur à la cuisson, et tient son nom d'une colline en chine du nom de Kao-Ling qui veut dire « colline élevée ». Il est présent sur tous les continents en abondance. Cependant il reste plus rare que l'argile rouge. La classification des kaolins est soumise à de nombreuses discussions. En fonction de leur genèse, on distingue deux origines du kaolin : primaire et secondaire [76].

#### III.1.6.1. Humidité du kaolin

Dans le kaolin, l'eau existe sous deux formes différentes :

**a- Eau d'absorption (eau hygroscopique) :** C'est l'eau qui est retenue physiquement par adhérence aux particules argileuses. Elle ne rentre pas dans la formule du kaolin. Durant

le chauffage, elle s'évapore sans aucune modification de sa forme cristalline. L'argile desséchée reprendra de l'eau très facilement. Cette teneur en eau est appelée « humidité de l'argile » [66].

**b- Eau de constitution** C'est l'eau indiquée dans la formule du kaolin. Quand on chauffe l'argile au dessus de 400°C, le réseau cristallin sera modifié et l'argile deviendra amorphe [66].

### III.1.6.2. Influence de la température sur la structure du kaolin

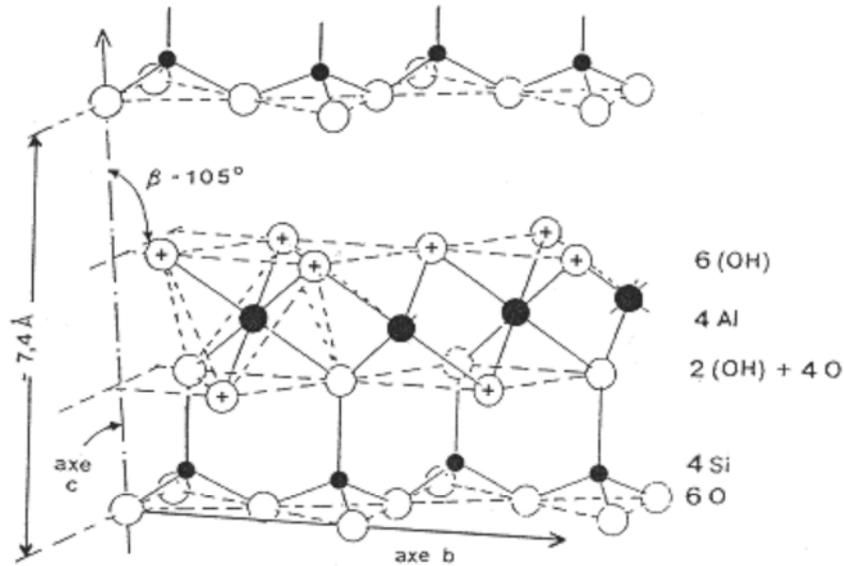
Vers 110°C, il y a l'évaporation de l'eau hygroscopique, quand on chauffe une argile kaolinique, ce qui provoque un resserrement des particules, et cause un retrait dit retrait de séchage. Ensuite l'argile se dilate régulièrement jusqu'à une température comprise entre 450 et 600°C, correspondant au départ de l'eau de constitution. Un départ brusque de l'eau engendre un retrait rapide avec une réaction endothermique [71].

### III.1.6.3. Structure minéralogique de la kaolinite

Les kaolinites (éléments purs du kaolin) sont des minéraux argileux (silicates lamellaires micro cristallisés) constitués par l'empilement de feuillets identiques de type 1:1, de formule structurale :  $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  (figure III.4). Chaque feuillet de kaolinite est constitué d'une couche de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  reliés dans un même plan par trois de leurs sommets, associée à une couche octaédrique, deux sites octaédriques sur trois étant occupés par des atomes d'aluminium : la kaolinite est un phyllosilicate dioctaédrique. La kaolinite est un minéral à 7Å formé de l'empilement d'une couche de cations tétraédriques et d'une couche de cations octaédriques.

On peut considérer le feuillet comme un empilement de 5 plans atomiques :

- un plan non compact d'atomes d'oxygène communément appelé plan hexagonal ; il constitue la base des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ ,
- un plan d'atomes silicium,
- un plan compact d'atomes d'oxygène et d'hydroxyles (hydroxyles internes) : ce plan est commun à la couche tétraédrique et à la couche octaédrique,
- un plan d'atomes d'aluminium,
- un plan compact d'hydroxyles (hydroxyles externes).



**Figure III.4.** Structure de la kaolinite  $\text{Si}^2\text{Al}^2\text{O}^5(\text{OH})_4$ .

**III.1.6.4. Propriétés cristallines**

Le tableau III.2 rassemble les propriétés cristallines et les variétés cristallographiques de la famille de kaolins

variété cristallographiques des kaolins	a (Å°)	b (Å°)	c (Å°)	α(°)	B(°)	γ(°)
Kaolinite Triclinique	5.16	8.94	7.38	91° 8	104°5	90°
Dickite Moniclinique	5.15	8.96	14.45	96 °		
Nacrite moniclinique	5.15	8.96	43	90° 20		

**Tableau III.2.** Propriétés cristallines et variétés cristallographiques des kaolins [65].

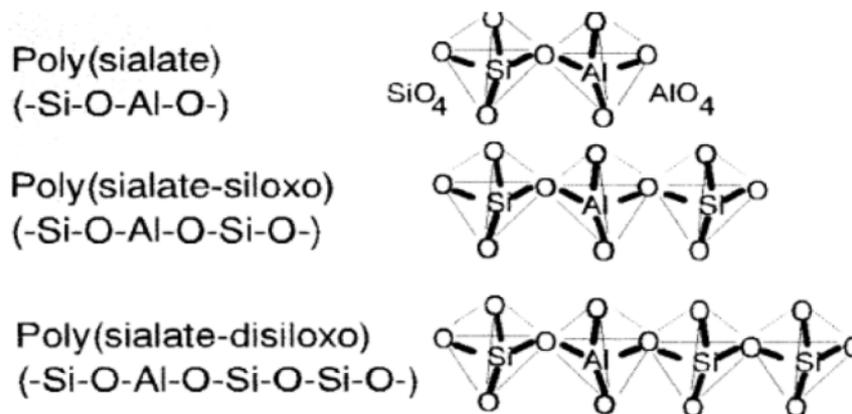
## III.2. Notions générales sur les géopolymères

### III.2.1. Définition de géopolymères

Les géopolymères font partie de la famille des aluminosilicates désignés sous le terme polysialates, qui est une abréviation de poly (silico-oxo-aluminate) association de type (-Si-O-Al-O-)n (avec n le degré de polymérisation). Ces matériaux peuvent être assimilés à des polymères inorganiques et résultent d'une synthèse en présence d'une solution alcaline et d'oxydes d'aluminium et de silicium à une température inférieure à 100 °C. [78]

Les géopolymères ont la formule générale  $M^+n \{(\text{SiO}_2)_z, \text{AlO}_2\}_n, w \text{H}_2\text{O}$  où z est le rapport molaire Si/Al,  $M^+$  le cation monovalent, n le degré de polymérisation et w la quantité d'eau. Les géopolymères se différencient par le rapport molaire Si/Al. Ce rapport est à l'origine de leur nomenclature. La Figure (III.5) présente quelques exemples de composés de la famille des géopolymères :

- Si/ Al = 1 nommé le Poly Sialate (PS)
- Si/ Al = 2 nommé le Poly Sialate Siloxo (PSS)
- Si/ Al = 3 nommé le Poly Sialate Di Siloxo (PSDS)
- Si/ Al = 21 nommé GPS (géopolymère avec une haute teneur en silicate) caractérisé par sa faible quantité d'aluminium



**Figure III.5.** Nomenclature des géopolymères en fonction du rapport Si/Al

### III.2.2. Synthèse des géopolymères

Pour la synthèse des géopolymères, l'on utilise essentiellement deux types de matière première : les matériaux aluminosilicates et les solutions alcalines [77] (activation alcaline d'un solide inorganique aluminosilicate) [79].

### III.2.2.1. Matières premières aluminosilicates

Ce sont des matériaux issus de la nature ou des sous-produits de l'industrie. Ils sont constitués majoritairement de silice ( $\text{SiO}_2$ ) et d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) d'où leur nom d'aluminosilicate. Des études récentes ont montré que certains matériaux riches en alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et en oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; silice ( $\text{SiO}_2$ ) et oxyde de fer (III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) peuvent aussi être utilisés comme précurseurs pour la géopolymérisation. Ces matériaux sont généralement ceux utilisés comme ajouts lors de la fabrication du ciment Portland, parmi eux on peut citer [79].

#### a- Métakaolin

Les métakaolins, obtenus après conversion du kaolin vers  $580^\circ\text{C}$ , présentent une structure cristalline différente de celui-ci. La métakaolinite est la phase la plus réactive de la série des transformations thermiques de la kaolinite. Certains auteurs se sont attachés à décrire la structure cristallographique et chimique de la métakaolinite et d'autres ont proposé des modèles de structure étant suggéré une structure (figure III.7) à partir de leur observation en diffraction des rayons

X : ils démontrent la subsistance d'un certain ordre structural dans la métakaolinite.

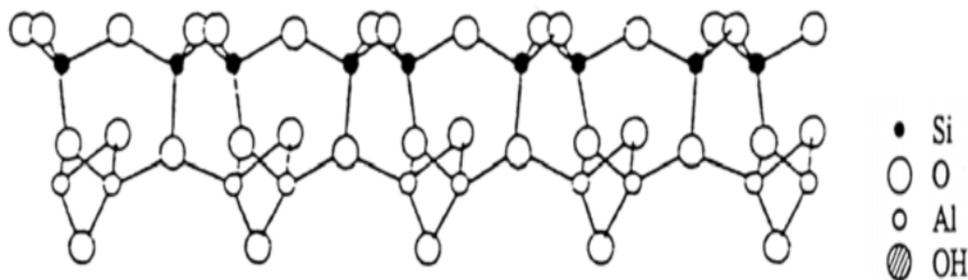


Figure III.6. Structure de Brindley et Nakahira.

#### b- Le laitier granulé de haut fourneau

C'est un sous-produit de l'industrie métallurgique ayant des propriétés hydrauliques. Il est obtenu par refroidissement rapide (trempe) de certaines scories fondues provenant de la fusion du minerai de fer dans le haut fourneau. Il est composé principalement de silicates, aluminosilicates et de silicate de calcium. Il existe différents types de scories, et laitier granulé de haut fourneau) dont la production dépend de la méthode utilisée. Le laitier granulé de haut fourneau est généralement utilisé pour produire du ciment géopolymère [77].

#### c- Scorie volcanique

Elles sont obtenues lors des éruptions volcaniques et sont composées majoritairement de silice ( $\text{SiO}_2$ ), d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), et d'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Des études récentes ont mis en évidence leurs propriétés physicochimiques et étudiées leurs effets comme ajouts dans le

ciment portland. Ce matériau bien qu'étant un aluminosilicate reste très peu utilisé pour l'élaboration du ciment géopolymère, malgré son abondance et son accessibilité.[79]

#### d- Cendres Volantes

Ce sont des sous-produits issus des centrales thermiques fonctionnant au charbon fossile. Selon l'American Society for Testing and Materials, les cendres volantes sont composées de plus de 70% de  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  avec un faible taux d'oxyde de calcium on parle de classe F, tandis que ceux contenant entre 50 et 70% de  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  avec un taux élevé d'oxyde de calcium (>12%) sont de classes C. les cendres volantes ont une surface spécifique élevée (170 à 1000 m<sup>2</sup>/kg) avec 50% des particules ayant un diamètre inférieure à 75µm. Fernandez-Jiménez et Al ont caractérisé et étudié la réactivité des cendres volantes en présence d'une solution alcaline pour la production du ciment. Ainsi à cause de leurs disponibilités et de leurs grandes réactivités, les cendres volantes ont été adoptées par la majorité des chercheurs comme matériau aluminosilicate pour la synthèse des géopolymères [79]

### III.2.2. Solutions Activatrices

La synthèse des géopolymères passe par une étape d'activation d'une poudre d'aluminosilicate par une solution. Ainsi le choix de la solution activatrice est très important car les propriétés du produit obtenu en dépendent fortement. Glukhovsky a classifié les solutions pouvant être utilisé pour activer les matériaux silico-alumineux en six groupes :

- Alcalis, MOH
- Sels d'acides faibles,  $\text{M}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{M}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{M}_3\text{PO}_4$ , MF
- Aluminosilicates,  $\text{M}_2\text{O}$ .  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  $(2-6)\text{SiO}_2$
- Sels d'acides fort,  $\text{M}_2\text{SO}_4$

M est un cation alcalin généralement  $\text{K}^+$  ou  $\text{Na}^+$  [79].

Les solutions alcalines (solution activatrice) utilisées pour la synthèse des géopolymères, sont des mélanges d'hydroxydes alcalins (NaOH ou KOH) avec le silicate de sodium ou de potassium ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ). Des travaux ont montré que la réaction de géopolymérisation est plus rapide lorsque la solution alcaline contient le silicate de sodium ou de potassium comparée à celle ne contenant que l'hydroxyde alcalin. De même l'utilisation d'une solution d'hydroxyde de sodium par rapport à celle d'hydroxyde de potassium favorise la géopolymérisation et améliore la résistance à la compression des géopolymères [78].

### III.2.3. Mécanisme de géopolymrisation

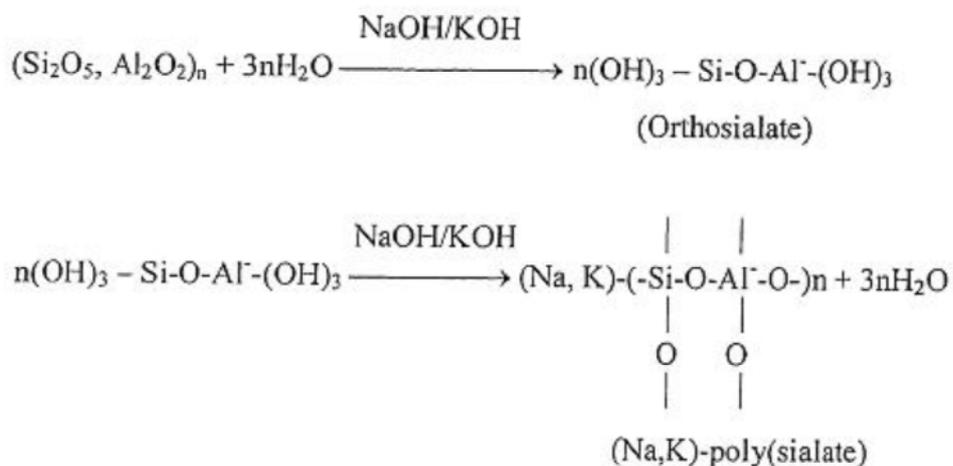
La méthode utilisée pour la synthèse des géopolymères est le procédé sol-gel qui permet de former par polymérisation aux températures proches de l'ambiante un réseau d'oxyde. Elle est une méthode de synthèse des matériaux à partir de précurseurs moléculaires en solution aqueuse. Le principe de ce procédé repose sur la condensation et l'hydroxylation de précurseurs moléculaires. L'idée de base consiste à gélifier une solution, l'on obtient ainsi des espèces de plus en plus condensées qui forment un gel ; ce gel qui peut être rigide (gel de silice) ou élastique, crée progressivement un réseau tridimensionnel d'oxyde par un traitement thermique. Cette technique a été largement utilisée, d'abord pour fabriquer des combustibles nucléaires dans les années 60 puis pour élaborer des catalyseurs, des verres ordinaires, des céramiques, des dépôts en couche mince, des fibres, etc.

Cette méthode de synthèse a été utilisée pour les avantages qu'elle a pu offrir par rapport à la méthode traditionnelle, car elle permet d'obtenir des matériaux à de plus basses températures. La viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes des plus variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs, matériaux obtenus avec une grande pureté et une meilleure homogénéité.

Ce procédé, connu pour la synthèse des gels de silice et des verres comprend les étapes suivantes :

- l'hydrolyse et la condensation des espèces silicatées ;
- le vieillissement du gel ;
- le traitement post-gélation.

Le processus de formation des géopolymères proposé respectivement par Davidovits puis Xu et van Deventer peut être résumé selon les réactions suivantes [77]:

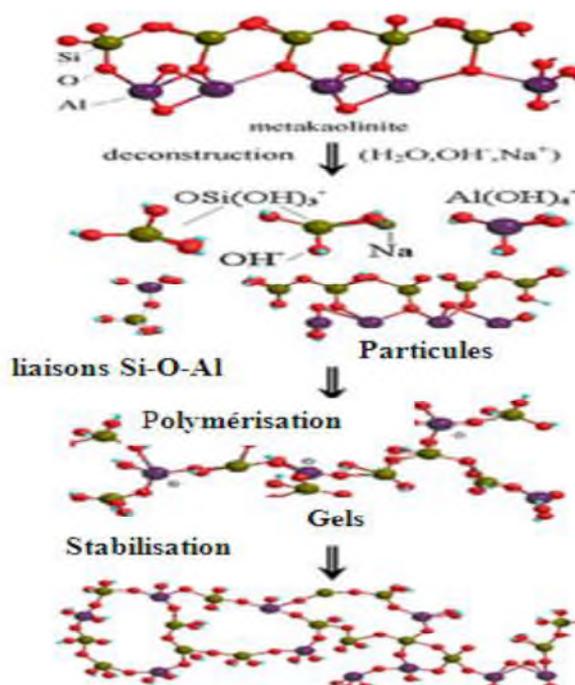




leur tour avec l'ion aluminate pour former un réseau 3D rigide de poly(sialate-siloxo) ou poly(sialatedisiloxo).

### III.2.3.3. La polymérisation /polycondensation des monomères en structure polymérique.

Lors de la réaction de polycondensation, les oligomères formés se condensent pour donner un réseau tridimensionnelle (3D) de poly (sialate-siloxo) et poly(sialate-disiloxo). Lorsque la concentration en précurseur devient supérieure à la concentration de saturation, la polymérisation des  $Al^{3+}$  et  $Si^{4+}$  est immédiate.



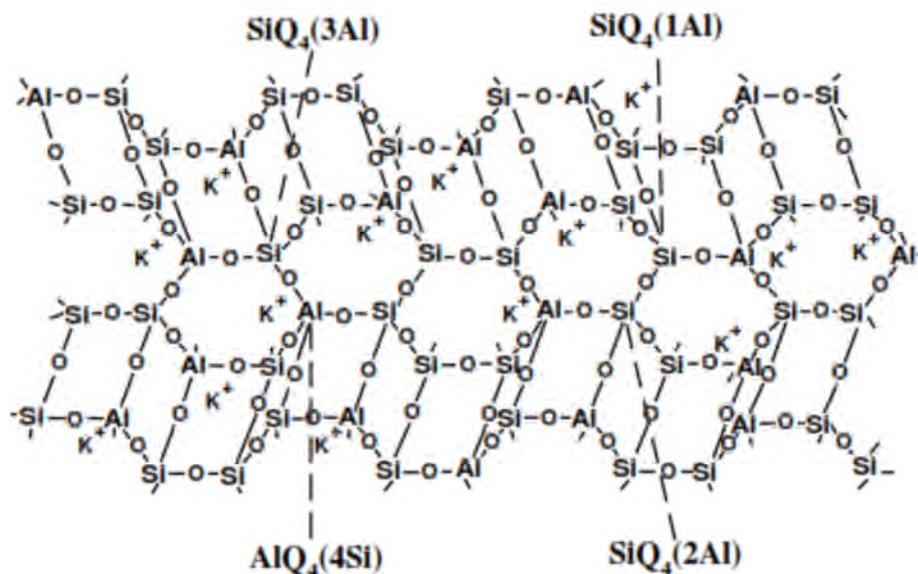
**Figure III.7.** Les étapes essentielles de géopolymérisation [85].

### III.2.4. Structure chimique des géopolymères

La structure des géopolymères est généralement décrite comme amorphe aux rayons X. La plupart des études menées sur les poudres de géopolymères aux rayons X font apparaître un halo diffus à  $3,05 - 3,30 \text{ \AA}$  ( $27-29^\circ 2\theta_{max}$ , Cu  $K\alpha$ ) (figure III.7). Néanmoins plusieurs auteurs ont noté la formation de phases dites semi cristallines ou poly cristallines en diverses occasions, notamment lorsqu'aucune source de silice n'est dissoute dans la solution alcaline. Davidovits a aussi comparé les valeurs de  $2\theta_{max}$  de géopolymères avec les valeurs de  $2\theta_{max}$  des pics de diffraction de cristaux naturels, et synthétiques d'aluminosilicate; cette comparaison montre que les géopolymères sont les équivalents amorphes des principaux cristaux d'aluminosilicate. Cependant, toute discussion sur la structure moléculaire basée sur

la diffraction des rayons X est sans fin, car les matériaux amorphes sont très peu résolus par cette méthode.

Selon Davidovits, la structure macromoléculaire des géopolymères ressemble à la zéolithe correspondant à sa formule chimique. Cette affirmation est fondée sur les similitudes entre les mécanismes et les cinétiques observées lors des synthèses hydrothermales de zéolithes et de géopolymères à base de kaolin. Barbosa et Mackenzie<sup>7,8</sup> ont réalisé des analyses thermiques sur des géopolymères synthétisés à partir de métakaolin, une perte d'eau est observée autour de 200°C. Cette perte d'eau conduit à un léger retrait. La structure reste ensuite stable de 250°C à 800°C. Au delà un retrait irréversible se produit lorsque le gel cristallise. Suite à une étude basée sur la RMN-MAS du <sup>29</sup>Si, Barbosa et Mackenzie proposèrent un nouveau modèle (figure III.8) pour la structure moléculaire des gels de géopolymères ; dans ce modèle, le gel est saturé en Al (tous les atomes de silicium sont Q<sub>4</sub>(3Al)) ; les tétraèdres de Si et Al se croisent aléatoirement offrant une structure plus désordonnée faisant intervenir des cavités, où se trouvent les cations alcalins hydratés.[77]



**Figure III.8.** Structure proposée pour le géopolymère K-Poly (sialate-siloxo).

### III.2.5. Propriétés des géopolymères

La synthèse des géopolymères à partir de diverses sources de matières premières aluminosilicates offre la possibilité d'obtenir des matériaux possédant des propriétés physiques et/ou chimiques variables.

En effet la réaction de géopolymérisation a lieu à une température inférieure à 100 °C. En fonction des conditions de synthèse, les produits obtenus peuvent acquérir 70% de leurs propriétés mécaniques finales durant les quatre premières heures

Les tests faits par Davidovits et Walla and Rangan ont montré que des ciments géopolymères possèdent de très grandes résistances mécaniques et se solidifient rapidement à la température ambiante ou peu élevée. Une résistance à la compression de l'ordre de 20 MPa peut être obtenue après 4 heures de séchage à 20 °C et de l'ordre de 70 à 100 MPa après 28 jours [80].

### III.2.6. Utilisations des matériaux géopolymères

Le rapport atomique Si/Al dans la structure du poly (sialate) détermine les propriétés et le domaine d'utilisation des matériaux géopolymères (Tableau III.3). Cette nouvelle génération de matériaux, qu'ils soient utilisés tels quels ou renforcés avec des charges trouvent déjà des applications dans certains domaines de l'industrie. Ces applications se trouvent dans l'industrie automobile, aérospatiale, fonderies non ferreuses, métallurgie, génie civil, industries du plastique, gestion des déchets ultimes, art et décoration, restauration des bâtiments, médecine (biomatériaux de comblements osseux) [82].

Classification	Structures des monomères	Utilisations
Poly (sialate) PS Si/Al=1	Mn-(-Si-O-Al-O-)n	Brique, céramique, protection anti-feu, isolation thermique, médecine.
Poly (sialate-siloxo) PSS Si/Al=2	Mn-(-Si-O-Al-O-Si-O-)n	Ciment et béton à teneur faible en CO <sub>2</sub> , encapsulation des déchets toxiques et radioactifs, résistance au feu.
Poly (sialate-disiloxo) PSDS Si/Al=3	Mn-(-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-)n	Protection anti-feu (composite en fibre de verre), composite (résistance à la chaleur de 200 à 1000 °C), équipement de fonderie.

**Tableau III.3.** Classification des structures poly (sialates) et leurs utilisations.

**CHAPITRE IV : MATERIAUX  
ET PROTOCOLES  
EXPERIMENTAUX**

## CHAPITRE IV

### MATERIAU ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

#### Introduction

Notre travail vise à étudier le comportement des métaux lourds contenus dans une matrice cimentaire renforcée parfois par un géopolymère synthétisé dans des conditions de contact solide/liquide.

Dans ce chapitre nous présentons les tests expérimentaux nécessaires pour identifier les paramètres physico-chimiques contrôlant le relargage des polluants à l'aide d'un ensemble des tests comportant des tests de lixiviation.

#### IV.1. Les matériaux

##### IV.1.1. Le kaolin KT2

Le kaolin utilisé dans la synthèse du géopolymère pour la mise en œuvre de la S/S est un kaolin semi traité provient du gisement d'El Milia wilaya de Jijel. On obtient le kaolin KT2 par concentration gravimétrique des roches obtenues après abattage. Ce dernier a les composantes chimiques suivantes selon SOALKA :

Composé chimique	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	PaF
% en poids	49.30	33.0	2.25- 2.50	0.24	0.08	0.40	2.75- 3.10	0.09	10.5

**Tableau IV.1.** Résultats d'analyse chimique du kaolin KT2 faite par SOALKA

Le kaolin KT2 après séchage et broyage va-t-être calciné à une température de 600° pendant 4 heures afin d'obtenir un nouveau matériau qui est le métakaolin.

Le séchage a pour but d'éliminer l'humidité naturelle du kaolin, on utilise pour cet effet une étuve électrique. Par contre la calcination a pour but d'éliminer l'eau de structure et d'éliminer la matière organique présente en utilisant un four électrique.

##### IV.1.2. Choix du polluant

Les déchets de l'unité BCR proviennent essentiellement de la zone d'argentage et qui sont traités dans la zone d'épuration. Le déchet récupéré est sous

forme d'une boue humide, il est stocké dans des grands sacs en plastique qui sont préservés dans des conteneurs en métal dans une décharge propre à l'unité.

Les analyses chimiques préliminaires effectuées respectivement par l'O.R.G.M. BOUMERDES (16/07/2005) et le Centre National de la Recherche Scientifique (Centre d'Études métallurgique), sur les boues, ont révélé les résultats enregistrés dans les tableaux suivants:

Éléments	Cd	Ni	Pb	Cu	Zn	Cr	Fe	Hg	Mn
Concentration en % poids	<0.01	10.00	0.022	0.30	0.15	0.06	3.74	<0.001	0.072

**Tableau IV.2.** Analyse faite par l'O.R.G.M. de BOUMERDES.

Éléments	Ag	Al	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mg
Concentration en % poids	nd( ?)	0.12	0.01	4.5	0.01	0.05	0.12	1.1	nd	0.8
Éléments	Mn	Na	Ni	P	Pb	S	Si	Sn	Zn	
Concentration en % poids	0.03	5.5	5.1	11	nd	nd	0.23	nd	1.82	

**Tableau IV.3.** Analyse faite par le Centre National de la Recherche scientifique.

## IV.2. Mise en œuvre de la S/S

### IV.2.1. Mise en œuvre de la première S/S

#### IV.2.1. Les constituants de base

- Ciment portland artificiel CPA ;
- Métakaolin;
- Eau déminéralisée ;
- Solution alcaline activatrice.

#### IV.2.2. Formulation des matériaux

##### IV.2.2.1. Pâte de ciment (C+D)

La formulation retenue pour ce matériau à base de liant hydraulique dont les proportions de polluants et de ciment sont acceptables afin de réaliser la meilleure S/S d'après des

protocoles expérimentaux qui ont qualifiés cette proportion. La formulation est présentée dans le tableau (IV.4).

Notation	Ciment (%)	Déchet (%)	Ratio E/C (%)
E(C+D)	70	30	0.5

**Tableau IV.4.** Formulation réalisée à base du ciment CPA.

#### IV.2.2.2. Deuxième formulation (G+D)

La formulation retenue pour ce matériaux à base d'un géopolymère synthétisé dont les proportions sont les même que la première formulation. Le but est d'effectuer le piégeage de la substance polluante au fur et à mesure de la géopolymérisation du métakaolin par la solution alcaline. La formulation est présentée dans le tableau (IV.5)

Notation	Métakaolin(%)	Déchet(%)	Ratio L/S(%)
E(G+D)	70	30	1.2

**Tableau IV.5.** Formulation réalisée à base du géopolymère.

**Remarque :** Le rapport L/S est choisi par rapport à la quantité du métakaolin utilisée.

#### IV.2.3. Mise en œuvre de la deuxième S/S

Après durcissement de la formulation (G+D) pendant 24h dans une étuve à 105 ° C, le matériau obtenu va subir une préparation mécanique (concassage et broyage+ tamisage) jusqu'à une granulométrie très fine pour l'utiliser à la réalisation de la deuxième s/s. les formulations sont présentées dans le tableau (IV.6). Ces formulations ont été formulées avec un ratio eau/ciment (E/C) de 0.5.

Notation	E (10%)	E (20%)	E (30%)	E (40%)	E (50%)
Ciment (%)	90	80	70	60	50
(G+D)(%)	10	20	30	40	50

**Tableau IV.6.** Formulations à base de ciment et géopolymère.

### IV.3. Préparation des échantillons

Le ratio (E/C) de ces mélanges est très important même s'il ne peut pas toujours être optimisé lors de la mise en œuvre du procédé de solidification. Il conditionne la qualité du mélange et la porosité ouverte du matériau (volume des pores, taille et géométrie des pores, distribution poreuse) ainsi que le taux d'hydratation à 28 jours. On a utilisé un ratio de 0.5 qui permet de favoriser la diffusion ; ce qui permet d'obtenir une capacité constante sans avoir besoin d'utiliser une « table à chocs » ou une « table vibrante » [83].

Le problème qui peut survenir lors de la préparation des échantillons est la carbonatation de leur surface : le dioxyde de carbone atmosphérique peut rapidement donner naissance à une fine couche de calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) de surface qui peut obstruer la porosité superficielle et avoir des conséquences importantes sur la vitesse de lixiviation. Ce qu'il nous amène à adapter un mode de préparation des échantillons qui les protègent au maximum de l'air.

Le meilleur moyen d'éviter cette carbonatation de surface serait le moulage des échantillons dans des moules rectangulaires en acier de dimension ( $4*4*16 \text{ cm}^3$ ) et l'embrober avec le papier para film, après le démoulage on les enveloppe à nouveau avec le para film et on les garde à l'abri de l'air.

Chaque matériau est préparé dans un malaxeur de 3 kg. Pour les trois formulations, toutes les matières solides (tous dépend des composants de chaque formulation) sont mélangés en premier à vitesse moyenne afin d'obtenir un mélange homogène pendant quelques minutes. Il est alors nécessaire de stopper l'agitation pour racier le fond de récipient à l'aide d'une spatule afin que l'hydratation se produise de façon homogène. Après le malaxage, les différentes pâtes sont versées dans des moules. Les échantillons obtenus ont été stockés à l'abri de l'air à température ambiante ( $20 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ ) pendant 28 jours pour les pâtes qui contiennent le ciment. La formulation de G+D sera étuvée pendant 24 heures.



**Figure V.1.** Moule utilisé pour la conception des éprouvettes des différentes pates.

#### **IV.4. Préparation des éprouvettes et des fractions granulaires**

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

##### **IV.4.1 Caractérisation mécanique par essais destructifs**

Les mesures de résistances mécaniques à la compression nous renseignent sur la solidité et la cohésion du matériau. 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 formés en une structure mécaniquement résistante. L'hydratation se poursuit longuement après la prise mais de plus en plus lentement au cours de la phase de durcissement pendant laquelle les caractéristiques physiques et mécaniques continuent d'évoluer [85].

##### **IV.4.1.1. Objectif**

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

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

a- Essai de rupture par flexion

L'essai de rupture par flexion est effectué sur une éprouvette prismatique de (4\*4\*16cm<sup>3</sup>) en mortier placé sur deux rouleaux distant de 100 mm. En veillant à ce que l'axe longitudinal de l'éprouvette soit dans le plan de flexion de l'appareil. On actionne la machine qui va appliquer une charge progressive et continue et sans chocs à vitesse constante sur l'éprouvette jusqu'au moment de rupture. Ensuite, on récolte les résultats de la charge de rupture  $F_f$  et de la contrainte  $R_f$  correspondantes qui sont données directement par la machine d'essai. Cette contrainte est appelée résistance à la traction par flexion et si  $F_f$  est exprimée en Newton,  $R_f$  est exprimée en MPa.

### Mode opératoire

Placer le prisme dans le dispositif de flexion avec une face latérale de moulage sur les rouleaux d'appui et son axe longitudinal perpendiculaire à ceux-ci. Appliquer la charge verticalement par le rouleau de chargement sur la face latérale opposée du prisme et l'augmenter de 50 N/s  $\pm$  10 N/s, jusqu'à rupture [86].

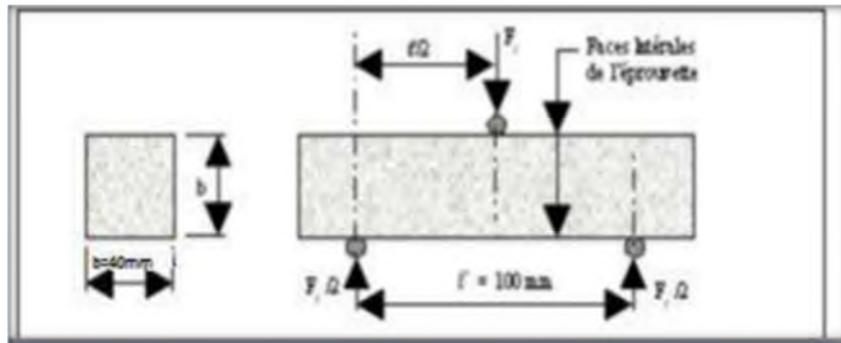
Conserver les demi-prismes humides jusqu'au moment des essais en compression. La résistance en flexion  $R_f$  (en N/mm<sup>2</sup>) est calculée au moyen de la formule :

$$R_f = 1.5 \frac{F_f}{b^3} \text{ où :}$$

$R_f$  : est la résistance en flexion, en newtons par millimètre carré ou en MPa.

$b$  : est le côté de la section carrée du prisme, en millimètres.

$F_f$  : est la charge appliquée au milieu du prisme à la



**Figure IV.2.** Dispositif pour l'essai de résistance à la flexion.

#### b- Essai de compression

L'essai consiste à placer l'extrémité du demi-prisme, de chaque éprouvette obtenu après rupture par flexion, dans la machine d'essai à la compression entre deux plaques d'acier comme le montre la figure IV.2. Elle est disposée de telle sorte que la section comprimée soit de (4\*4 cm<sup>2</sup>). A l'aide de la machine on presse la demi éprouvette à vitesse constante, en lui appliquant une charge progressive jusqu'à rupture de l'éprouvette. On lit sur la machine la charge de rupture  $F_c$  et la contrainte de rupture  $R_c$ . Cette contrainte est appelée résistance à la compression et si  $F_c$  est exprimée en Newton,  $R_c$  est exprimée en MPa.

#### Mode opératoire

Centrer chaque demi-prisme latéralement par rapport aux plateaux de la machine à  $\pm 0.5$  mm près et longitudinalement de façon que le bout du prisme soit en porte-à-faux par rapport aux plateaux d'environ 10 mm. Augmenter la charge avec une vitesse providence durant toute l'application de la charge jusqu'à la rupture (compenser la décroissance de vitesse de la charge à l'approche de la rupture) [86].

La résistance en compression  $R_c$  (en N/mm<sup>2</sup>) est calculée au moyen de la formule :

$$R_c = F_c / b^2 \text{ ou :}$$

$R_c$ : Résistance à la compression en (MPa).

$F_c$ : Charge de rupture en (N).

$b$ : Côte de l'éprouvette est égale à 40mm.



Figure IV.3. Dispositif pour l'essai de résistance à la compression

## IV.5. Préparation de la poudre à analyser

### IV.5.1. 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.

### IV.6.2. Préparation mécanique

Avant de procéder à une analyse quelconque d'un échantillon solide, nous lui faisons subir un traitement mécanique qui est la phase la plus délicate pour préparer un échantillon représentatif. Pour atteindre cet objectif, les opérations suivantes sont nécessaires:

#### IV.6.2.1. Concassage

Cette opération sert à réduire les dimensions de la matière première à une granularité de l'ordre de quelques millimètres.

Pour cela, nous avons utilisés un concasseur à mâchoires. Dans notre cas le concassage à été effectué aux matériaux S/S récupérés après les essais destructifs.

#### IV.6.2.2. Broyage

C'est une opération qui consiste à réduire les dimensions des grains de la matière première à une granularité assez fine, atteignant quelques micromètres. L'opération de broyage est réalisée soit manuellement soit à l'aide d'un broyeur à lames.



**Figure IV.4.** Mortier en céramique



**Figure V.5.** Broyeur à lames

#### **IV.5.2.3. Tamisage**

Le tamisage consiste à répartir les grains d'un échantillon brut à travers une série de tamis de norme AFNOR (4.0, 2.0, 1.0, 0.5, 0.25, 0.125, 0.09, 0.063, 0.045 mm) de plus en plus de petites ouvertures allant de 4mm jusqu'à 45µm. ces ouvertures sont formées par des mailles carrées faites dans des toiles métalliques (cas de tamisage par voie sèche).

#### **IV.5.2.4. Homogénéisation**

C'est un procédé mécanique qui consiste à mélanger l'échantillon de manière à le rendre homogène.

#### **IV.6.2.5. Quartage**

La matière finement broyée est mise en forme d'un cercle partagé en quatre parties égales, dont nous prenons les deux parties opposées.

C'est une opération de réduction de poids de l'échantillon souhaité pour l'analyse. Sa réalisation, nécessite application de la loi de RECHARDSE donnée par la relation suivante

$$Q \geq Kd^2$$

Q : poids de l'échantillon à préparer dans l'étape considérée.

K : coefficient de la préparation de la minéralisation, il dépend de la nature de l'échantillon. Mais en général nous prenons  $K > 0,1$  pour un échantillon hétérogène ( $k=0,5$ ) et  $k=0,1$  pour un échantillon homogène.

d : diamètre de plus gros grain.

### - Représentativité de l'échantillon

Soit : la représentativité d'un échantillon est déterminée par la loi de RECHARDSE

$$Q = p \text{ et } Kd^2 = p'$$

$Q \geq Kd^2 \Rightarrow p \geq p'$  la loi de RECHARDSE est vérifiée donc l'échantillon est représentatif.

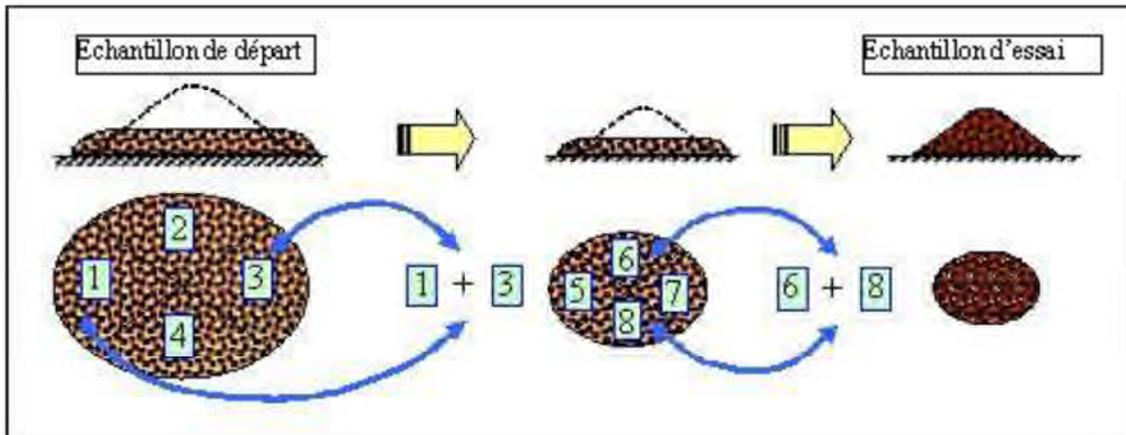


Figure IV.6. Principe de quartage.

## IV.6. Méthodes de caractérisation des matériaux

### IV.6.1. Méthodes minéralogiques

#### IV.6.1.1. Diffraction des rayons X

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques de très courtes longueurs d'onde comprises entre 0,1 et 10 Å [87].

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier nature et la structure des produits cristallisés. En effet cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaire tridimensionnels des atomes constitutifs [87].

Chaque cristal possède une unité chimique qui se répète régulièrement selon un système de trois axes formant des mailles. Ces mailles ont des longueurs d'arrêtes et des angles qui sont leurs propres, on peut donc identifier les éléments selon leurs mailles. On peut aussi associer une famille des plans (appelée réticulaire) à différents cristaux. Ces plans sont caractérisés par leur orientation, leur distance et la densité de chaque plan et le nombre de plans équivalents. [88]. Ainsi, lorsque le rayonnement pénètre le cristal, une partie de l'énergie est absorbée entraînant l'excitation des

atomes et l'émission de radiations par les plans atomiques. Le faisceau diffracté mesuré résulte de l'ensemble des interactions constructives des rayons émis par les atomes d'un même plan. Selon la loi de Bragg :

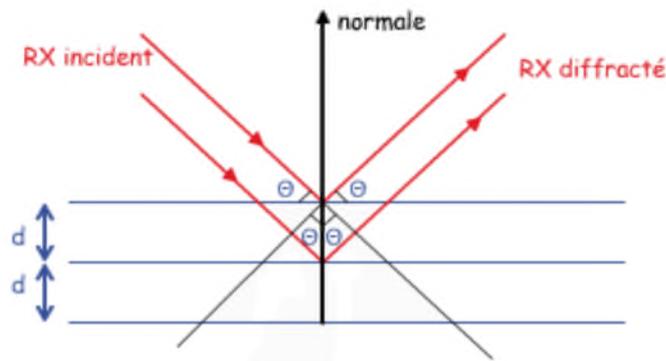
$$2d \sin\theta = n\lambda$$

$n$  : nombre entier correspondant à l'ordre de diffraction

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement

$d$  : distance réticulaire

$\theta$  : angle de diffraction

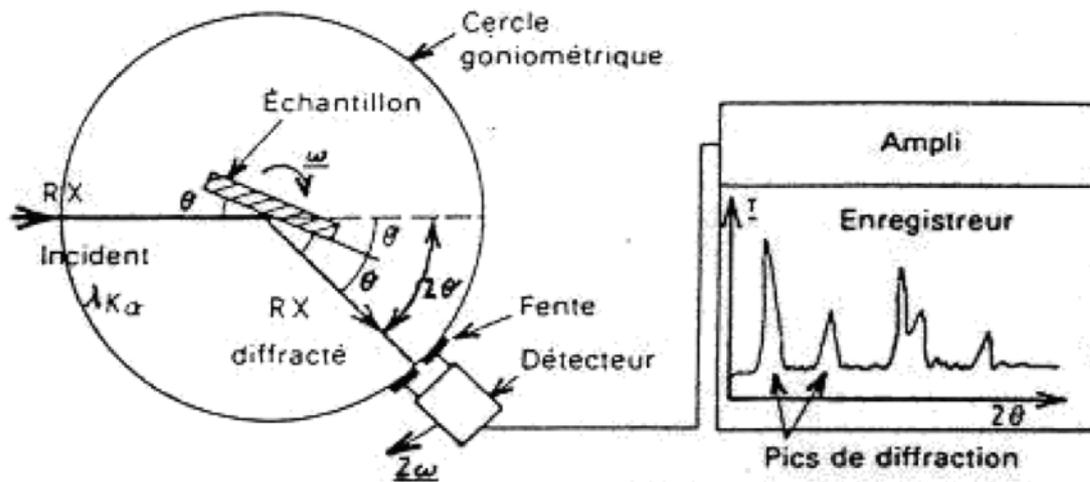


**Figure IV.7.** Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plan réticulaire.  $d$  est la distance réticulaire,  $\theta$  est l'angle de Bragg [89].

### Diffractomètre RX

Le dispositif expérimental de la DRX est représenté sur la figure IV.8. Il comprend :

- Un tube à rayons X monochromatique, le porte échantillon et le détecteur des photons X.
- Un cercle goniométrique sur lequel se déplace le détecteur des rayons X et un cercle de focalisation sur lequel le rayonnement diffusé est concentré avant la détection



**Figure IV.8.** Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X [90].

#### IV.7.1.2. La fluorescence X (FX)

La fluorescence X est une méthode spectrale d'analyse qui exploite la fluorescence des atomes dans le domaine des rayons X, afin d'obtenir des renseignements quantitatifs sur la composition élémentaire d'un échantillon solide. Lorsqu'un échantillon est irradié avec une source de photons à grande énergie (5 à 60 keV), une photoluminescence située dans le domaine des rayons X, caractéristique des éléments présents, est émise par ce dernier. Cette fluorescence, perpendiculaire au faisceau primaire, se diffracte alors sur un cristal analyseur selon la loi de Bragg illustrée par la relation :

$$\lambda_n = 2d \sin \theta$$

Avec :  $d$  : la distance inter réticulaire des plans cristallins assurant la diffraction.

$\theta$  : l'angle de diffraction,  $\lambda$  la longueur d'onde diffractée.

#### IV.7.1.3. Le microscope électronique à balayage MEB

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyse ; pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide [89]. C'est une technique d'observation de la matière en utilisant un faisceau d'électrons après avoir mis sous vide l'échantillon. Les électrons primaire, issus du canon à électron, frappe la surface de l'échantillon ; ils sont diffusés de manière élastique et inélastique, la zone influencée prenant la forme d'une poire [82].

**Principe de MEB :**

1. Des électrons produits par l'émission thermique d'un filament chauffant, en tungstène; puis les électrons seront accélérés sous l'effet d'une haute tension allant jusqu'à 40KV
2. Les électrons traversent le canal du vide du microscope et est focalisé par un ensemble des lentilles électromagnétiques pour contrôler la direction des électrons
3. les trous sur la longueur du canal pour but de contrôler la largeur de faisceau des électrons
4. à l'intérieur de la chambre de MEB sous vide les électrons vont subi des collisions avec la surface de l'échantillon conduisant à l'Emission des électrons secondaires  
Et des électrons rétrodiffusés  
Et ce afin de donner une image de la surface d'un trois dimension  
Et aussi les rayons X, qui ont un rôle important dans l'analyse qualitatif et quantitatif.
5. chaque signal sera détecté par un détecteur qui sera analysé et traité, et l'apparence de l'image pour les deux signaux (électrons secondaires et de diffusion des électrons) ou d'une spectrale avec les rayons x [92].

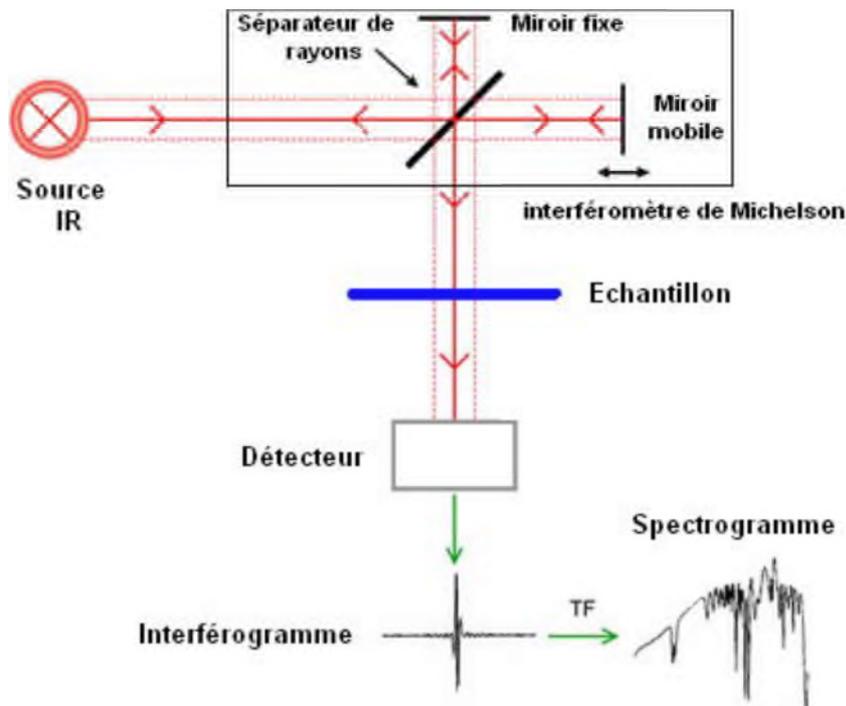
**IV.7.1.4. La spectroscopie infrarouge IR**

La spectroscopie infrarouge est une méthode rapide permettant la caractérisation des groupements fonctionnels et des composantes majeures de différents échantillons [6]. Elle est une méthode d'analyse physico-chimique qui son de les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet de caractériser de manière qualitative les dépôts effectués par plasma sur un substrat peu absorbant (cas du silicium cristallin intrinsèque ou peu dopé). Elle permet d'accéder directement à l'information moléculaire et à la nature chimique du matériau analysé, et par conséquent, de corrélérer les propriétés physiques du film déposé aux conditions d'élaboration [94].

Effectivement c'est dans ce contexte que nous avons opté pour cette technique afin de pouvoir suivre l'évolution des propriétés physiques des couches élaborées avec les variations des conditions de dépôt considérées. Le spectrophotomètre permet d'observer des radiations infrarouges dans la gamme 400-4000cm<sup>-1</sup>[95].

La spectroscopie infrarouge se caractérise par des excitations vibrationnelles et rotationnelles à chacune des régions spécifiques du spectre électromagnétique. La molécule absorbe ainsi de l'énergie par ses vibrations de valence (stretching) ou de déformations angulaires (bending) ou autres. Les vibrations des liens de valence son caractérisées par une variation de la distance entre les atomes considérés. Les vibrations de déformations angulaires se caractérisent par une variation de la position des atomes par rapport à l'axe de la liaison

initiale. Ces vibrations peuvent donner des effets de cisaillement, de rotation, de balancement et de torsion [93].



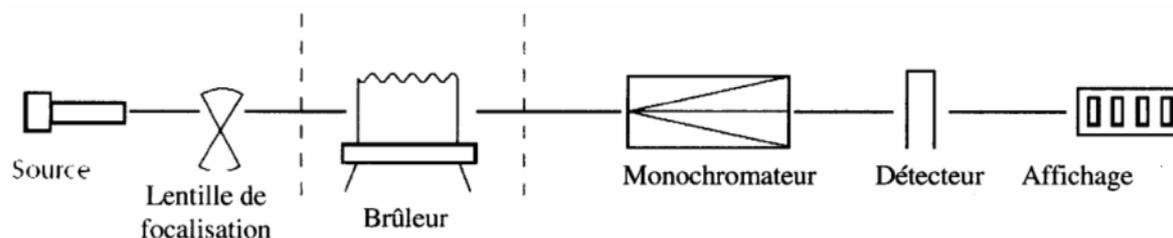
**Figure IV.9.** Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge [89].

## IV.6.2. Méthodes d'analyse des solutions aqueuses utilisées

### IV.6.2.1. La spectroscopie d'absorption atomique a flamme (SAAF)

#### a- Principe

La SAAF est basée sur le principe qu'une population d'atomes à l'état  $E_0$  peut absorber des photons d'énergie  $h\nu$  et qu'une estimation du nombre de photons absorbés peut être reliée à la concentration de l'élément dans la solution à analyser. En SAAF, le phénomène d'absorption se visualise lorsque la radiation caractéristique d'un élément traverse un nuage de vapeur atomique du même élément. Le spectromètre se compose d'une source lumineuse qui émet un rayonnement à une longueur d'onde spécifique de l'élément à analyser. La solution à analyser est aspirée par effet venturi via un nébuliseur qui projette en fines gouttelettes la solution dans le brûleur, dont la flamme très chaude sert d'atomiseur. Les atomes excités par la source absorbent son énergie. La disparition du signal est répercutée via des systèmes optiques puis détectée et amplifiée. On mesure une absorbance. La Figure IV.11 schématise ce principe.



**Figure IV.10.** Schéma de principe fonctionnement de la SAAF.

L'intensité de l'absorption atomique qui est proportionnelle au nombre d'éléments atomisés et excités, répond à la loi de Beer-Lambert selon laquelle avec :  $I_0$  et  $I$  : intensités de la lumière incidente et de la lumière transmise,  $K$  : coefficient définissant la capacité des atomes à produire des transitions électroniques ( $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ),  $N_0$  : nombre d'atomes à l'état fondamental par unité de volume ( $\text{mol. l}^{-1}$ ),  $l$  : épaisseur d'absorption (cm). Cette loi n'est vraie que pour un domaine fini de concentrations. Dans la pratique, on observe souvent une saturation de l'absorbance pour les fortes concentrations [96].

#### IV.6.2.1. Dosage des ions de chlorures

Les chlorures sont dosés en milieu neutre par une solution titrée de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) en présence de bichromate de potassium ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ), la fin de la réaction est indiquée par l'apparition de la teinte rouge caractéristique du chromate d'argent [90].

##### a- Réactifs utilisés, mode opératoire

##### b- Réactifs utilisés

- Solution de chromate de potassium à 10 % ;
- Solution de nitrate d'argent à 0.02 N ;

##### c- Mode opératoire

Dans un bicher ou un erlenmeyer, on prélève 10ml de solution à analyser, puis on ajoute à l'aide d'une pipette 1 ml de l'indicateur colorant de bichromate de potassium à 10 % puis on titre par l'ajout de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$  0.02N) jusqu'au virage au rouge brique.

Les réactions mises en jeu sont :

##### d- Expression des résultats

$$[\text{CL-}] = (\text{N}(\text{AgNO}_3) \times \text{V}(\text{AgNO}_3)) \times 10000/\text{V}_0 \times 35.45 \text{ (en mg/L)}.$$

$\text{N}(\text{AgNO}_3)$ : Normalité d' $\text{AgNO}_3$ ;

$\text{V}(\text{AgNO}_3)$  : Volume d' $\text{AgNO}_3$ ;

$\text{V}_0$ : Volume de l'échantillon. [98]

### **IV.6.2.3. Dosage de potassium et du sodium**

Les teneurs en sodium et en potassium ont été dosées par absorption atomique type "Perkin-Elmer 1100B". D'après les courbes d'étalonnage présentées dans l'annexe respectivement pour le potassium et au sodium, les concentrations en ces deux éléments, exprimés en mg/l, est directement déduites [98].

## **IV.7. Test de lixiviation**

Les tests de lixiviation choisis sont standardisés (ratio liquide/solide, solution de lixiviation, temps de contact...). Il ne faut pas s'attendre à ce que les concentrations mesurées soient nécessairement représentatives des concentrations dans l'eau à un endroit donné du terrain à l'étude. Dans une approche conservatrice d'un point de vue environnemental, l'objectif est d'estimer la rétention des contaminants indépendamment du confinement physique dans la matrice solide [99].

### **IV.7.1. Toxicity Characteristic Leaching Procédure (TCLP)**

Il existe différents protocoles de lixiviation pour évaluer les caractéristiques d'un échantillon solide. Les essais de lixiviation proviennent d'organismes reconnus comme l'EPA.

#### **IV.7.1.1. Domaine d'application**

Ces essais sont utilisés pour déterminer la mobilité d'analytes inorganiques présents dans des résidus solides.

#### **IV.7.1.2. Principe et théorie**

Pour les échantillons contenant moins de 0,5 % de solides en suspension, l'échantillon est filtré et le liquide est considéré comme le lixiviat.

Pour les échantillons contenant plus de 0,5 % de solides en suspension, le liquide est séparé du solide dans une première étape. Par la suite, le solide est mis en contact avec une solution de lixiviation. La solution de lixiviation utilisée dépend du type de lixiviation demandé. Finalement, la solution est filtrée et le dosage est effectué sur le liquide obtenu. Dans notre cas, nous allons utiliser le TCLP. Dans ce qui suit un résumé pour ce type de lixiviation effectué.

### **IV.7.1.3. Lixiviation pour l'évaluation de la mobilité des espèces inorganiques (TCLP, EPA 1311)**

Le solide est broyé à une grosseur inférieure à 9,5 mm. Par la suite, il est mis en contact avec la solution de lixiviation (rapport solide-liquide de 1 : 20) et agité pendant 18 heures à la température ambiante.

### **IV.7.2. Estimation de la composition initiale de l'eau des pores (EP) et de la fraction maximale mobilisable (FMM)**

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

#### **IV.7.2.1. Principe du test**

Le test consiste en une mise en contact du matériau finement broyé (dont on suppose qu'on pourra extraire toute l'eau par une installation de filtration) avec des volumes différents d'eau déminéralisée. L'analyse physico-chimique des éluas nous permet de déterminer l'évolution des concentrations des espèces chimiques en fonction de la variation des rapports L/S.

#### **IV.7.2.2. Protocole expérimental**

Le matériau est broyé une granulométrie inférieure à 1mm ( $d \leq 1$  mm). Des échantillons solides sont mis en contact avec des quantités différentes d'eau déminéralisée. Les rapports L/S sont déterminés en tenant compte de l'humidité du matériau. Les ratios L/S proposés sont 200, 100, 50, 10, 5, 2 et 1 mL/g de matériau sec. Les flacons sont soumis à une agitation mécanique par retournements pendant 7 jours (10 retournements/min) à température ambiante ( $23 \pm 3$  °C). Les éluas obtenus sont filtrés à  $0,45 \mu\text{m}$  et on mesure leur pH, conductivité et potentiel redox.

### **IV.7.3. Test de lixiviation sur monolithe (TLM)**

Les tests de lixiviation effectués sur les blocs monolithiques sont élaborés à partir de la procédure d'évaluation approfondie des procédés de stabilisation/solidification à base de liants hydrauliques proposée par l'Ademe [98].

### IV.7.3.1. Principe du test

Le test TLM vise à caractériser les mécanismes de transfert de masse par l'observation des flux d'éléments chimiques relégués par les blocs monolithiques poreux. Le bloc est mis en contact avec un volume fixe de solution de lixiviation. La solution est renouvelée périodiquement et la dynamique du relargage de certains éléments est déterminée par l'analyse physico-chimique des éluats obtenus.

### IV.7.3.2. Protocole expérimental

Les éprouvettes (4\*4\*4 cm<sup>3</sup>) soumises à la lixiviation sont obtenues par tronçonnage à sec du matériau non séché, dépoussiérées à l'air comprimé et caractérisées physiquement (mesurées et pesées). Le lixiviant est l'eau déminéralisée. Le rapport volume de liquide/surface du bloc (V/S) est de 10 cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>. Ce rapport couple avec des périodes de renouvellement adaptées est optimal pour assurer un comportement dynamique (non saturation du lixiviat). Les éprouvettes sont introduites dans des flacons et posées sur une grille à 2 cm du fond pour permettre au lixiviant de circuler et donc au transfert de matière de s'effectuer par toutes les faces du bloc. Les flacons sont soigneusement fermés pour éviter au maximum l'admission d'air et l'évaporation des solutions. Le rythme de changement de la solution est imposé par les temps de contact éprouvettes/solution qui sont successivement 6 heures, 18 heures, 1 jour, 2 jours, 5 jours, 7 jours, 20 jours et 28 jours. La durée totale du test est donc de 64 jours.

A chaque renouvellement de solution, on veille à ce que le temps passé par les éprouvettes hors du lixiviant soit réduit au maximum. On prévoit également les étapes suivantes :

- La solution de lixiviation est récupérée après l'agitation du flacon et filtrée à 0,45 µm. Le précipité obtenu sur le papier filtre est réintroduit dans le récipient pour la poursuite de la lixiviation ;
- Afin de déterminer la CAE, l'éprouvette est soigneusement égouttée et pesée avant d'être réintroduite dans le flacon
- Le nouveau volume de lixiviant est ajouté, le récipient fermé et la nouvelle séquence de lixiviation commence.

Dans un premier temps, on analyse les paramètres physico-chimiques des éluats : le pH, le potentiel chimique, la conductivité.

### IV.7.4. Test de l'influence de Ph (IpH)

#### IV.7.4.1. Objectif du test

Ce test paramétrique fait actuellement l'objet d'un projet de norme européenne 109, dans le cadre du Comité Européen de Normalisation CEN (WG6 du TC292). Son objectif est

double : il vise dans un premier temps à déterminer la capacité du matériau à neutraliser les solutions acides ou basiques (le pouvoir basique ou acide), et dans un second temps il vise à étudier l'influence du Ph sur la solubilisation des éléments.

#### **IV.7.4.2. Principe**

Le test d'influence du pH sur la solubilisation des polluants est un test réalisé en conditions stationnaires. Il consiste à mettre en contact, à un ratio Liquide/Solide fixe, le matériau finement broyé avec des solutions contenant différentes quantités d'acide ou de base, de façon à couvrir une large gamme de pH allant par exemple de 4 à 12. Les quantités d'acide ou de base à ajouter sont préalablement déterminées à l'aide d'une titration. Les résultats de ce test sont :

- la mesure de la capacité acido-basique du matériau qui nous permet d'évaluer sa faculté de résistance à une agression acide externe,
- les courbes de concentration des polluants en fonction du pH et en fonction des quantités d'acide et de base ajoutées.

#### **IV.7.4.3. Préparation des échantillons**

Le matériau à tester doit avoir une granulométrie inférieure à 1 mm à 95 %. Dans le cas des mâchefers, les fractions supérieures à 1 mm sont broyées. Dans le cas des matériaux monolithiques, tout le matériau est broyé. Le taux d'humidité des échantillons doit être mesuré selon la procédure décrite plus haut et pris en compte dans le calcul du ratio L/S.

#### **IV.7.4.4. Procédure du test**

L'acide ajouté est une solution d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) et la base, une solution de soude (NaOH) de concentrations déterminées lors de la titration. Les flacons sont soumis à une agitation mécanique continue de 10 retournements par minute pendant toute la durée du test.

Dans 8 flacons, des échantillons de 10g de matière sèche sont pesés précisément en prenant en compte l'humidité du matériau. 8 solutions de 100 ml (de façon à obtenir un ratio fixe L/S = 10 ml/g de matériau sec) de concentrations différentes en acides sont préparées en s'aidant de la courbe de titration pour couvrir de manière uniforme toute la gamme de pH. Le mode d'introduction des solutions s'effectue en trois fois : à t<sub>0</sub>, 1/3 de la solution est ajouté et les flacons sont agités, à t<sub>30min</sub>, un autre 1/3 de la solution est ajouté avant une nouvelle période d'agitation, et enfin le dernier 1/3 est ajouté à t<sub>2h</sub>. A t<sub>4h</sub>, le pH est mesuré, puis à t<sub>44h</sub>, t<sub>48h</sub>. Si la variation de pH entre les deux dernières mesures excède 0.3 unité de pH, alors l'agitation est poursuivie pendant 7 jours, les conditions stationnaires n'étant pas atteintes.

Dans le cas inverse, les conditions stationnaires sont supposées atteintes et les solutions de lixiviation sont filtrées à  $0.45\mu\text{m}$  [97].

# **CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

## CHAPITRE V

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

#### Introduction

L'objectif essentiel de cette étude est d'appliquer le procédé de stabilisation/solidification sur le déchet de l'unité BCR par optimisation des formulations des matériaux à S/S.

Différentes matières premières ont été utilisées dans la mise en œuvre de la s/s à savoir : le métakaolin, le déchet et le CPA. Ces matières ont subi des caractérisations chimique et minéralogique par différentes méthodes d'analyse tels que : la DRX, IR, Fx et MEB. Les résultats de ces caractérisations sont exposés dans la première partie du chapitre.

Dans la deuxième partie nous allons étudier le comportement des matériaux S/S à la lixiviation et de leurs propriétés intrinsèques obtenues par un ensemble de tests de lixiviation a savoir : le test TCLP, FMM, EP, TLM et IPH.

Alors, dans ce chapitre nous tenons à présenter les résultats expérimentaux et leurs interprétations et discussion.

Ces résultats permettent d'identifier les paramètres physico-chimiques influençant sur le phénomène de relargage des déchets dans les matrices cimentaires et les matrices géopolymère afin de faire une comparaison entre l'efficacité de S/S de chaque matrice.

#### V.1. Caractérisation physico-chimique de la matière première

##### V.1.1. Déchets

En vue de caractériser le déchet récupéré de l'unité BCR de BORDJ MENUUEL –Algérie et de déterminer sa composition chimique et minéralogique; plusieurs analyses ont été effectuées sur un échantillon représentatif obtenu après broyage à une granulométrie inférieure à 100 $\mu$ m et quartage selon la méthode de RECHARDSE.

Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous :

V.1.1.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Le Diffractogramme obtenu (figure V.1) montre la présence des phases cristallisées présentant des composés des métaux lourds. Les principaux constituants sont détectés à des valeurs d'angle de diffraction différentes.

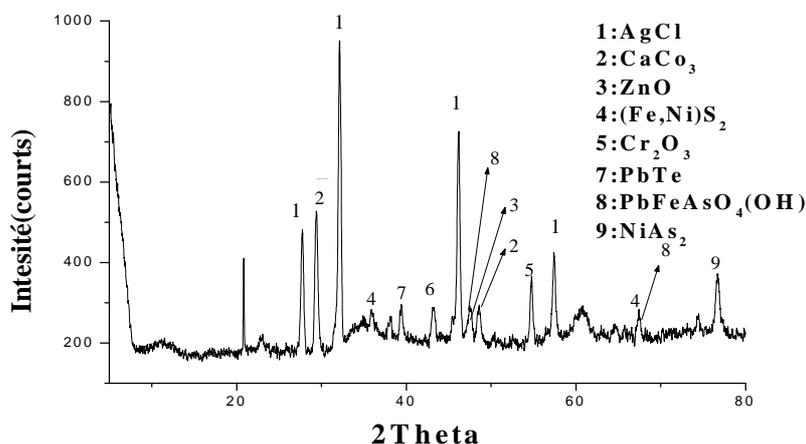


Figure V.1. Diffractogramme X du déchet brut de l'unité BCR.

V.1.1.2. Analyse par infrarouge (IR)

L'analyse par spectrométrie IR révèle différentes bandes de vibration de déformation et d'élongation de déchet. Les bandes d'absorption identifiées sur le spectre montrent l'absence de groupements fonctionnels des matières organiques ce qui indique que le déchet de l'unité BCR contient des matières inorganiques. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (V.2) et le tableau (V.1):

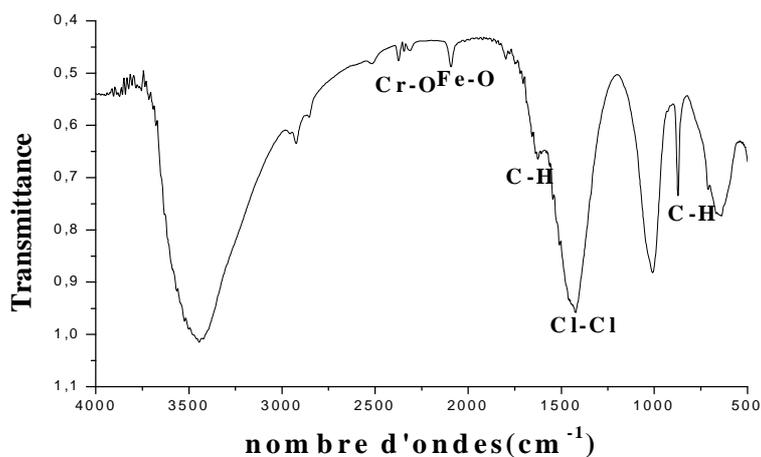


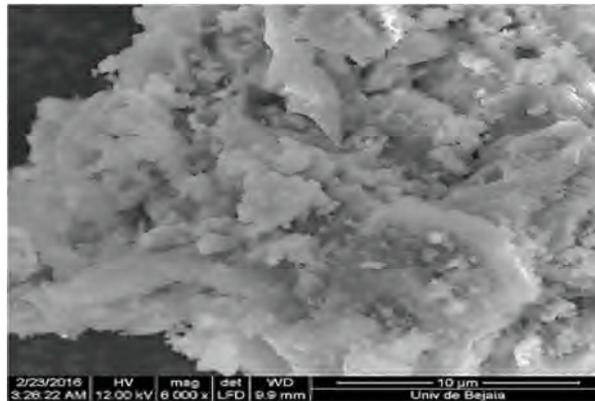
Figure V.2. Spectre infrarouge du déchet de l'unité BCR.

Nombre d'onde (Cm <sup>-1</sup> )	Identification des bandes
700 ou 1600	C-H
1600	C-Cl
2400	Cr-O
2000	Fe-O

**Tableau V.1.** Identification des bandes observées sur les spectres IR du déchet.

**V.1.1.3. Analyse au microscope électronique à balayage (MEB)**

Comme le montre la figure (V.3) le déchet présente une morphologie hétérogène et une couleur de nuance blanchâtre et grisâtre qui reflète la présence de différents métaux lourds dans ce dernier.



**Figure V.3.** Micrographie du déchet B.C.R

**V.1.1.4. Test TCLP**

Le déchet brut a été caractérisé par le test TCLP c'est-à-dire qu'il a subi une lixiviation afin d'identifier son caractère polluant.

Les concentrations obtenues des substances chimiques lors de l'analyse de lixiviat sont très importantes. Les résultats sont présentés dans le tableau (V.2)

Notation	Pb	Zn	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
Concentration Mg/Kg	166	15.636	23785	19940	17140

**Tableau V.2.** Résultats des concentrations des éléments chimiques du test TCLP du déchet BCR.

Ces valeurs dépassent les normes exigées ce qui lui confère un caractère dangereux, d'où la nécessité d'une technologie ou un procédé de traitement ou d'élimination de cette substance toxique.

### V.1.2. Kaolin et Métakaolin

Le kaolin KT2 récupéré du gisement de Tamazert – Jijel- et le métakaolin obtenu par calcination du kaolin ont été caractérisé par différentes méthodes d'analyse afin de déterminer leurs compositions chimique et minéralogique. Les analyses ont été réalisées après un broyage fin jusqu'à une granulométrie inférieure à 100 µm et un quartage selon la méthode de RECHARDSE en vue de l'obtention d'un échantillon représentatif.

#### V.1.2.1. Caractérisation par la Fx

Les compositions chimiques du kaolin KT2 (en % massique) déterminées par fluorescence x par la société SOALKA sont reportées dans le tableau (IV.1).

Les résultats obtenus par la Fx du métakaolin sont reportés dans le tableau (V.3). Ces résultats montrent une modification du pourcentage massique de quelques phases.

Eléments chimique	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Cl	PaF
Pourcentage(%)	43,97	42,97	5,26	10 ,29	2,39	0,17	2,39	-0,002	-7,406

**Tableau V.3.** Résultats de fluorescence x du métakaolin.

#### V.1.2.2. Analyse par DRX

Le diffractogramme figure (V.4) associé au kaolin montre que ce dernier est constitué essentiellement des minéraux argileux à savoir la kaolinite et la muscovite. Il présente également des raies de diffraction appartenant au quart et à l'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), ainsi qu'à l'hématite et à la calcite.

Les phases détectées pour le métakaolin sont illustrées dans la figure(V.5). D'après ces résultats on remarque une altération plus ou moins marquée des différentes phases minérales du kaolin KT<sub>2</sub> utilisé.

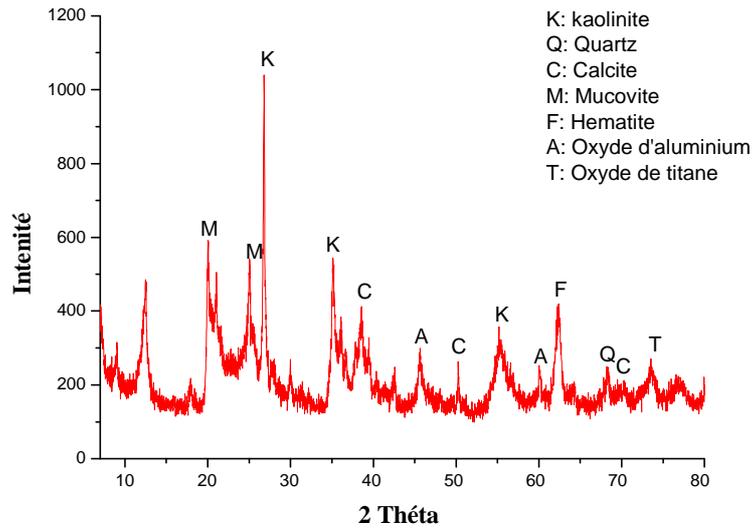


Figure V.4. Diffractogramme du kaolin KT2.

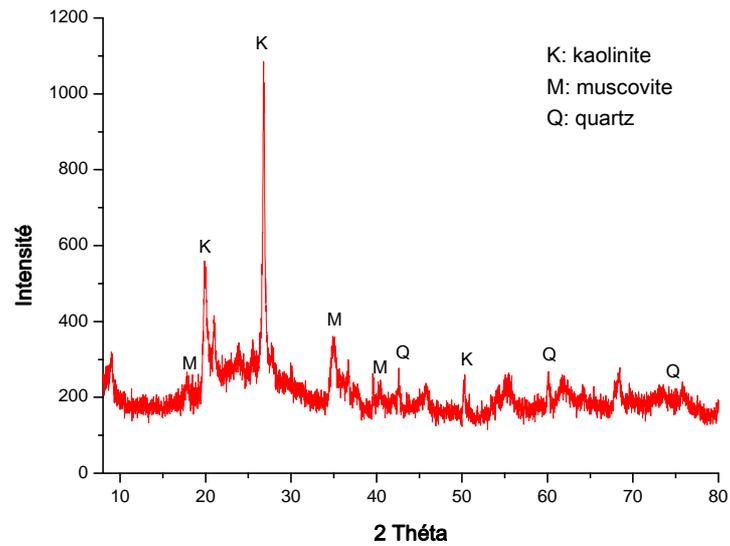


Figure V.5. Diffractogramme du métakaolin.

### V.1.2.3. Caractérisation par IR

La figure (V.6) montre les différentes bandes de vibrations obtenues lors de cette analyse. Les bandes caractérisées sont présentées sur le tableau (V.4).

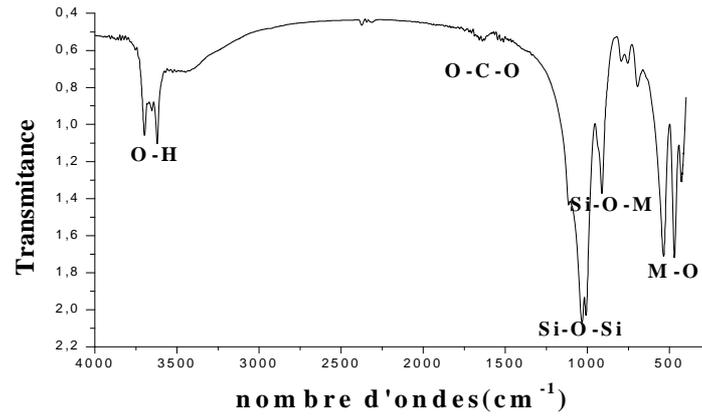


Figure V.6. Spectre Infrarouge du kaolin.

Nombre d'onde (Cm-1)	Identification des bandes
3703	O-H
1564	O-C-O
1028	Si-O-Si
913	Si-O-M
543	M-O

Tableau V.4. Identification des bandes observées sur les spectres IR du kaolin.

V.1.2.4. Analyse par MEB

L'analyse des poudres du kaolin à l'état brute et du métakaolin par MEB montre bien la structure en feuillet des deux poudres qui peut être attribué à la présence de la kaolinite qui se présente sous forme de plaquettes hexagonales, souvent allongées et parfois réduites à des losanges, dont le diamètre du cercle adjacent est de l'ordre du micromètre et l'épaisseur de quelques centaines d'Angströms.

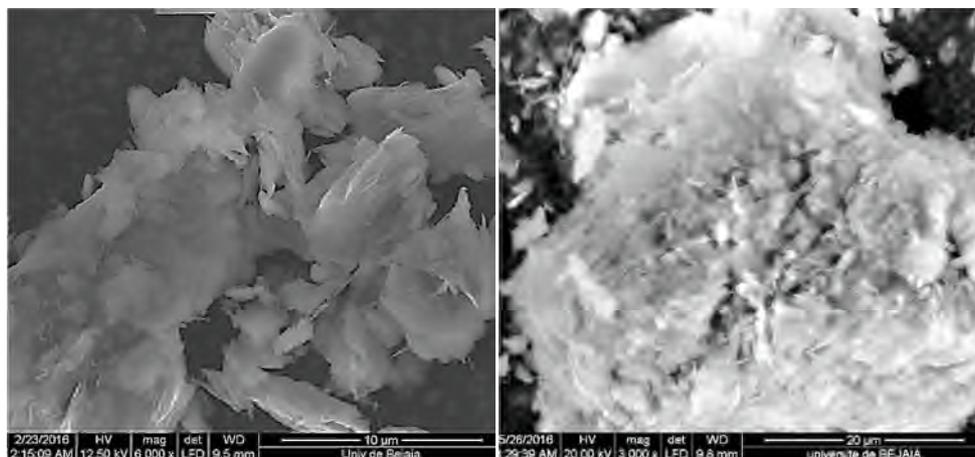


Figure V.7. Micrographie du kaolin (a) et du métakaolin(b).

### V.1.2.5. Caractérisation par le test TCLP du métakaolin

Le métakaolin a été caractérisé par le test TCLP dont l'objectif est de déterminer la teneur en métaux lourds avant d'appliquer la S/S pour étudier l'influence de ces éléments sur l'efficacité de la S/S. Les concentrations trouvées sont présentées dans le tableau (V.5)

Notation	Pb	Zn	Cl <sup>-</sup>	Na	K
Concentration mg/kg	0	0	0	12600	4400

**Tableau V.5.** Résultats des concentrations des éléments chimiques du test TCLP du métakaolin.

Les résultats montrent une absence totale des éléments tels que le plomb et le Zinc ainsi que les chlorures et une légère concentration de sodium et de potassium.

### V.1.3. Caractérisation du CPA

#### V.1.3.1. Caractérisation par Fx

Le tableau (V.6) regroupe les éléments constituant le ciment CPA obtenu par FX. Cette analyse chimique montre que le CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont les constituants principaux du ciment, par contre les autres éléments sont présents en traces et leurs effets à certaines valeurs deviennent dangereux et jouent un rôle important dans la dégradation des matériaux confectionnés à base de ce ciment.

Eléments chimique	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Cl	PaF
Pourcentage(%)	18,53	4,63	5,44	38,32	1,26	1,43	0,667	0,011	29,71

**Tableau V.6.** Résultats de fluorescence x du ciment CPA

#### V.1.3.2. Caractérisation par DRX

L'analyse DRX du ciment CPA utilisé dans les formulations est illustrée sur la figure(V.8), elle montre la présence des quatre phases minéralogiques du ciment à savoir : les silicates tricalciques C<sub>3</sub>S, les silicates bicalcique C<sub>2</sub>S, les aluminates tricalcique C<sub>3</sub>A et les alumino-ferrite tétracalcique C<sub>4</sub>AF.

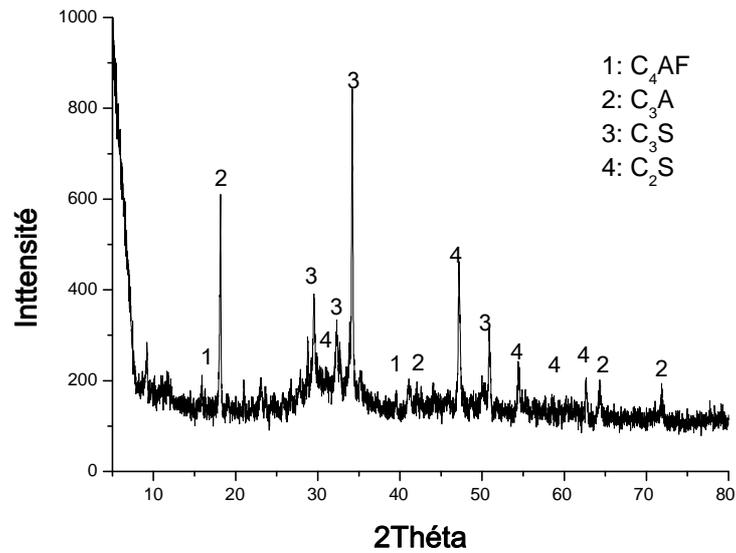


Figure V.8. Diffractogramme X du ciment CPA.

### V.1.3.3. Caractérisation par IR

La figure(V.9) montre les différentes bandes de vibrations obtenues lors de cette analyse. Les bandes caractérisées sont présentées sur le tableau (V.7).

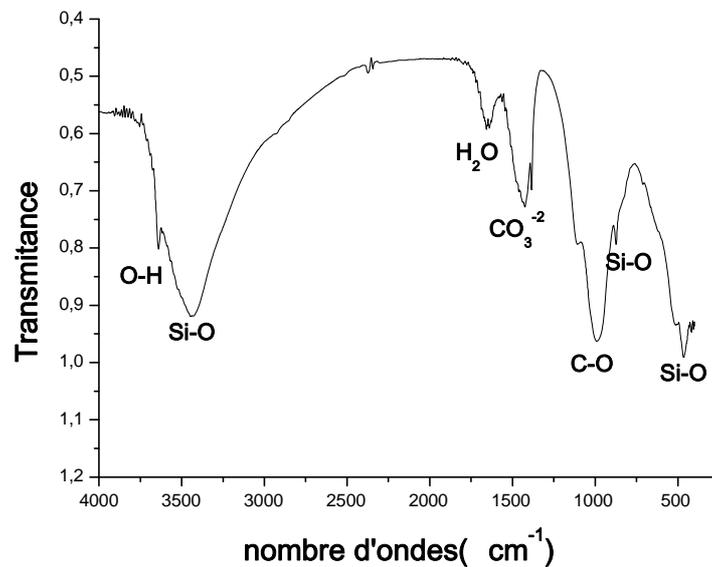


Figure V.9. Spectre Infrarouge du ciment CPA.

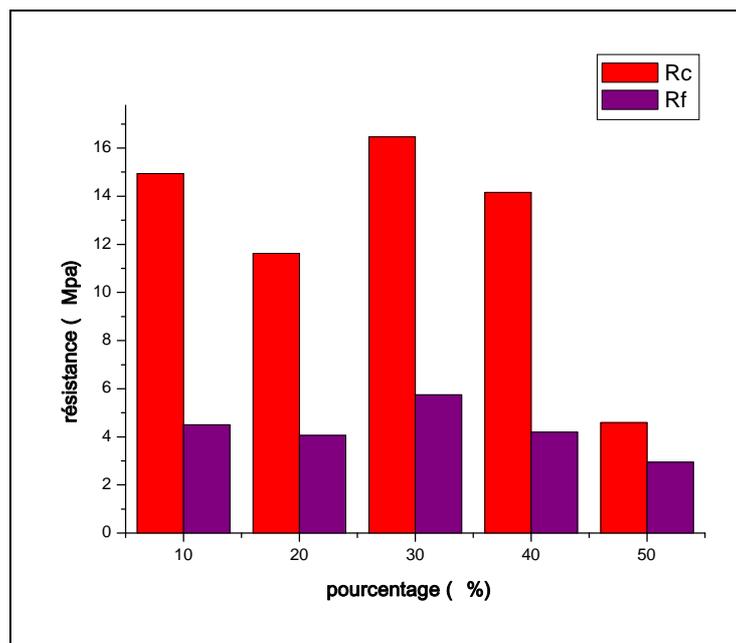
Nombre d'onde (Cm-1)	Identification des bandes
3643, 869, 480	O-H
3441	Si-O
1667	H <sub>2</sub> O adsorbé
1441	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>
1000	C-O

**Tableau V.8.** Identification des bandes observées sur les spectres IR du ciment(CPA).

#### V.1.3.4. Résistances mécaniques

Les éprouvettes de matériaux S/S préparées ont été caractérisées par des essais destructifs en vue de déterminer leurs résistances mécanique, ces essais ont été effectués sur cinq éprouvettes de la formulation (G+C+D) afin de choisir la meilleure formulation qui sera destinée aux essais de lixiviation.

L'ajout du déchet a modifié la résistance mécanique. La formulation qui présente la meilleure résistance mécanique en flexion et en compression et celle de 30% en matériau (G+D).



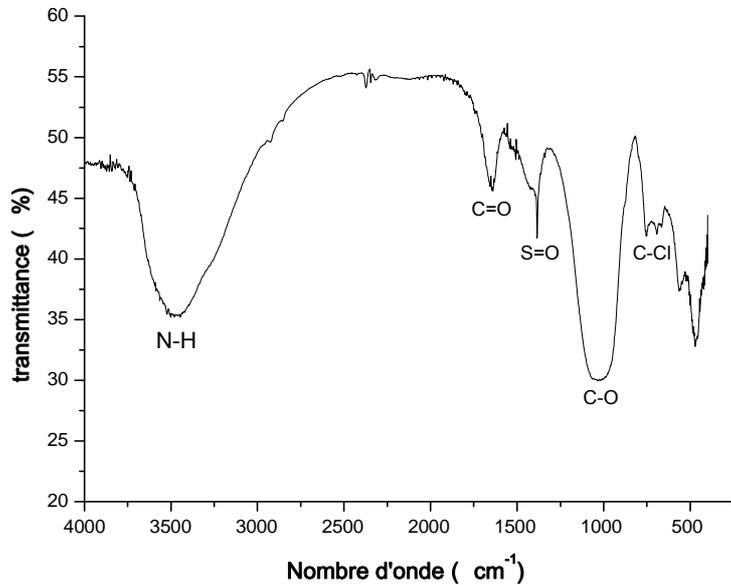
**Figure V.10.** Evolution de la résistance mécanique du matériau S/S (G+C+D).

## V.2. Caractérisation des matériaux S/S

### V.2.1. Caractérisation du matériau S/S G+D (avec 30% déchet)

#### V.2.1.1. Caractérisation par spectrométrie IR

La figure (V.11) illustre les résultats de caractérisation du matériau S/S par spectrométrie IR. On note la présence des bandes caractéristiques de la matière inorganique y compris des bandes caractéristiques de la matière argileuse.



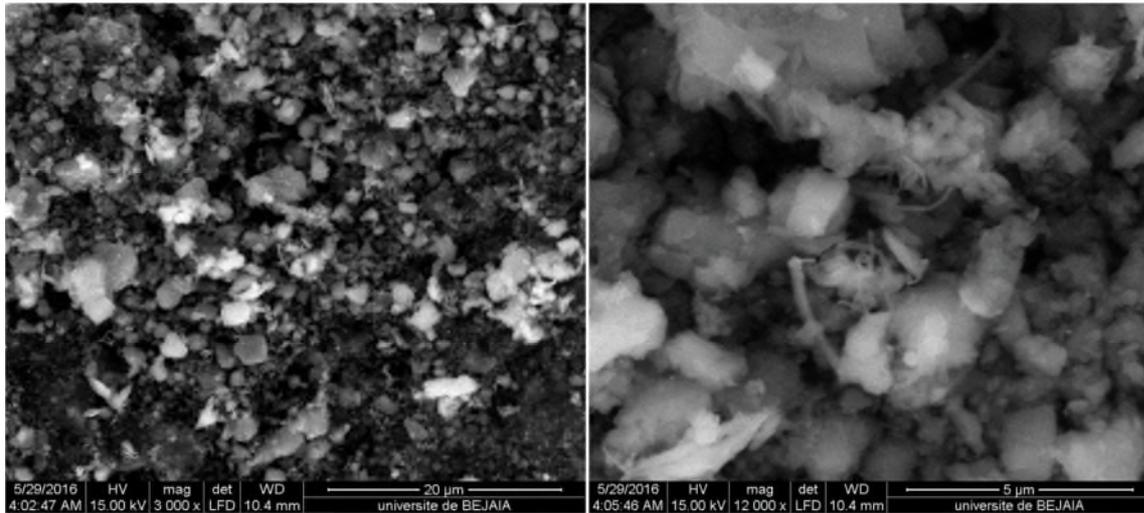
**Figure V.11.** Spectre infrarouge du matériau S/S (G+D).

Fonction	Bande d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Remarque
C-Cl	743.19	Vibration d'élongation d'une bande forte
C-O	1028.26	Vibration d'élongation d'une bande forte
S=O	1389.63	Vibration d'élongation d'une bande forte
C=O	1635.52	Vibration d'élongation d'une bande forte
N-H	3471.09	Vibration d'élongation d'une bande moyenne

**Tableau V.9.** Identification des bandes observées sur les spectres IR du matériau S/S (G+D).

### V.2.1.2. Caractérisation par MEB

L'analyse par MEB du géopolymère contenant 30% en masse du déchet montre la modification de la structure du géopolymère causée par l'ajout du déchet. La figure (V.12) montre la structure hétérogène du matériau, comme elle montre l'emprisonnement du déchet paraît avec une couleur de nuance blanchâtre et grisâtre au sein la structure du géopolymère.



**Figure V.12 :** micrographie du matériau S/S (G+D).

### V.2.1.3. Caractérisation par le test TCLP

Le matériau S/S G+D a été caractérisé par le test TCLP afin de déterminer les concentrations des différents polluants qu'il contient pour estimer l'efficacité de la S/S. Ces polluants ont été présents dans la matière première destinée à la S/S. Les résultats trouvés sont présentés dans le tableau (V.10).

Notation	Pb	Zn	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
Concentration mg/kg	2.328	12.52	479.25	22620	7480

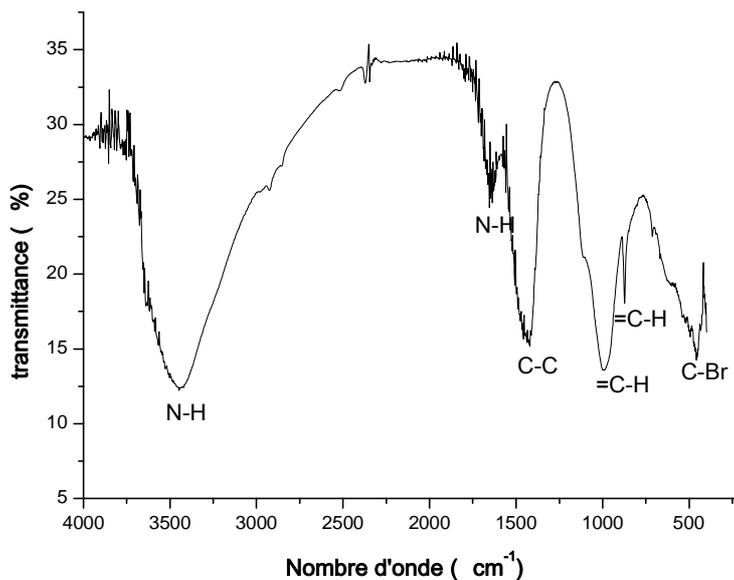
**Tableau V.10.** Résultats des concentrations du test TCLP pour le matériau S/S (G+D).

Par comparaison avec les concentrations de ces éléments dans la substance polluante avant d'appliquer la S/S, on note une diminution très importante des concentrations du Pb et du Zn ainsi que pour le Cl<sup>-</sup> et une légère diminution pour le K<sup>+</sup>. On note aussi une augmentation de Na<sup>+</sup>, cette augmentation est due à l'utilisation de la solution alcaline très concentrée dans la synthèse du géopolymère.

## V.2.2. Caractérisation du matériau S/S (C+D) (avec 30% déchet, E/C=0.5).

### V.2.2.1. Caractérisation par spectrométrie IR

Les résultats de l'analyse par infrarouge sont présentés dans la figure (V.13). Les bandes caractérisées sont présentées sur le tableau (V.11).



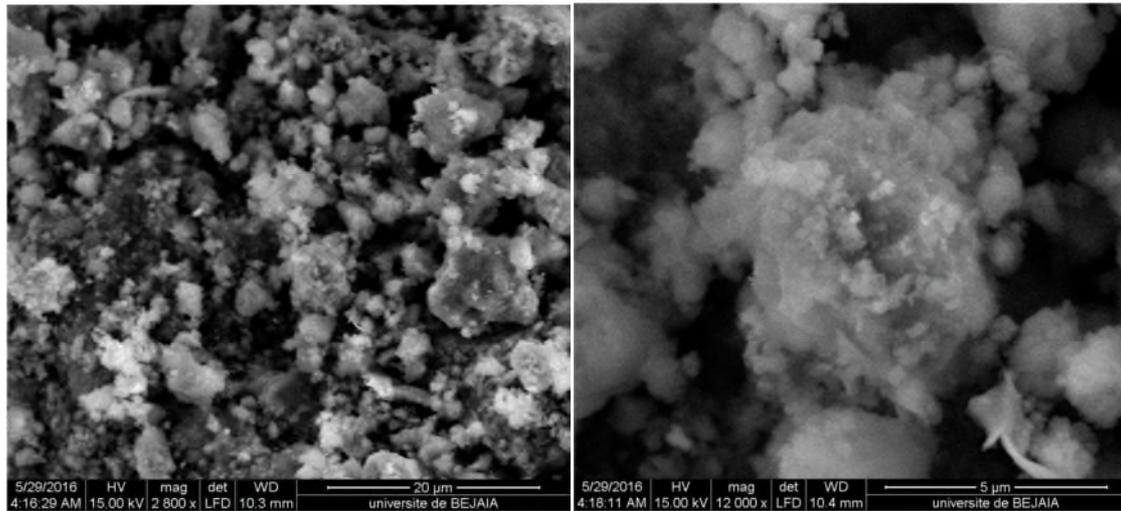
**Figure V.13.** Spectre infrarouge du matériau S/S (C+D).

Fonction	Bande d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Remarque
C-Br	465.52	Vibration de déformation d'une bande faible
=C-H	859.93	Vibration de déformation d'une bande moyenne à forte
=C-H	984.38	Vibration de déformation d'une bande forte
C-C	1428.54	Vibration d'élongation d'une bande moyenne à forte
N-H	1648.52	Vibration de déformation d'une bande forte
N-H	3445.68	Vibration d'élongation d'une bande moyenne à faible

**Tableau V.11.** Identification des bandes observées sur les spectres IR du matériau S/S (C+D).

### V.2.2.2. Caractérisation par MEB

De même pour le matériau S/S à pâte de ciment contenant 30% de déchet, la structure se modifie à cause du déchet qui se manifeste sous forme des grains de nuance blanchâtre et grisâtre. La figure(V.14) illustre l'hétérogénéité de la structure du matériau S/S.



**Figure V.14.** Micrographie du matériau S/S (C+D).

### V.2.2.3. Caractérisation par le test TCLP

Le test TCLP a été utilisé pour la caractérisation chimique du matériau S/S (C+D) dont le but est d'estimer la performance de la matrice cimentaire à immobiliser le déchet. Les résultats sont illustrés dans le tableau (V.12).

Notation	Pb	Zn	Cl <sup>-</sup>	Na	K
Concentration mg/kg	3.082	10.40	809.4	17040	8600

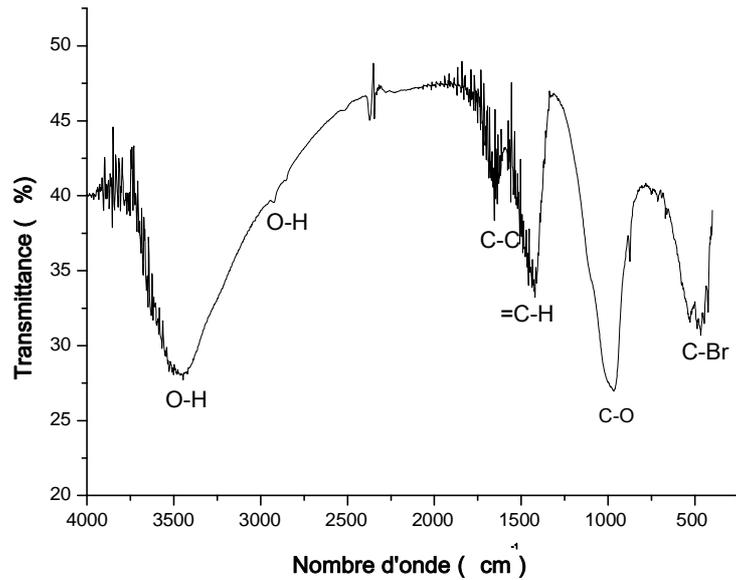
**Tableau V.12.** résultats des concentrations du test TCLP pour le matériau S/S (C+D).

On note une diminution des concentrations de tous les éléments chimiques ce qui assure la performance de la matrice cimentaire à stabiliser les substances dangereuses.

### V.2.3. Caractérisation du matériau S/S (C+G+D) (avec E/C=0.5)

#### V.2.3.1. Caractérisation par spectroscopie IR

Le matériau S/S (G+C+D) qui représente la meilleure résistance mécanique a été caractérisé par la spectrométrie IR. Les résultats sont illustrés dans la figure (V.15). Les bandes caractérisées sont présentées sur le tableau (V.13).



**Figure V.15.** Spectre infrarouge du matériau S/S (G+C+D).

Fonction	Bande d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Remarque
C-Br	472.39	Vibration de déformation d'une bande faible
=C-H	975.88	Vibration d'élongation d'une bande forte
C-C	1415.84	Vibration d'élongation d'une bande moyenne à faible
C=C	1661.23	Vibration d'élongation d'une bande forte
O-H	2915.19	Vibration d'élongation faible
O-H	3458.39	Vibration d'élongation variable

**Tableau V.13.** Identification des bandes observées sur les spectres IR du matériau S/S (G+C+D).

### V.2.3.2. Caractérisation par MEB

Le matériau formulé par substitution du ciment au géopolymère présente une morphologie très fine, les grains de nuance grisâtre peuvent être attribués aux produits d'hydratation du ciment et la structure en feuillet peut être attribuée à la formation du géopolymère utilisé lors de la formulation et qui n'a pas réagi lors de l'hydratation.

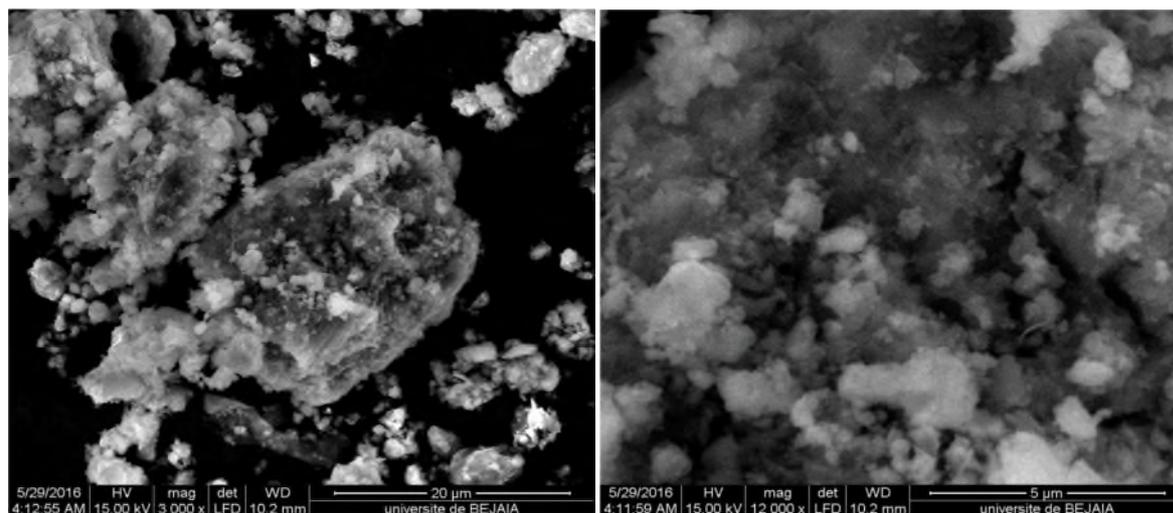


Figure V.16. Micrographie du matériau S/S (C+G+D).

### V.2.3.3. Caractérisation par le test TCLP

Pour s'arrêter sur l'efficacité de la double stabilisation du déchet par une matrice cimentaire renforcée par une matrice géopolymère, une caractérisation chimique par le test TCLP est indispensable. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau (V.14).

Notation	Pb	Zn	Cl <sup>-</sup>	Na	K
Concentration mg/kg	2.774	8.4	1222.4	12760	4400

Tableau V.14. Résultats des concentrations du test TCLP pour le matériau S/S (G+C+D).

Les concentrations enregistrées montrent une diminution remarquable de tous les éléments par rapport aux concentrations de ces éléments dans la substance polluante avant la S/S. Cette diminution due à l'immobilité de ces éléments dans les deux matrices. Cette diminution assure la capacité de ces deux matrices à piéger le maximum des éléments nocifs.

## V.3. comportement des matériaux S/S à la lixiviation

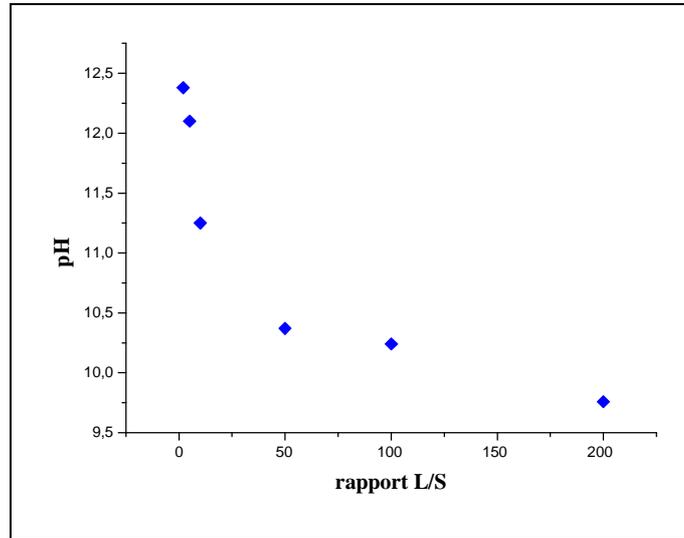
### V.3.1. Test eau de pores et fraction maximale mobilisable (EP-FMM)

#### V.3.1.1. Influence du rapport L/S sur le pH

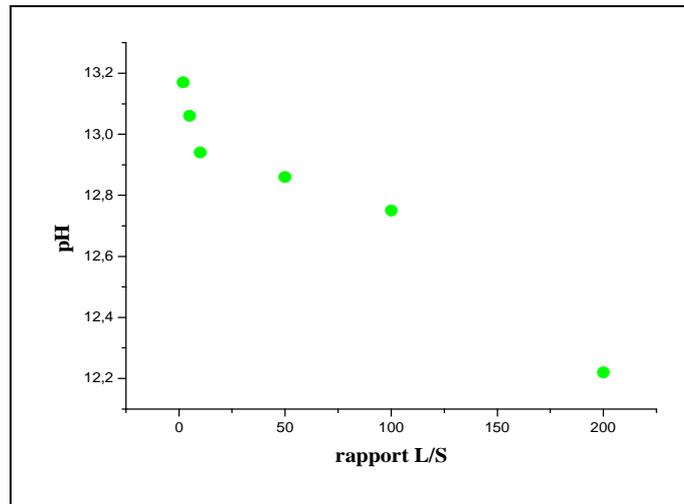
L'évolution du pH observée dans les figures (V.17, V.18, V.19) respectivement correspond aux formulations (G+D), (C+D) et (C+G+D), présente un pH basique.

On enregistre une diminution du pH avec l'augmentation du rapport L/S. ce caractère basique vient de quelques phases minéralogiques qui peuvent être formées au cours de la S/S tel que

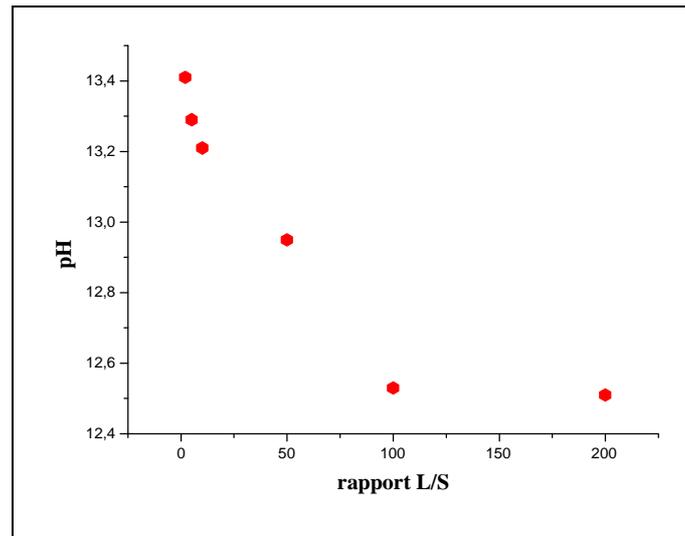
le  $\text{Pb}_4\text{SO}_4(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$   $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et  $3\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . La dissolution de ces phases dans la solution de lixiviation donne des  $\text{OH}^-$ .



**Figure V.17.** Évolution du pH selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S (G+D).



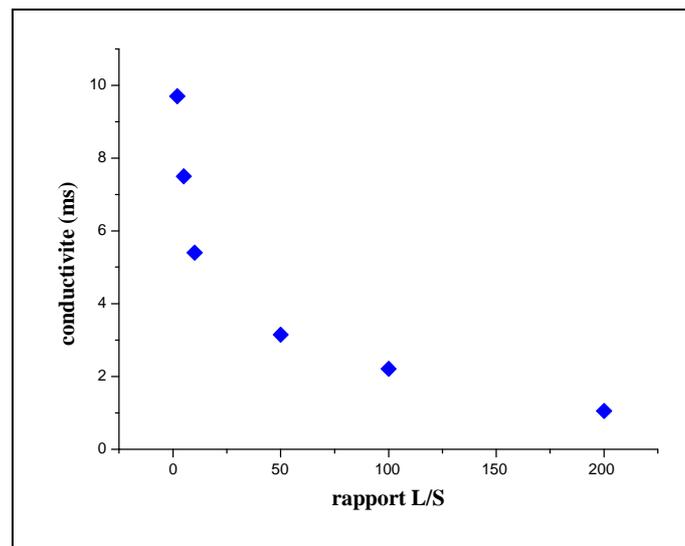
**Figure V.18.** Évolution du pH selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S (C+D).



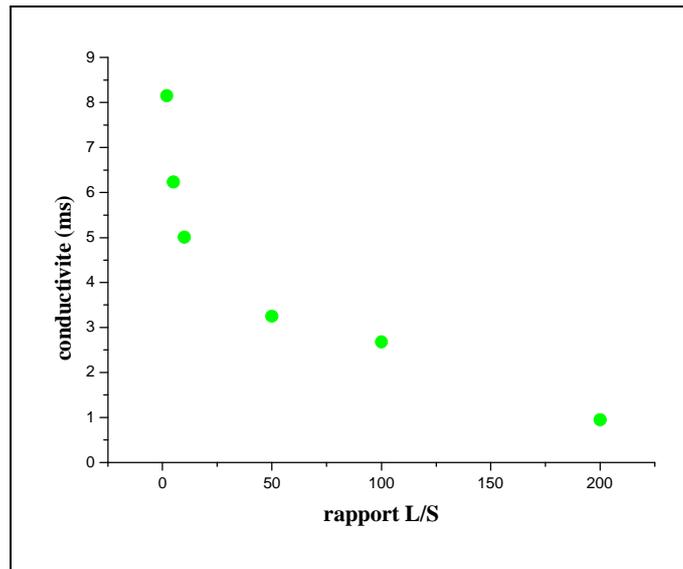
**Figure V.19.** Évolution du pH selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S (G+C+D).

### V.3.1.2. Influence du rapport L/ S sur la conductivité

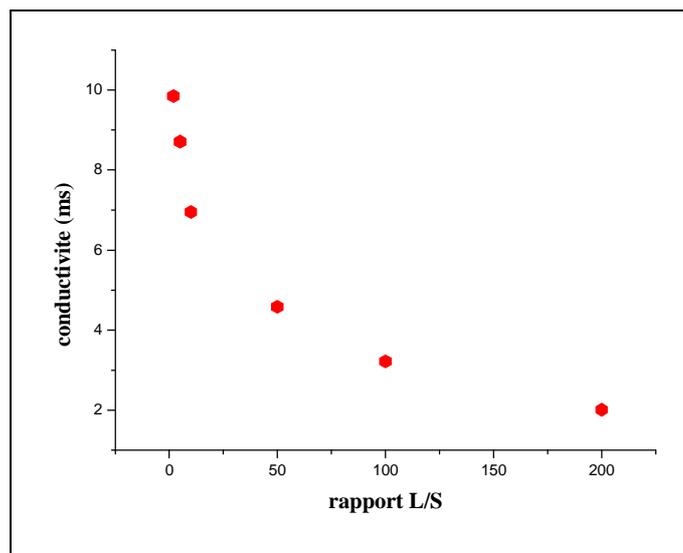
On observe en générale d'après les figures (V.20, V.21, V.22) une augmentation de la conductivité avec la diminution du rapport L/S pour les trois matériaux S/S. l'augmentation de la conductivité est indiquée par la diminution de la force ionique de la solution à analyser. La solubilisation des phases formées au cours de l'hydratation forme des espèces ioniques qui confère cette conductivité de lixiviats obtenus.



**Figure V.20.** Evolution de la conductivité en fonction du rapport L/ S pour le matériau S/S (G+D).



**Figure V.21.** Evolution de la conductivité en fonction du rapport L/ S pour le matériau S/S (C+D).



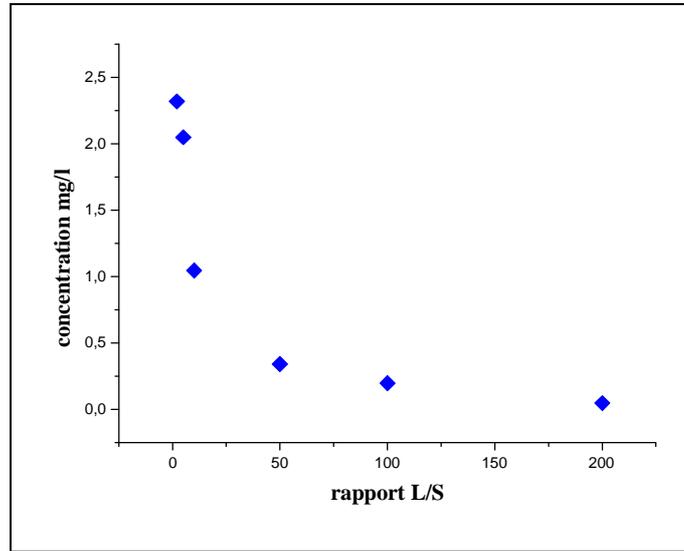
**Figure V.22.** Evolution de la conductivité en fonction du rapport L/ S pour le matériau S/S (G+C+D).

### V.3.1.3. Solubilité des espèces chimiques

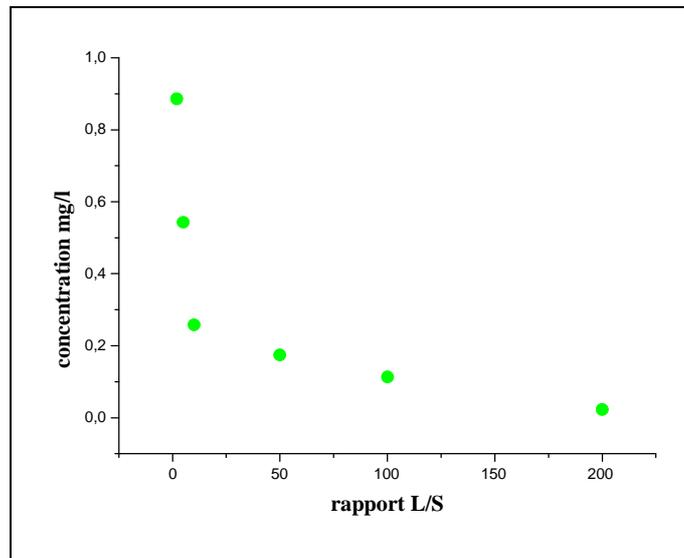
#### ➤ Le zinc

La concentration du zinc augmente avec la diminution du rapport L/S. Le zinc peut être incorporé chimiquement dans tous les produits d'hydratation du ciment.

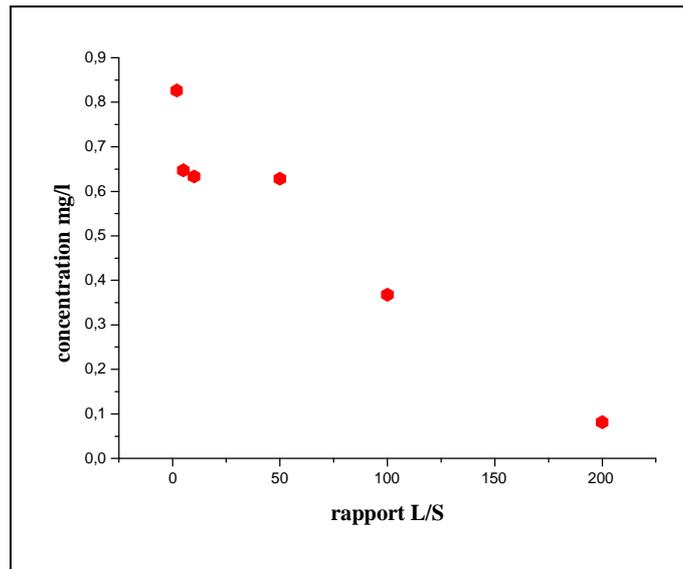
La formulation qui montre le plus grand niveau de solubilité est celle du (G+D). Les concentrations enregistrées sont illustrées dans les figures (V.23, V.24, V.25).



**Figure V.23.** Évolution de concentration du zinc selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S (G+D).



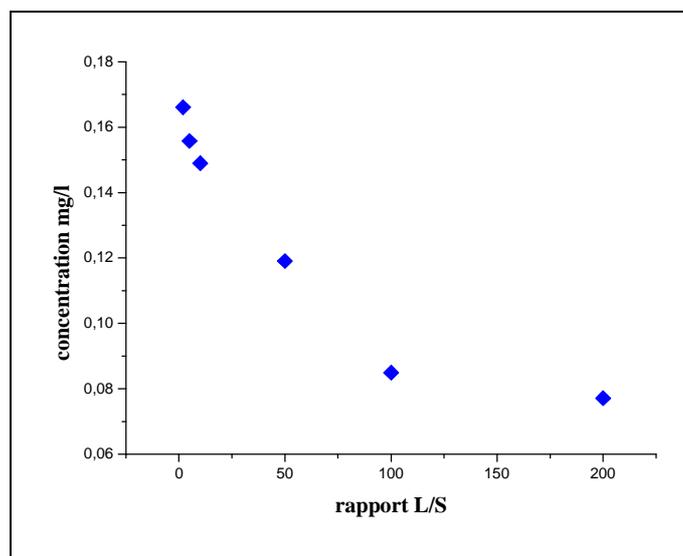
**Figure V.24.** Évolution de concentration du zinc selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S (C+D).



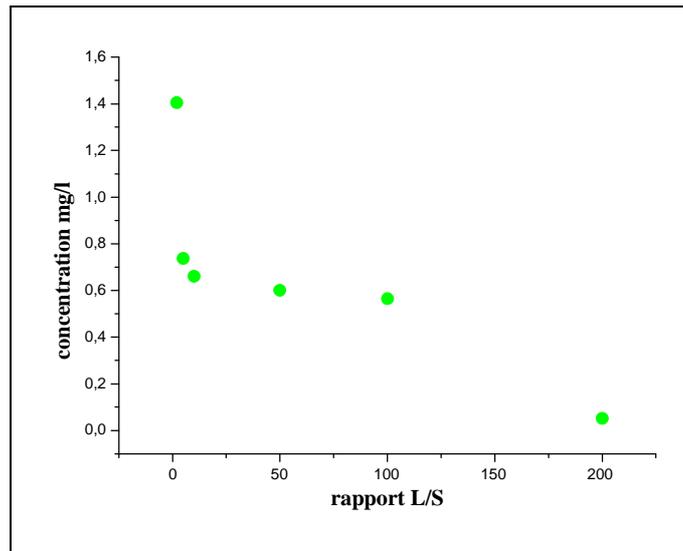
**Figure V.25.** Évolution de concentration du zinc selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S (G+C+D).

➤ **Le plomb**

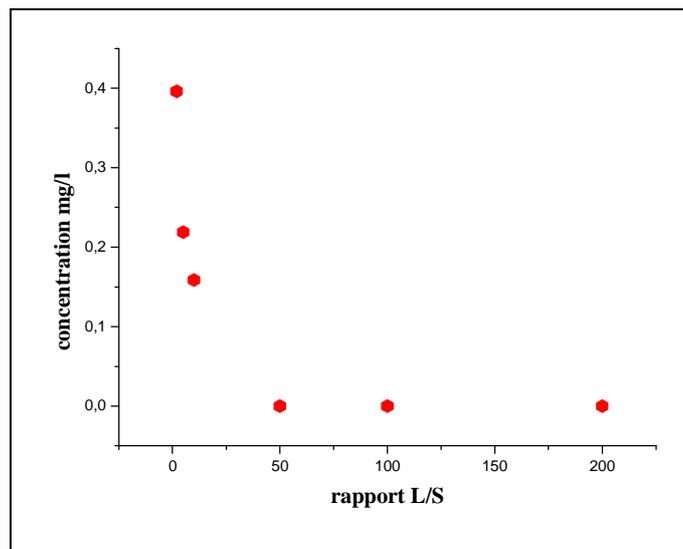
La concentration du plomb augmente avec la diminution du rapport L/S. les résultats présentés dans les figures (V.26, V.27, V.28) Pour chaque matériau montrent que le niveau de solubilité est plus élevé pour la formulation (C+D). On remarque aussi que le niveau de solubilité est nul pour les rapports 50, 100 et 200 du matériau S/S (G+C+D).



**Figure V.26.** Évolution de concentration du plomb selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S (G+D).



**Figure V.27.** Évolution de concentration du plomb selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S (C+D).

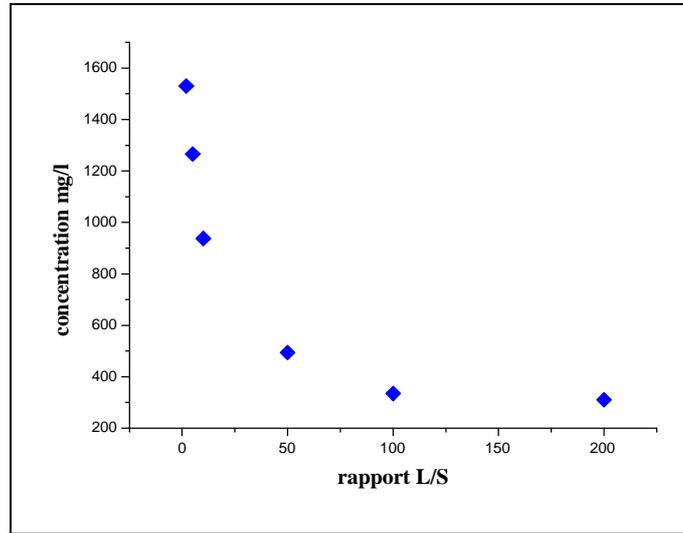


**Figure V.28.** Évolution de concentration du plomb selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S (G+C+D).

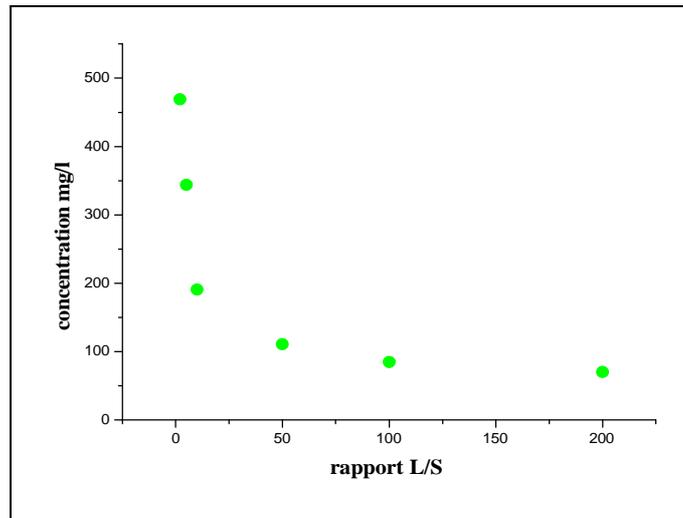
### ➤ Le sodium et le potassium

La concentration du sodium et de potassium dépend du rapport L/S. Ça explique le fait que ces éléments proviennent de la dissolution de phases fortement solubles. Les résultats illustrés dans les figures (V.29, V.30, V.31, V.32, V.33, V.34) montrent que l'eau de pores contient pratiquement toute la quantité disponible de ces éléments et les concentrations du

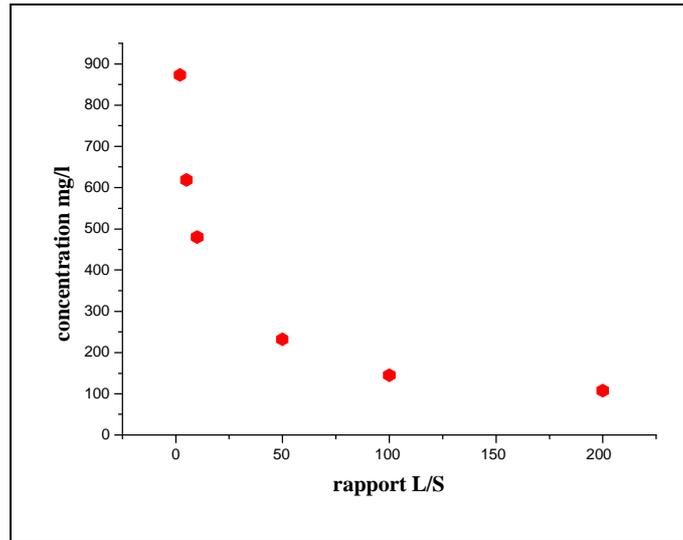
$\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  dans les solutions ayant un rapport L/S grandissant correspondent à la solubilisation presque d'une même masse de  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  dans différents volumes d'eau.



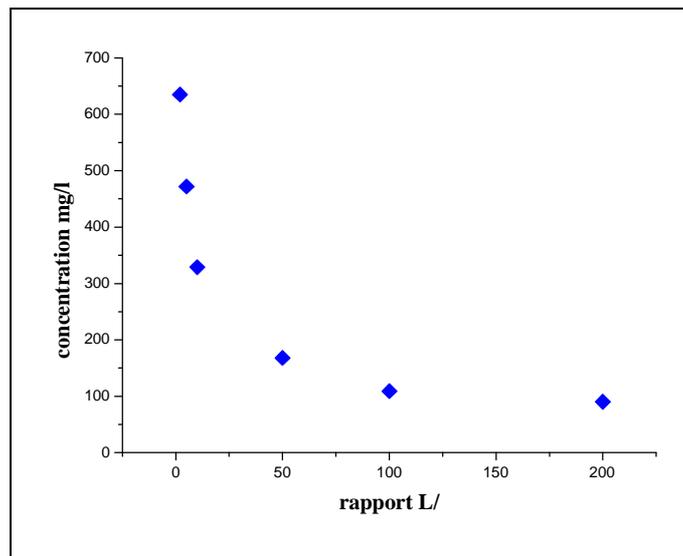
**Figure V.29.** Évolution de concentration du du sodium selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S (G+D).



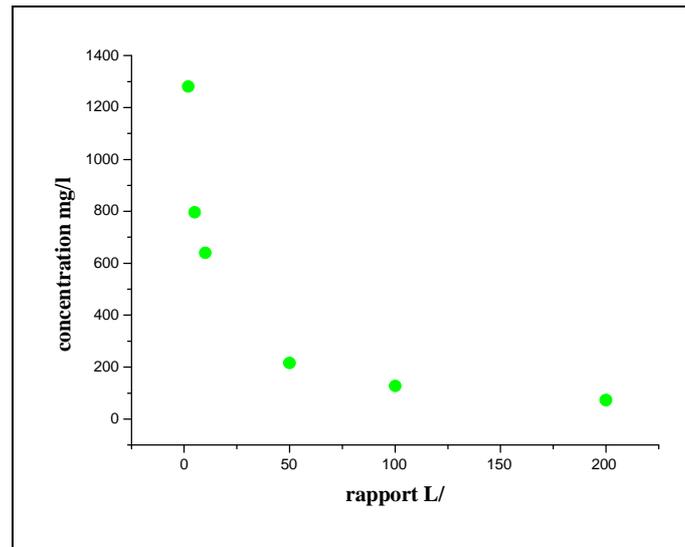
**Figure V.30.** Évolution de concentration du sodium selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S (C+D).



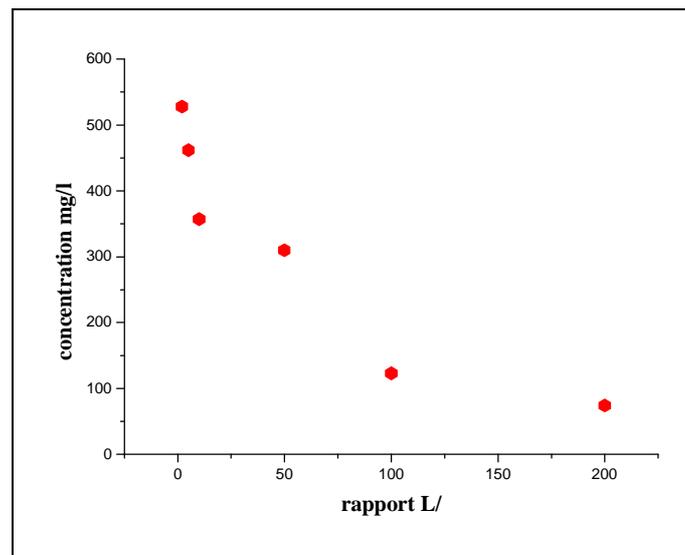
**Figure V.31.** Évolution de concentration du sodium selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S (G+C+D).



**Figure V.32.** Évolution de concentration du potassium selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S (G+D).



**Figure V.33.** Évolution de concentration du potassium selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S (C+D).

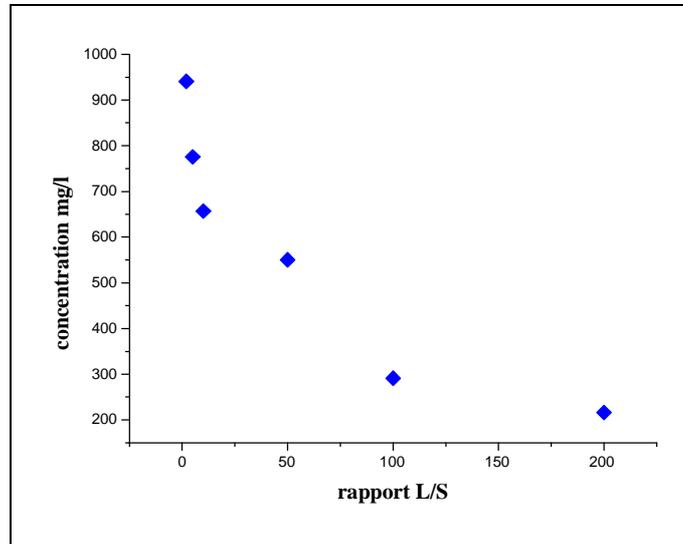


**Figure V.34.** Évolution de concentration du potassium selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S (G+C+D).

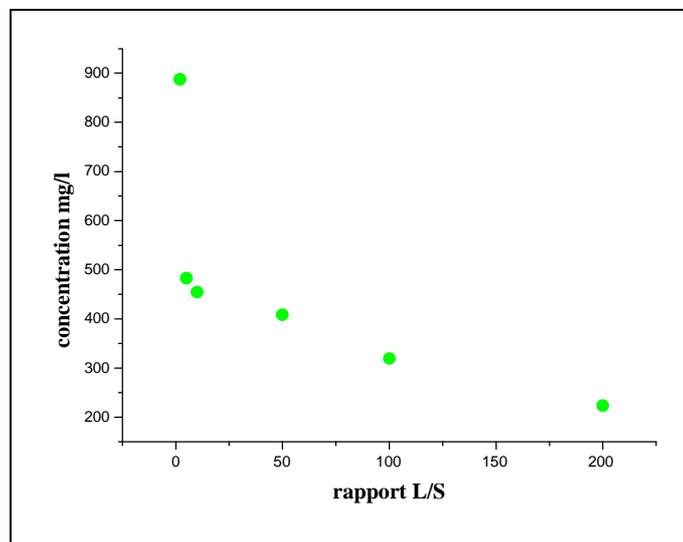
### ➤ Les chlorures

La concentration du  $\text{Cl}^-$  dans les lixiviats est inversement proportionnelle au rapport L/S, elle correspond à la solubilisation d'une même masse de  $\text{Cl}^-$  dans différents volumes d'eau. Le relargage des chlorures est plus important dans le cas du matériau S/S que dans les autres matériaux ayant S/S, comme indiqué sur les figures (V.35, V.36, V.37). La dépendance de la

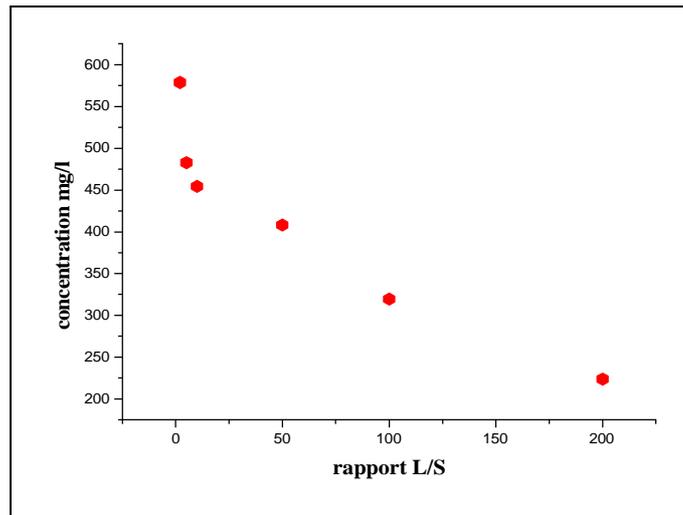
concentration des chlorures du rapport L/S s'explique par le fait que cet élément provient de la dissolution des phases formés lors de la stabilisation/solidification tel que  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et le  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .



**Figure V.35.** Évolution de concentration des chlorures selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S (G+D).



**Figure V.36.** Évolution de concentration des chlorures selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S (C+D).



**Figure V.37.** Évolution de concentration des chlorures selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S (G+C+D).

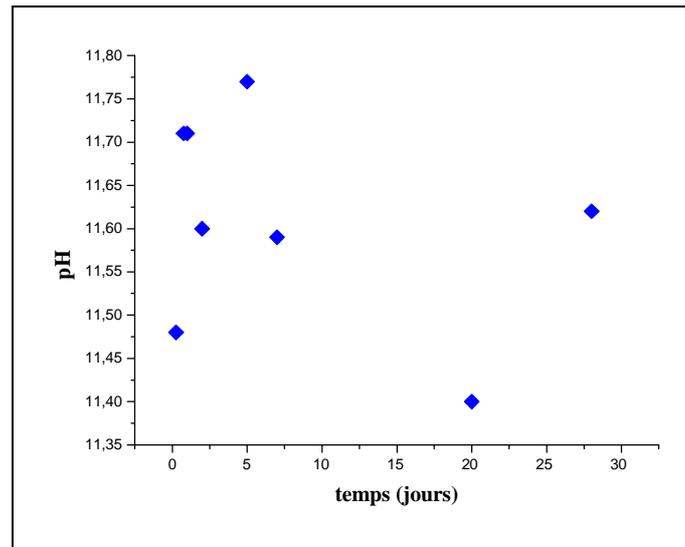
### V.3.2. Test de lixiviation sur monolithe (TLM), dynamique de relargage

La dynamique de relargage a été étudiée sur trois matériaux S/S, (G+D) (C+D) (G+C+D) ayants un rapport E/S=0.5 le test a été effectué en utilisant l'eau déminéralisée pour un ratio L/S=10 cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup> les résultats du test TLM sont les paramètres chimiques de PH, conductivité et les concentrations des espèces chimiques en fonction du temps du contact.

#### V.3.2.1. Matériau S/S (G+D)

##### a. Evolution du PH

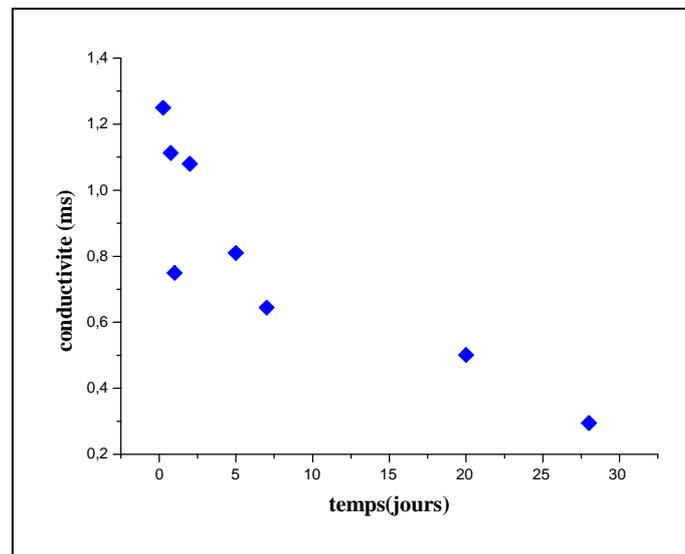
L'évolution du PH en fonction du temps montre une nature alcaline des éluats obtenus après chaque séquence. Les résultats présentés dans la figure (V.38) montre un PH entre 11 et 12 cette alcalinité est due au relargage progressif et continue des espèces chimiques tels que le Na (présente dans le géopolymère) et en grande quantité le K qui forment en présence d'eau des bases alcalines de NaOH et KOH respectivement.



**Figure V.38.** Evolution du pH en fonction du temps pour le matériau S/S (G+D).

b. Evolution de la conductivité

On constate d'après la figure (V.39) que l'évolution de la conductivité est presque identique à celle de pH. La contribution du phénomène de lessivage a augmenté la conductivité au début de la lixiviation, et à la 4<sup>ème</sup> Séquence diminuent car le phénomène de lessivage n'est pas significatif, donc cette force ionique est due seulement aux espèces chimiques relarguées.



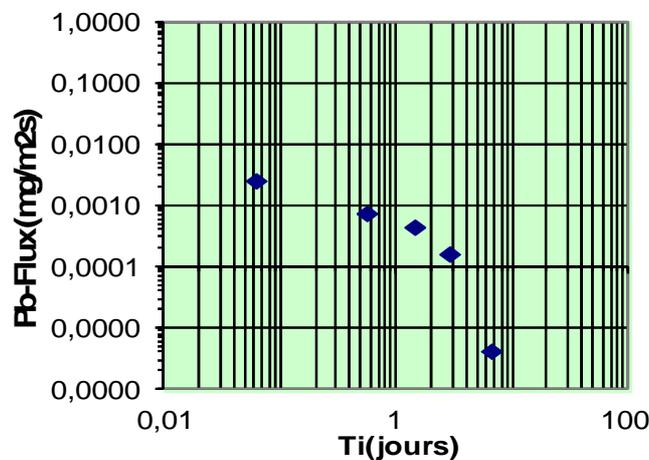
**Figure V.39.** Evolution de la conductivité en fonction du temps pour le matériau S/S (G+D).

## c. Evolution des concentrations des éléments chimiques

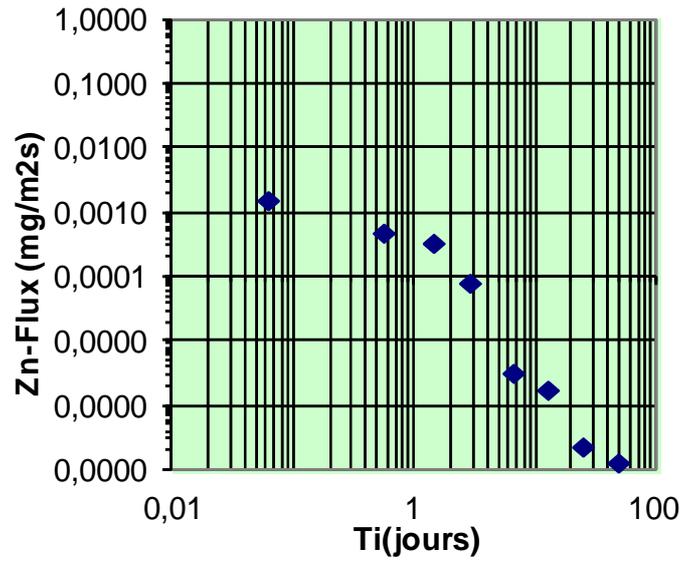
D'après les figures (V.40, V.41, V.42, V.43, V.44) qui représente l'évolution des concentrations des éléments chimiques en fonction du temps dans le milieu neutre, on observe un début de relargage de type diffusional. Les flux de relargage diminuent ensuite plus rapidement à cause d'un phénomène d'épuisement des espèces chimiques disponibles non liées chimiquement dans les matériaux S/S. La contribution des phénomènes de surface (lessivage) au début de la lixiviation augmente les flux relargués.

On remarque que les flux relargués des éléments chimiques Zn, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup> en fonction du temps représente le même comportement. Nous observons que les concentrations diminuent après chaque séquence.

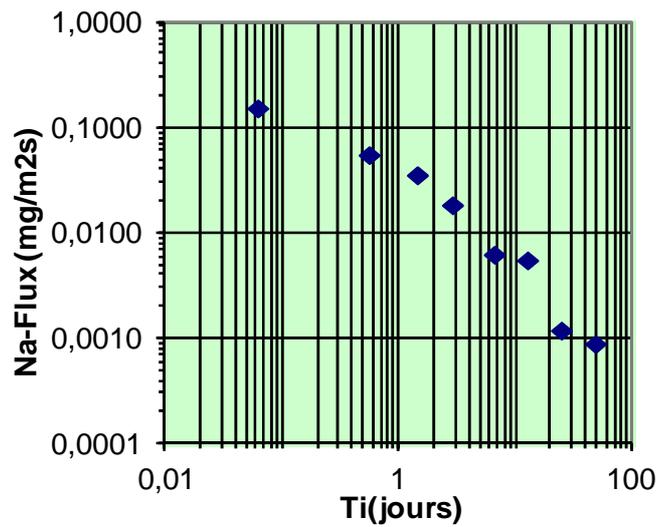
Le plomb se manifeste par une autre manière dans les éluats de lixiviation de même échantillon. On note une diminution de la concentration pour les cinq premières séquences et à partir de la sixième séquence on remarque des concentrations qui sont nulles.



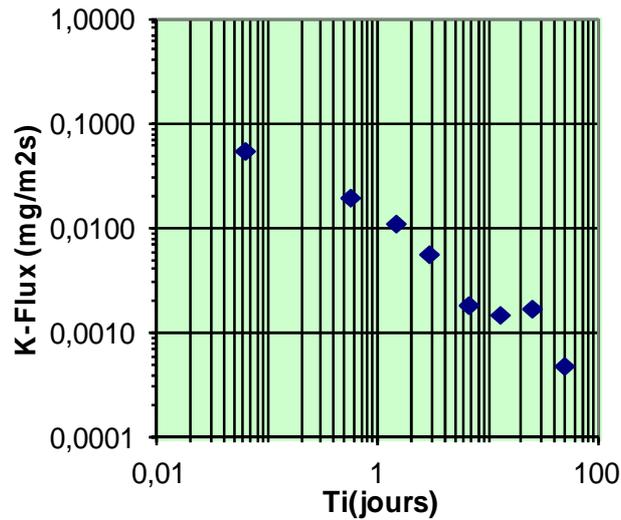
**Figure V.40.** Evolution de concentration du plomb en fonction du temps pour le matériau S/S (G+D).



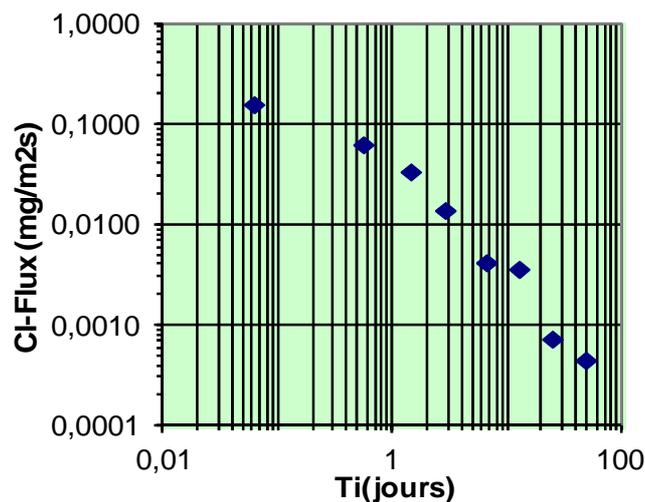
**Figure V.41.** Evolution de concentration du zinc en fonction du temps pour le matériau S/S (G+D).



**Figure V.42.** Evolution de concentration du sodium en fonction du temps pour le matériau S/S (G+D).



**Figure V.43.** Evolution de concentration du potassium en fonction du temps pour le matériau S/S (G+D).

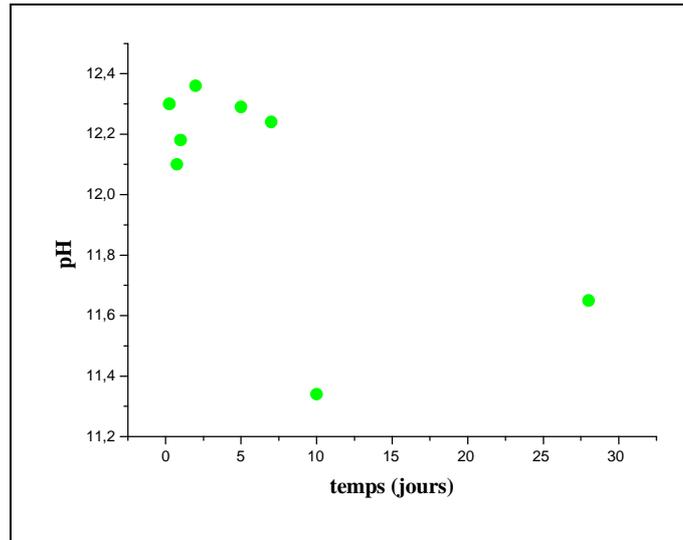


**Figure V.44.** Evolution de concentration des chlorures en fonction du temps pour le matériau S/S (G+D).

### V.3.2.2. Matériau S/S (C+D) (E/C=0.5)

#### a. Evolution du PH

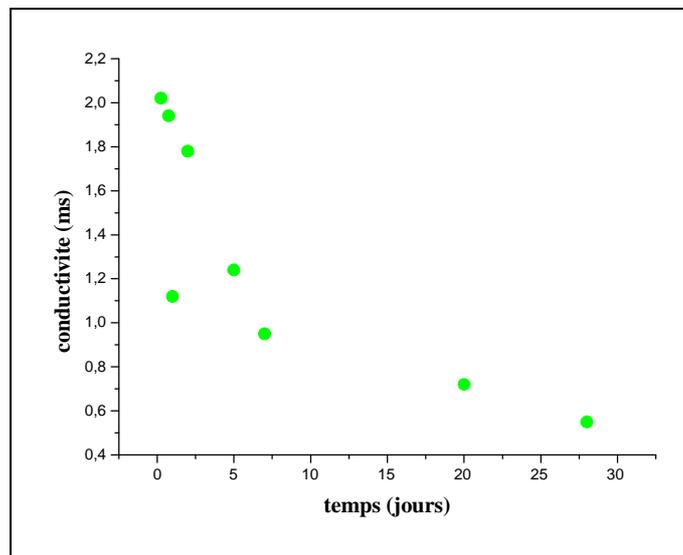
Les éluats récupérés pour ce matériau mortier S/S montrent une nature basique, les alcalins ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) sont relargués par diffusion dès le contact avec la solution de lixiviation. Les valeurs du PH enregistrées comprises entre 12 et 12,5. Elles sont variées d'une séquence à l'autre. Donc l'apparition des phases alcalines KOH et NaOH donne aux solutions de lixiviation le caractère basique.



**Figure V.45.** Evolution du pH en fonction du temps pour le matériau S/S (C+D).

b. Evolution de la conductivité

L'évolution de la conductivité illustrée dans la figure (V.46) montre le même comportement a celle du matériau S/S (G+D). l'augmentation de la conductivité au début de la lixiviation est due au phénomène de lessivage. La conductivité diminuent après a cause de l'absence du ce phénomène. La conductivité alors est due uniquement aux espèces chimiques relargués.

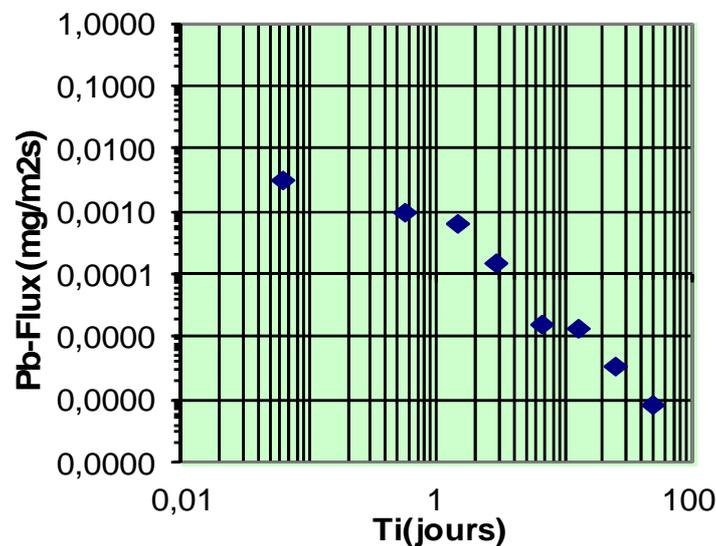


**Figure V. 46.** Evolution de la conductivité en fonction du temps pour le matériau S/S (C+D).

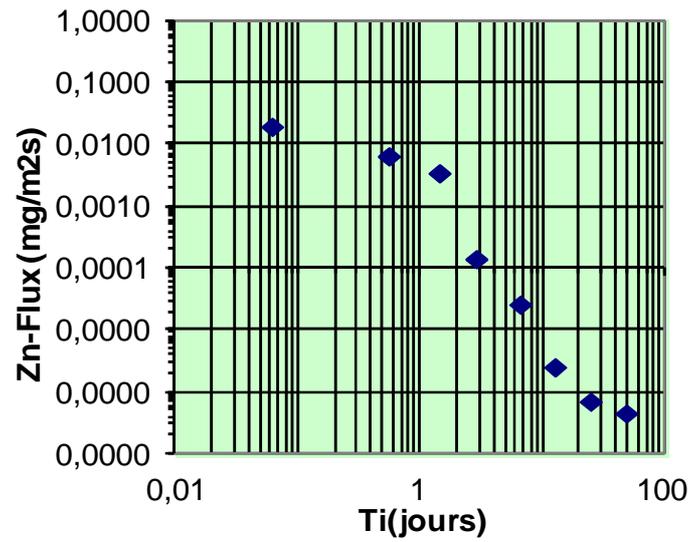
## c. Evolution des concentrations des espèces chimiques

Dans le cas du matériau S/S C+D, le flux relargué en fonction du temps de contact dans un milieu neutre de différentes espèces chimiques est de type diffusif. Comme les figures (V.47, V.48, V.49, V.50, V.51) montrent, le relargage diminue ensuite rapidement à cause d'un phénomène d'épuisement des espèces chimiques disponibles non liées chimiquement dans les matériaux S/S. La contribution des phénomènes de lessivage de la surface externe au début de la lixiviation augmente les quantités des flux relargués.

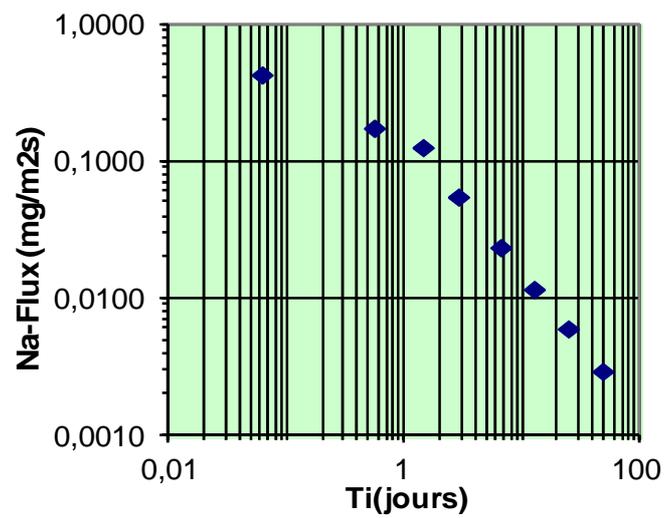
L'évolution des concentrations des éléments chimiques des éluats de lixiviation en fonction du temps a le même comportement, les concentrations diminuent rapidement avec chaque renouvellement.



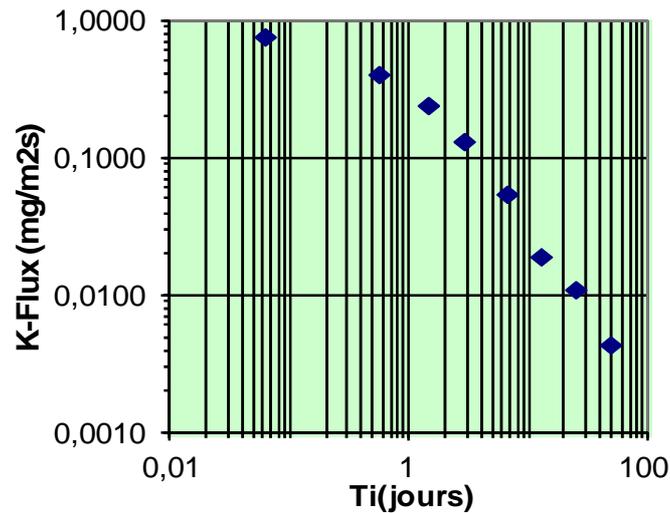
**Figure V.47.** Evolution de concentration du plomb en fonction du temps pour le matériau S/S (C+D).



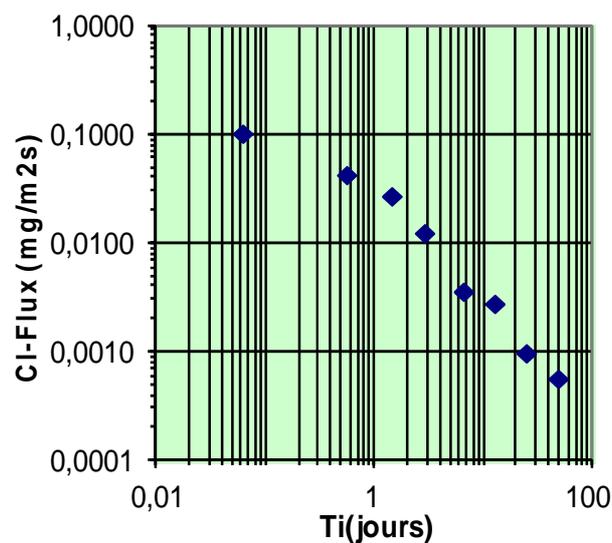
**Figure V.48.** Evolution de concentration du zinc en fonction du temps pour le matériau S/S (C+D).



**Figure V.49.** Evolution de concentration du sodium en fonction du temps pour le matériau S/S (C+D).



**Figure V.50.** Evolution de concentration du potassium en fonction du temps pour le matériau S/S (C+D).

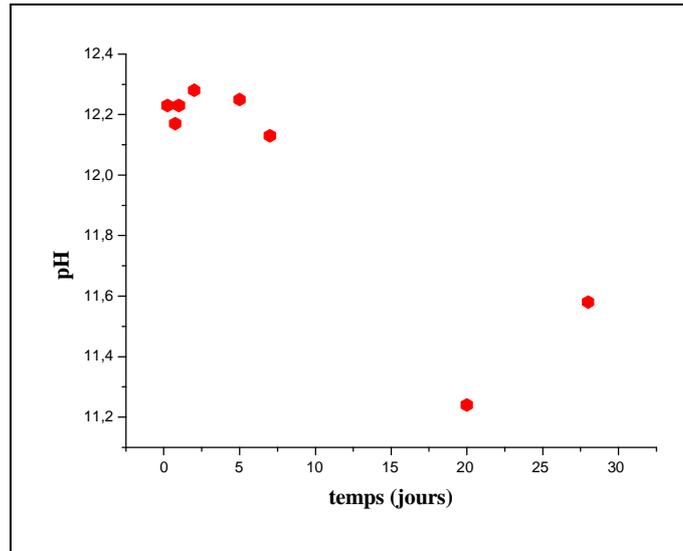


**Figure V.51.** Evolution de concentration des chlorures en fonction du temps pour le matériau S/S (C+D).

#### V.4.2.3. Matériau S/S (G+C+D) double stabilisation (avec 30% de déchets, E/C=0.5)

##### a. Evolution du PH

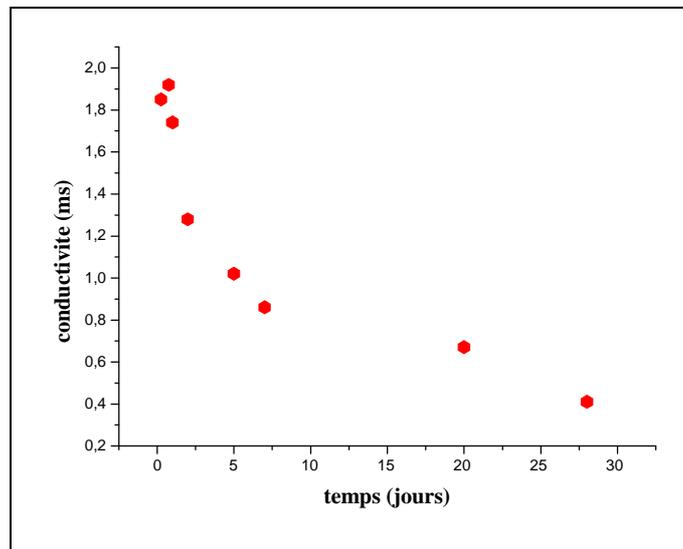
Les valeurs de PH enregistrées en fonction de chaque séquence montrent un niveau de basicité pour les différents éluats récupérés. Ces éluats ont un PH entre 11 et 12.3 comme le montre la figure (V.52). Des espèces chimiques tels que le Na et K qui forment en présence d'eau des bases alcalines de NaOH et KOH sont responsable de la nature alcaline des solutions de lixiviation.



**Figure V.52.** Evolution du pH en fonction du temps pour le matériau S/S (C+G+D).

b. Evolution de la conductivité

D'après la figure (V.53) qui illustre l'évolution de la conductivité en fonction du temps du matériau S/S (G+C+D), on note que l'évolution de la conductivité est identique à celle des deux autres matériaux S/S. dans ce cas le phénomène de lessivage est aussi le responsable sur l'augmentation de la conductivité au début de la lixiviation. Après et par le fait que ce phénomène n'est pas encore significatif, la force ionique alors due seulement aux espèces chimiques lixiviés.



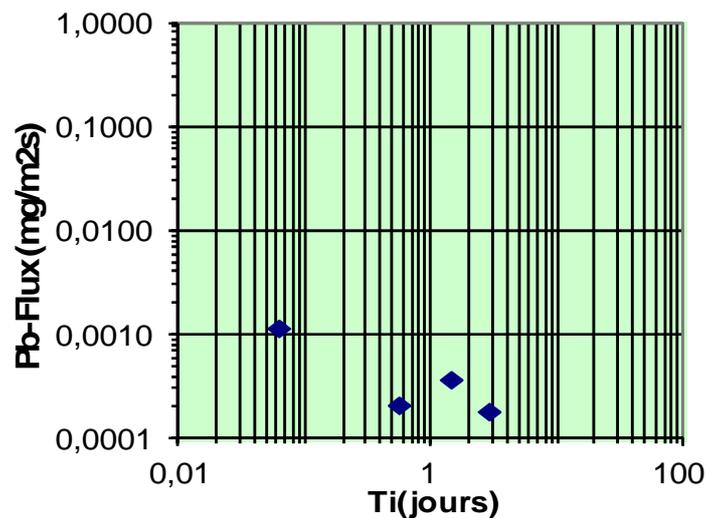
**Figure V.53.** Evolution de la conductivité en fonction du temps pour le matériau S/S (G+C+D).

## c. Evolution des concentrations des éléments chimiques

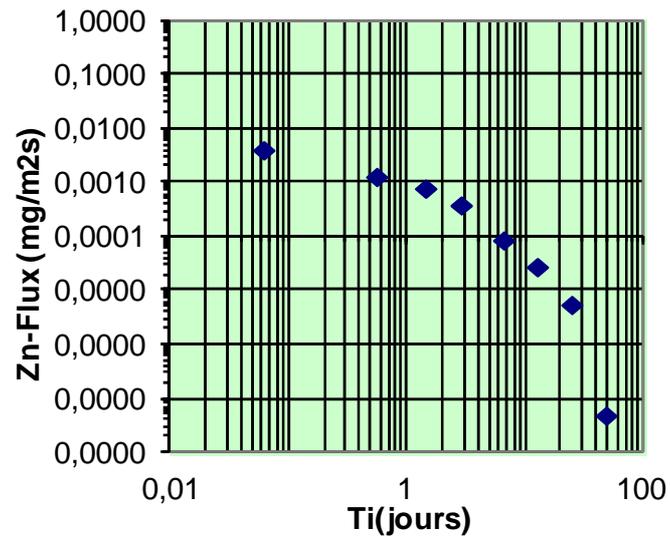
Les figures (V.54, V.55, V.56, V.57, V.58) présentent l'évolution des flux de relargage en fonction du temps pour le matériau S/S (G+C+D). le début de relargage de ce matériau est aussi de type diffusif. Le flux diminue ensuite rapidement à cause du même phénomène qui est influé sur les deux matériaux précédents qui est l'épuisement des espèces chimiques disponibles non liées chimiquement dans les matériaux S/S.

Les concentrations des éléments Zn, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup> et K représentent la même allure, ces concentrations diminuent progressivement en fonction du temps.

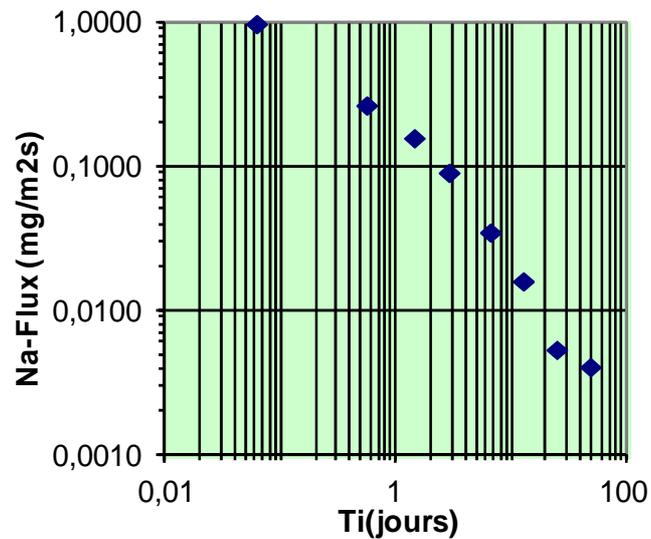
Le plomb montre un comportement différent. La concentration du plomb diminue dans les quatre premières séquences. A partir de la sixième séquence on enregistre des concentrations nulles.



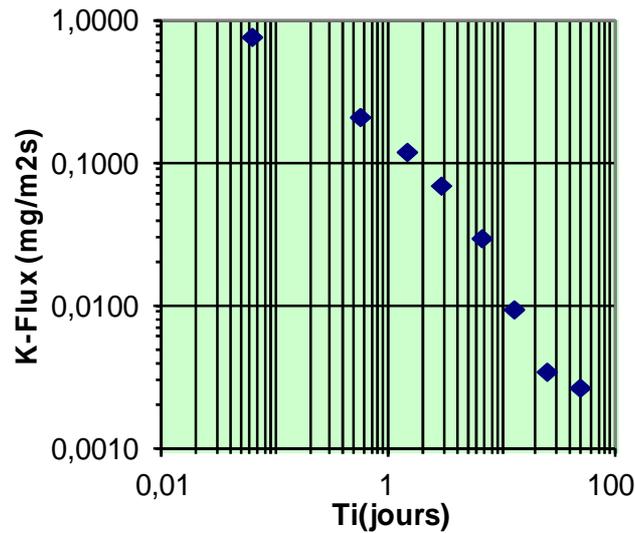
**Figure V.54.** Evolution de la concentration du plomb en fonction du temps pour le matériau S/S (G+C+D).



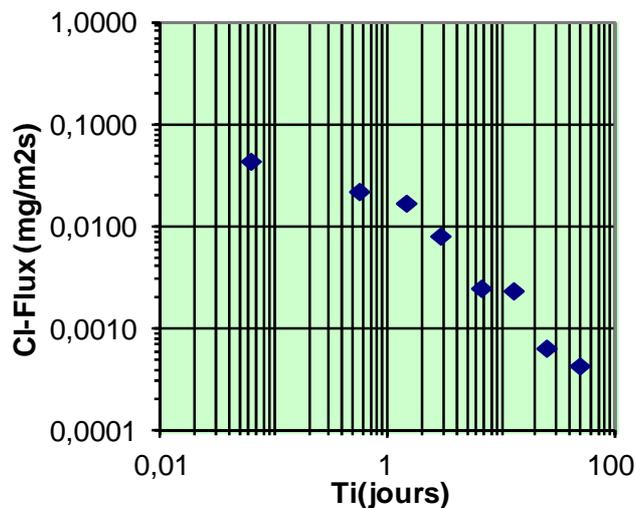
**Figure V.55.** Evolution de la concentration du zinc en fonction du temps pour le matériau S/S (G+C+D).



**Figure V.56.** Evolution de la concentration du sodium en fonction du temps pour le matériau S/S (G+C+D).



**Figure V.57.** Evolution de la concentration du potassium en fonction du temps pour le matériau S/S (G+C+D).



**Figure V.58.** Evolution de la concentration des chlorures en fonction du temps pour le matériau S/S (G+C+D).

#### V.4.2. Le test influence du pH (IpH)

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

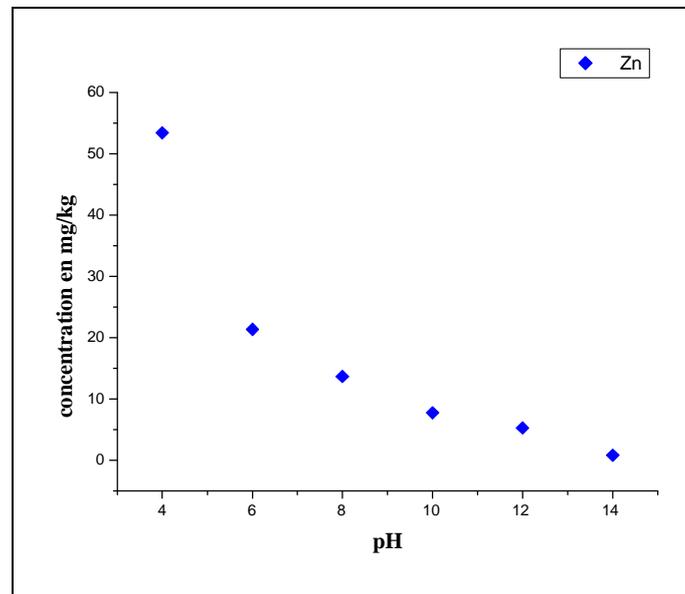
#### V.4.2.1. Solubilisation en fonction du pH

La solubilisation des espèces chimiques contenues dans les matériaux, en fonction du pH, est présente dans les figures qui suivent. Selon le comportement en fonction du pH, nous pouvons classer les espèces en deux catégories :

- ✓ Les espèces non dépendantes du pH (le sodium, le potassium et les chlorures) ;
- ✓ Les espèces dépendantes du pH (le plomb et le zinc).

##### ➤ Le zinc

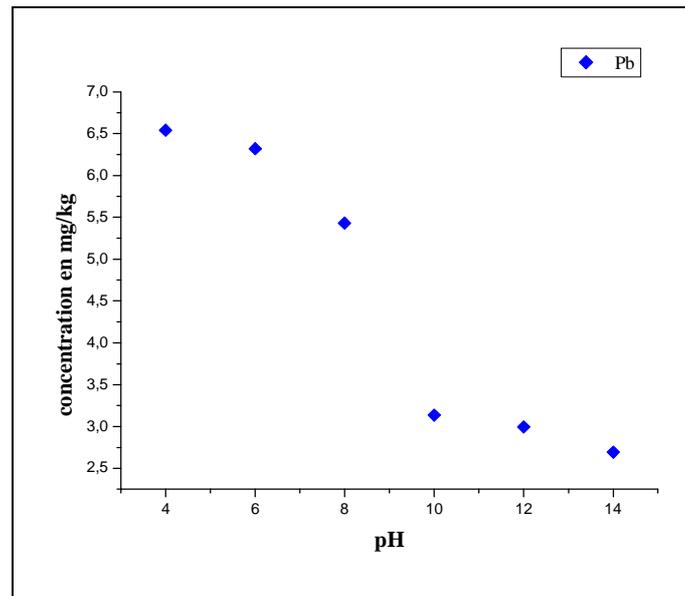
La figure (V.59) représente la solubilité du le zinc en fonction du pH. On note que les concentrations du zinc diminuent avec l'augmentation du pH dans les deux domaines de basicité et d'acidité (de pH=4 à pH=14).



**Figure V.59.** Evolution de la concentration du zinc en fonction du pH pour le matériau S/S (G+C+D).

##### ➤ Le plomb

D'après la figure (V.60) on remarque que le plomb a le même comportement que le zinc. On note alors une diminution des concentrations en fonction de l'augmentation du pH. Ce phénomène peut s'expliquer par la désactivation du rôle liant vis-à-vis du plomb. En rappel, le plomb se présente en milieu basique sous forme de complexe  $Pb(OH)^-_3$  ou se précipite sous forme des sulfates, carbonates ou  $Pb(OH)_2$  même si on suppose qu'il n'est plus sous forme de  $PbO$  après l'hydratation du ciment.



**Figure V.60.** Evolution de la concentration du plomb en fonction du pH pour le matériau S/S (G+C+D).

➤ **Le sodium et le potassium**

D'après les résultats de la figure (V.61) on remarque que les solutions contiennent du Na et K contribuant à l'alcalinité des matériaux. La quantité extraite de Na et K concorde avec l'alcalinité totale des matériaux.

L'évolution de la concentration du K peut être identifiée dans trois zones :

La zone I :  $4 \leq \text{pH} \leq 6$  : les concentrations sont presque constantes.

La zone II :  $6 \leq \text{pH} \leq 10$  : les concentrations augmentent progressivement.

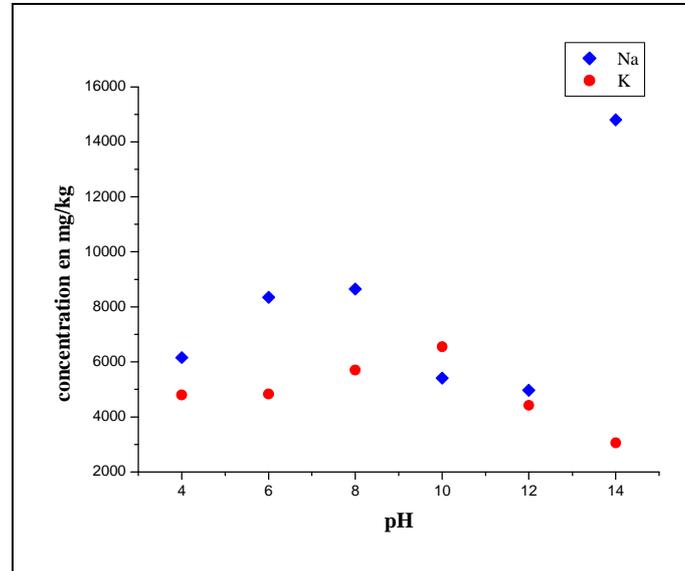
La zone III :  $\text{pH} > 10$  : on note une diminution de la concentration du K et on enregistre la concentration la plus petite à  $\text{pH}=14$ .

Les concentrations de Na montrent aussi trois niveaux de solubilisation mais il ne comporte pas à la même façon de celle du K. alors on détecte :

La zone I :  $4 \leq \text{pH} \leq 8$  : augmentation de la concentration avec une stabilité entre  $\text{pH}=6$  et  $\text{pH}=8$ .

La zone II :  $8 \leq \text{pH} \leq 12$  : diminution de la solubilisation avec l'enregistrement des concentrations faibles.

La zone III :  $12 < \text{pH} \leq 14$  : augmentation très élevée de la concentration du Na.

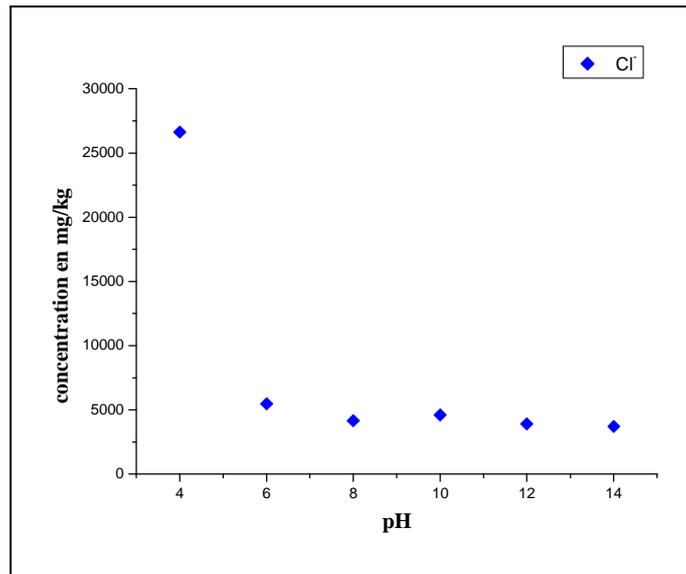


**Figure V.61.** Evolution de la concentration du sodium et de potassium en fonction du pH pour le matériau S/S (G+C+D).

### ➤ Les chlorures

Les différents constituants du matériau s/s contiennent des traces de chlorure sauf le metakaolin. Cela explique les concentrations obtenues en fonction du pH, sachant que le comportement des chlorures est considéré indépendant du pH. Les concentrations obtenues sont présentées dans la figure (V.62)

On note une concentration très élevée à  $\text{pH} = 2$  après on note aussi que les concentrations diminuent à des valeurs proches de  $\text{pH} = 4$  à  $\text{pH} = 14$ .



**Figure V.62.** Evolution de la concentration des chlorures en fonction du pH pour le matériau S/S (G+C+D).

# CONCLUSION

### CONCLUSION GENERALE

Le traitement par stabilisation et solidification permet d'immobiliser les contaminants par des mécanismes chimiques ou physiques.

Les principaux bénéfices d'un traitement par stabilisation et solidification sont :

- ✓ La diminution de la solubilité et de la toxicité des contaminants;
  
- ✓ La diminution de la surface de contact à l'environnement à travers de laquelle les contaminants peuvent migrer.

Notre travail repose sur l'application du procédé de Stabilisation/Solidification sur les déchets récupérés de l'unité BCR Bordj-Menaël Algérie par l'utilisation d'une matrice cimentaire et une matrice géopolymère.

L'exploitation des résultats des tests de caractérisation appliqués sur les matériaux poreux obtenus par procédés S/S nous permet de tirer les conclusions suivantes :

- La synthèse du géopolymère a été confirmée par l'ensemble de caractérisations réalisées à savoir (MEB et IR).
  
- L'analyse des poudres des matériaux S/S a montré une rétention et un piégeage des métaux lourds contenus dans le déchet brut dans les phases minéralogiques identifiées.
  
- La formulation qui présente la meilleure résistance mécanique pour le matériau S/S (G+C+D) est la formulation à 30% du G+D.

Les tests de lixiviation proposés tels que le test de la toxicité caractéristique (TCLP) le test de l'Eau des Pores (EP) / test de fraction maximale mobilisable (FMM), et le test de lixiviation sur monolithe TLM, qui visent à déterminer les propriétés intrinsèques et à déterminer le comportement à la lixiviation des polluants intégrés dans la pâte à ciment et la pâte géopolymère, ont montré que :

- Le matériau S/S G+C+D a le meilleur taux de rétention des métaux lourds selon le test TCLP. Les deux autres matériaux S/S (C+D et G+D) ont des taux de rétention moins élevés.
  
- Le test TLM a montré que le phénomène diffusif et lessivage qui contrôlent le relargage des métaux à travers les matériaux S/S. Les résultats du test ont montré

## CONCLUSION GENERALE

---

que les flux relargués dans le matériau S/S G+C+D sont faibles par rapport à ceux relargués dans d'autres matériaux S/S.

Finalement on peut dire que la double stabilisation effectuée sur le déchet de l'unité BCR faite à base d'une pâte à ciment montre une grande efficacité.

Le ciment peut être substitué par le géopolymère pour des raisons économiques afin de minimiser le cout de la stabilisation/solidification.

- [1] M.Tabet Aoul «Types de Traitement des Déchets Solides Urbains Evaluation des Coûts et Impacts sur l'Environnement » Document. 2001. 97,102 p.
- [2] Commission universitaire de sécurité et sante au travail romande. « gestion des déchets ». Version 2. 2008.
- [3] CEDRIC VERWILGHEN, «Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d'Usines d'Incinération d'Ordures Ménagères ». Thèse de doctorat. Université de Toulouse III. 2006.
- [4] Hamza CHENITI. « la gestion des déchets urbains solides : cas de la ville d'Annaba. ». THESE de Doctorat. Université Badji Mokhtar. Annaba . 2014
- [5] Bruno Debray « Systèmes d'aide à la décision pour le traitement des déchets industriels spéciaux ». Thèse de doctorat. Université de Lyon. 1977.
- [6] L.Y. Maystre et al, Déchets urbains, nature et caractérisation, Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, 1994. 220 p.
- [8] A. Damien « Guide du traitement des déchets » Dunod, Paris, 2nde édition, 2002
- [9] Rogaume, T, 2006. Gestion des déchets: réglementation, organisation, mise en œuvre, ellipses. Techno scup, Paris.
- [10] REDJAL OMAR, Phénomène de prolifération des déchets urbains et stratégie de réservation de l'écosystème- Exemple de Constantine - ». Mémoire de magistère. Université de Mentouri. 2005.
- [11] DAHMANE SANAA. « Evaluation de la gestion des déchets ménagers et assimilés de la ville d'Oran ». Mémoire Magister. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran.2012.
- [12] LACHI A.HALIM Mémoire de fin d'étude en génie chimique 2011/2012
- [13] Le gouvernement du grand duche de luxembourg ministre de developpement durable et d'infraction. « Plan général de gestion des déchets ». 2010.
- [14] Jean-Paul Pothet. « Emballage et environnement ». Techniques de l'Ingénieur. 2000
- [15] Catherine Fantozzi-merk. « Science et technique du déchet ». Thèse de doctorat institut national des sciences appliquées de Lyon. 2003.
- [16] A JEAN Emmanuel Aubert LMD, INSA/UPS.135, avenue de Rangueil, 31077 Toulouse sedex

[17] CHAABANE LOUBNA « Méthodologie d'évaluation environnementale des déchets ultimes stabilisés/solidifiés par des liants hydrauliques ». mémoire de Magistère. 2014

[18] THI MY DUNG HUYNH. « Impacts des métaux lourds sur l'interaction plante/ ver de terre/microflore tellurique ». Thèse de Doctorat. Université paris EST. 2009

[19] BENDADA KHIEREDDINE, BOULAKRADECHE MOHAMED WALID. « Optimisation des conditions de dosage par spectroscopie d'absorption atomique (SAAF et SAAET) : Application à la détermination de la pollution et de la bioaccumulation des métaux lourds ». Mémoire de Master, université de Houari Boumediene (U.S.T.H.B). 2011

[20] LACOUE-LABARTHE, THOMAS. « Incorporation des métaux dans les œufs de la seiche commune *Sepia officinalis* et effets potentiels sur les fonctions digestives et Immunitaires ». Thèse de doctorat : Océanologie Biologique & Environnement Marin. 2007, 200 p.

[21] BELANGER DAVID. « Utilisation de la faune macrobenthique comme bio indicateur de la qualité de l'environnement marin côtier. Canada, Août 2009, 67p.

[22] A. KABATA-PENDIAS, H. PENDIAS. « Trace elements in soils and plants ». CRC Presse. London. 2001

[23] M. BISSON. « Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Manganèse et ses dérivés ». INERIS. 25 avril 2007. [Page consultée le 06/05/2011]. 66p. Le document est disponible sur internet: <<http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2795> >.

[24] CLAUDE FERRIERES . « MISSION INDUSTRIELLE DANS L'ATMOSPHERE » parc technologique Alata. B. PN°02.60550 VERNEUIL-EN-HALARTTE , France.

[25] PICHARD ANNICK. « Fiche de données toxicologiques et environnementales des Substances chimiques, plomb et ses dérivés ». INERIS. 03 avril 2003. [Page consultée le 06/05/2011]. 90p. le document est disponible sur internet: <<http://194.69.194.227/alexandrie7/dyn/portal/index.seam;jsessionid=ac0967f1a4b9380c6129b6b1a1dd?binaryFileId=941&page=alo&aloId=941&actionMethod=dyn%2Fportal%2Findex.xhtml%3AdownloadAttachment.download&cid=22101> >.

- [26] GUNNAR, F. NODBERG. BRUCE, A. NODBERG F,W. FRIBERG L. Handbook on the toxicologie of metals. 3<sup>ème</sup> édition. Academic Press, 25 juin 2007. 1024 p
- [27] PICHARD, A. « Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, cuivre et ses dérivés ». INERIS.11 avril 2003. [Page consultée le 06/05/2011]. 66p. le document est disponible sur internet :  
< [www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2751](http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2751) >.
- [28] NESTEL, P. DAVIDSSON, L. « Anémie carence en fer et anémie ferriprive ». Etat Unis d'Amérique. press. 2003.
- [29] MARIE LOUSTAU CAZALET. « Caractérisation physico-chimique d'un sédiment marin traité aux liants hydrauliques -Évaluation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques-». Thèse de doctorat. L'Institut des Sciences Appliquées de Lyon. 2012
- [30] JULIEN BERTHOLON. « Les déchets solides de l'incinération des ordures ménagères ». Mémoire de fin de cycle. Université de Cergy-Pontoise. 2002
- [31] M. BENZAAZOUA, B. BUSSIÈRE, T. BELEM. « Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels». VertigO – La revue en sciences de l'environnement. 2006. 1,11p
- [32] A. IMYIM. « Méthodologie d'évaluation environnementale des déchets stabilisés /solidifiés par liants hydrauliques ». Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. 2000.
- [33]J. MEHU. « Stabilisation à base de liants hydrauliques de matériaux ou déchets contaminés par des polluants organiques ». Étude RE.CO.R.D N° 99-0325/1A. 2000.
- [34] V. MIJNO. « Modifications de la composition de déchets métallifères, miniers et industriels, stabilisés par liants hydrauliques et soumis à des tests de lixiviation ». Thèse de doctorat. Université de Limoges. 2007.
- [35] JEROME STERPENICH. « Altération des vitraux médiévaux contributions a l'étude du comportement a long terme des verres de confinement ». Thèse de doctorat. Université Henri Poincaré. Nancy I.1998
- [36] PIERRE MOSZKOWICZ, RADU BARNA, « Stabilisation-solidification des déchets ». Techniques de l'Ingénieur.2000
- [37] COLOMBANO, A. SAADA, V « Quelles techniques pour quels traitements - Analyse coûts-bénéfices ». Rapport Final BRGM/RP - 58609 – France. Juin 2010.
- [38] VIPULANANDAN C, AND KRISHNAN. «Solidification/stabilization of phenolic waste with cementitious and polymeric materials». Journal of Hazardous Materials.1990

- [39] VIPULANANDAN C. «Effect of Clays and cement on the solidification/stabilization of phenol contaminated soils». livre Waste Management. 1995
- [40] J DIET. «Stabilisation / Solidification des déchets : Perturbation de l'hydratation du ciment de portland par les substances contenues dans les boues d'hydroxydes métalliques». Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. 1996.
- [41] Sanchez, F. « Étude de la lixiviation de milieux poreux contenant des espèces solubles : Application au cas des déchets solidifiés par liants hydrauliques ». Thèse de doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. 1996
- [42] WAHIB BERROUANE. « Récupération des boues des bacs de stockage du pétrole brut dans le béton ». Mémoire de Magistère. Université des sciences et de la technologie d'Oran. 2014
- [43] V.OLDER. «hydratation setting and hardening of portland cement». Livre chemistry of cement and concrete. chap six. Arnold. 4ème edition. 1998.
- [44] B.ASMAHANE. «Valorisation des poussières de four dans l'industrie cimentière dans le procédé de stabilisation des déchets». Diplôme d'ingénieur d'état. Université de Saida. 2011
- [45] KHANOUS AMAR. « Optimisation du taux de calcaire pour la production d'un nouveau ciment blanc 42,5n ». Mémoire de magistère. Université des sciences et de la technologie d'Oran. 2014
- [46] Guillon, E. « Durabilité des matériaux cimentaires - Modélisation de l'influence des équilibres physico-chimiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques résiduelles ». Thèse de doctorat. Ecole normal supérieure de Cachan. France. 2004.176p.
- [47] Yousuf, M., Mollah, M. « An x-ray diffraction XRD and Fourier transform infrared spectroscopic FT-IR characterization of the speciation of arsenic V in Portland cement type-V». Thèse de doctorat. université de Chicago Etat Unis d'Amérique, 1998. 57,68P
- [48] DUTRÉ, V. VANDECASTEELE, C. OPDENAKER, S. « Oxidation of arsenic bearing fly ash As pretreatment before solidification». Journal of hazardous materials, B68. 1999. 205,215p.

- [49] KUMARATHASAN, P., MCCARTHY, G.J. « Oxyanion substitution ettringites: Synthesis and characterisation and their potential role in immobilisation of As, B, Cr Se and V ». Materials research society symposium proceedings 178, 1990. 83,103p.
- [50] STRONACH A, WALKER N., GLASSER F. « Reaction between cement and As(III) oxide: The system  $\text{CaO-SiO}_2\text{-As}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  at  $25^\circ\text{C}$  ». journal Waste management, 12, 1997. 9,13p.
- [51] ANTOINE CAUCHETEUX . « evolution au cours de la lixiviation des propriétés physico-chimiques d'un réform humide stabilisé aux liants hydrauliques ». Thèse de doctorat. l'école nationale supérieure des mines de saint-etienne et de l'institut national polytechnique de grenoble. 2002
- [52] COCKE, D.L., MOLLAH, M.Y.A., «The chemistry and microstructure of solidified waste forms ». In: R.D. Spense (Ed.), Chemistry and microstructure of solidified waste forms (Ed. by R.D. Spense). Etat Unis d'Amérique. 1992.1,39p.
- [53] HEIMANN R, CONRAD D, FLORENCE L, NEUWIRTH M, IVEY D, MIKULA R, LAM W. «Leaching of simulated heavy metal waste stabilized/solidified in different cement matrices» . Journal of hazardous materials , 31. 1992. 39,57 p.
- [54] AKHTER H, BUTLER L, BRANZ S, CARTLEDGE F, K TITTLEBAUM M. «Immobilization of As, Cd, Cr, and Pb- containing soils by using cement or pozzolanic fixing agents». Journal of hazardous materials, 24. 1990 . 596,614p.
- [55] POON C, CLARK A, PERRY R. «Permeability study on the cement based solidification process for the disposal of hazardous wastes». Journal of hazardous materials, 16. 1986. 161,172p.
- [56] Kindness A, Marcias A, Glasser F. «Immobilization of chromium in cement matrices». Waste management, 14. 1994. 3,11p
- [57] DIET, J.N. « Stabilisation/solidification des déchets: perturbation de l'hydratation du ciment Portland par les substances contenues dans les boues d'hydroxydes métalliques ». Thèse de doctorat. INSA Lyon, France. 1996. 170p

- [58] ZAMORANI E, SHEIKH I, SERRINI G, «Physical property measurements and leaching behaviour of chromium compounds solidified in a cement matrix». *Journal Waste management*.1988 .239,245p.
- [59] KAKALI G, TSIVILIS S, TSIALTAS A, « Hydratation of ordinary Portland cements made from raw mix containing transition elements oxides» . *Journal Cement and concrete research*. 1998. 335,340 p
- [60] Cocke D. «The chemistry and leaching mechanisms of hazardous substances in cementitious solidification/stabilization systems» . Thèse de doctorat. Etat Unis d'Amérique. 1993. 187,242p.
- [61] RACKEL SAN NICOLAS. «Approche performentielle des bétons avec metakaolins obtenus par calcinations flash» .Thèse de doctorat. Université de Toulouse. 2011
- [62] Taylor W. « Cement chemistry». Academic press, Harcourt Brace Jovanovich publishers. London. 1990. 475p.
- [63] BOUDCHICHA Mohamed Réda. « Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de kaolin-dolomite ». Université El-Hadj Lakhder –Batna . 2010.
- [64] AMIROUCHE Leila, « Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II) et du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonite sous l'effet des irradiations micro-ondes ». Mémoire de magister, université de Tizi Ouzou. 2011.
- [65] DJEFFAL Lemya. « Elimination, par adsorption sur argile locale, des ions métalliques contenus dans les eaux de rejet industriel de la région de Annaba ». Mémoire de magister. Université de Annaba. 2008.
- [66] BOUTARFA Mustapha. « Caractérisation physique et rhéologique de la bentonite de Maghnia ». Mémoire de magister. Université d'Oran.2012.
- [67] Beauchamp J. Pédologie. « Propriété des sols ». Masson, Paris. 2003.
- [68] Choufa nassima, « Epuraton des eaux usées: l'élimination des micropolluants dans les eaux usées par un matériau argileux ». Memoire de magister. Université de Souk Ahras. 2013.

- [69] HUBERT Fabien. « Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols climat tempère. Implications minéralogique et pédologique ». Université de POITIERS. 2008.
- [70] LAMIA kateb, « Production des époxydes à partir des alcènes en utilisant un support d'argile ». Mémoire de magister. Université de Ouargla. 2004.
- [71] TOUIEB Farida, « Décoloration par absorption des eaux résiduelles textiles chargées en colorants acides par les bentonites locales ». Mémoire de magister.université de Boumerdes. 2007.
- [72] NOUREDDINE belaidi, « Préparation de la Bentonite de Maghnia Intercalée au titane et/ou vanadium. Application à la réaction d'oxydation du cyclohexane ». Mémoire de magister. Université de Tlemcen.2010.
- [73] CHRISTELLE bich, « contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique ». Thèse de doctorat. L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon . 2005.
- [74] Nouzha bouziane, « Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre ». Mémoire de magister. Université de Costantine. 2007.
- [75] A.Jourdain., « La technologie des produits céramiques réfractaire, produits silico-argileux ».
- [76]Arnaud BOURLON, « Physico-chimie et rhéologie de géopolymères frais pour la cimentation des puits pétroliers ». Thèse de doctorat. L'université Pierre et Marie Curie. 2010.
- [77] TCHADJIE noumbissie léonel, « Comportement thermique des géopolymères obtenus a partir d'une argile kaolinite ». Mémoire de magister. Université de Yaoundé.2012.
- [78] DJOBO YANKWA Jean Noël, « Effets de l'incorporation d'adjuvants minéraux sur les propriétés de ciments géopolymères a base de scories volcaniques ». Mémoire de magister. Université de Yaoundi I. 2013.
- [79] TCHAKOUTE kouamo hervé, « Elaboration et caractérisation de ciments géopolymères à base de scories volcaniques ». Thèse de doctorat. Université de Yaoundé I.2013.
- [80]Najet essaidI, « Formulation de liant aluminosilicate de type géopolymère à base de différentes argiles Tunisiennes ». Thèse de doctorat. Université de Limoges. 2013.

- [81] djobo yankwa jean Noël, « Effets d'incorporation d'adjuvants minéraux sur les propriétés de ciments géopolymères à base de scories volcaniques ». Mémoire de magister. Université de Yaoundi I. 2009.
- [82] MUSTAPHA chikh-zouaoui, « contribution à l'étude de la cinétique d'hydratation au jeune âge des bétons à hautes résistances ». Université de Costantine. 2008.
- [83] CHAABANE Loubna, « Méthodologie d'évaluation environnementale des déchets ultimes stabilisés/solidifiés par des liants hydrauliques ». Mémoire de magister. Université de Bejaia. 2014.
- [84] G. Dreux, « Nouveau guide du béton ». Edition, Eyrolles- Paris- 1998.
- [85] HASNAOUI Rabah, « Analyses physiques et chimiques des sols par spectrophotométrie d'absorption atomique ». Mémoire de magister. Services Scientifiques Central de l'O.R.S.T.O.M. Bondy – France. 1982.
- [86] JL. Martin et A. George. « Traité des matériaux- caractérisation expérimentale des matériaux II ». Presses polytechniques et université de Romandes. 2000.
- [87] CAMILLE Truche, « caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie infrarouge aux échelles de laboratoire et du terrain ». Thèse de doctorat. Université de Toulouse. 2010.
- [88] CHELOUCHE Salim, « Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS ». Mémoire de magister. Université de Sétif. 2012.
- [89] MECHERI Fatima, « Préparation et caractérisation des nano-cristallites de TiO<sub>2</sub> Effets des conditions préparatoires ». Mémoire de magister. Université de Ouargla. 2014.
- [90] D. ADNANE, « Caractéristiques optiques et structurales des couches minces d'oxyde de titane obtenues par voie Sol-Gel ». Mémoire magister .université Constantine. 2005.
- [91] REMY larouche, extraction, « caractérisation et biotransformation de la lignine de klason extraite de l'épinette blanche picea glauca (moench) voss ». Thèse de doctorat. Université du québec à cfflcutimi. 1993.

- [92] FOUZI bouanaka, « Spectroscopie d'émission optique (SEO) par analyseur optique multicanaux d'un plasma basse pression ». Mémoire de magister. Université de Costantine. 2008.
- [93] Anne-line AUZENDE. « Techniques Analytiques en Sciences de la Terre. Quelques techniques de la Minéralogie ». Institut de Minéralogie Physique Matière Condensée.
- [94] Christian MUN, « Etude du comportement du produit de fission ruthénium dans l'enceinte de confinement d'un réacteur nucléaire, en cas d'accident grave ». Thèse de doctorat. Université de PARIS-XI -U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY.2007.
- [95] SARI hassiba, « Contribution à l'étude de la qualité physico-chimique et bactériologique de l'eau de la source Attar –Tlemcen ». Mémoire de magister. Université de Tlemcen. 2014.
- [96] MEDFOUNI Samir, « Adoucissement des eaux géothermales de l'oued r'hir. Etude comparative de deux types de chaux (CaO et Ca (OH)<sub>2</sub>) ». Mémoire de magister. Université de Ouargla. 2007.
- [97] Serge St-Laurent, Suzanne Burelle et Hugues Ouellette, « Lignes directrices sur la gestion des matières résiduelles et des sols contaminés traités par stabilisation et solidification ». Développement durable, environnement et parcs, Québec. 2012.
- [98] Apichat Imyim, « Mise au point d'une boîte a outils de tests de lixiviation pour l'évaluation du flux de polluants émis d'un déchet solide ». Laboratoire d'analyse environnementale des procédés et des systèmes industriels (Laepsi),Polden Insa de Lyon. 2000.
- [99]BRGM, « Essais de comportement des déchets à la lixiviation et modélisation des processus « hydro-physico-chimique » associés ». Etude bibliographique. 2002.

## Annexe 1

### Courbes d'étalonnages

Les différentes techniques utilisées (SAA) pour l'analyse des différentes espèces étudiées se basent sur les données expérimentales présentées dans les tableaux 1, 2, 3, 4 et 5. Ces données sont illustrées dans les figures 1, 2, 3, 4 et 5

Absorbance $\lambda=766,5$	0.062	0.096	0.130	0.160	0.194	0.242	0.268	0.317	0.317
Concentration (ppm)	0,100	0,200	0,300	0.400	0.600	0.700	0.800	0.900	1

**Tableau 1 :** Données expérimentales de la courbe d'étalonnage de Potassium.

Absorbance $\lambda=589$ nm	0,0899	0,1855	0,3579	0,5671
Concentration (ppm)	0,1	0,2	0,4	0,6

**Tableau 2 :** Données expérimentales de la courbe d'étalonnage de Sodium

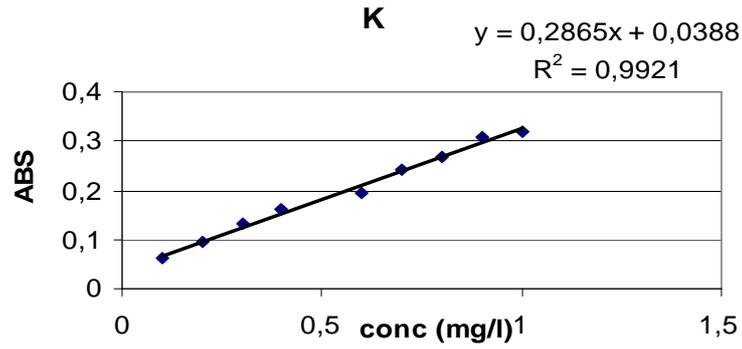
Absorbance $\lambda=283,3$ nm	0.0009	0.0065	0.0457	0.0887	0.1294	0.1668	0.2046
Concentration (ppm)	0,50	2,00	4,00	8,00	12,00	16,00	20,00

**Tableau 3:** Données expérimentales de la courbe d'étalonnage de Plomb.

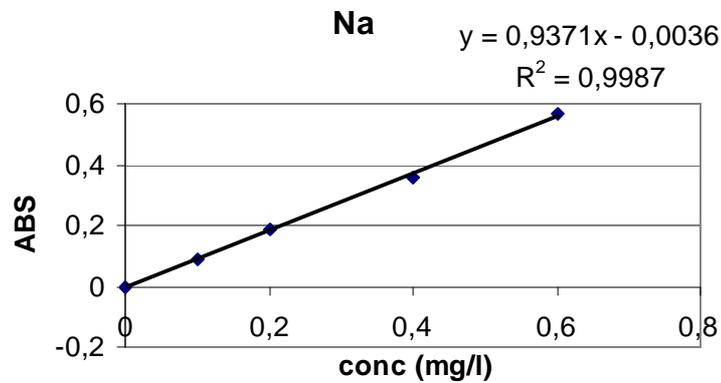
Absorbance	0.0573	0.0922	0.1307	0.1990	0.2750
Concentration (ppm)	0.1	0.15	0.2	0.3	0.4

**Tableau 4 :** Données expérimentales de la courbe d'étalonnage de Zinc.

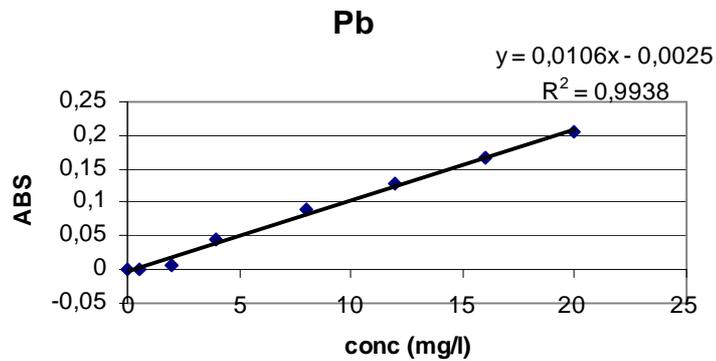
## ANNEXE



**Figure 1** : la courbe d'étalonnage du Potassium.



**Figure 2** : la courbe d'étalonnage du Sodium



**Figure 3** : la courbe d'étalonnage du plomb

Annexe 2

les éprouvettes	Rf (G+C+D) (MPa)	Rc(G+C+D) (MP
10%	4.5	14.94
20%	4,06	11.62
30%	5.75	16.46
40%	4.06	14.16
50%	2,95	4.59

**Tableau 5:** Evolution de la résistance mécanique des matériaux S/S (G+C+D)

L/S	G+D		C+D		G+C+D	
	pH	C (ms)	pH	C(ms)	pH	C (mS)
2	12.38	9.7	13.17	8.15	13.41	9.85
5	12.10	7.5	13.06	6.23	13.29	8.71
10	11.25	5.4	12.94	5.01	13.21	6.95
50	10.37	3.15	12.86	3.25	12.95	4.58
100	10.24	2.21	12.75	2.68	12.53	3.22
200	9.76	1.05	12.22	0.95	12.51	2.01

**Tableau 6:** Évolution du pH et la conductivité selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour les trois matériaux S/S

séquence	G+D		C+D		G+C+D	
	pH	C (ms)	pH	C (ms)	pH	C (ms)
6h	11.84	1.25	12.30	2.02	12.23	1.85
18h	11.71	1.113	12.10	1.94	12.17	1.92
24h	11.71	0.75	12.36	1.12	12.23	1.74
48h	11.60	1.08	12.29	1.78	12.28	1.28
5j	11.77	0.81	12.24	1.24	12.25	1.02
7j	11.59	0.645	11.34	0.95	12.13	0.86
20j	11.40	0.75	11.51	0.72	11.24	0.67
28j	11.62	0.55	11.68	0.55	11.58	0.41

**Tableau 7:** Évolution du pH la conductivité selon les tests TLM en fonction du temps de contact pour les trois matériaux S/S.

## ANNEXE

L/S	Pb	Zn	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
2	0.1661	2.3190	940.75	1530	635
5	0.1558	2.0490	745.5	1266	472
10	0.1490	1.0460	656.75	938	329
50	0.1141	0.3420	550.25	494	168
100	0.0949	0.1960	291.1	335	109
200	0.0771	0.0460	216.55	310	90

**Tableau 8 :** Evolution de la concentration des éléments chimiques selon les tests FMM et EP en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S (G+D) en mg/l.

L/S	Pb	Zn	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
2	1.4040	0.8860	887.5	469	1280
5	0.7372	0.5430	718.875	344	790
10	0.6606	0.2580	621.25	191	640
50	0.6002	0.1740	479.25	111	216
100	0.5645	0.1128	355	85	127
200	0.0514	0.0230	195.25	70	73

**Tableau 9 :** Evolution de la concentration des éléments chimiques selon les tests FMM et EP en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S (C+D) en mg/l.

L/S	Pb	Zn	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
2	0.3961	0.8260	578.65	873	528
5	0.2190	0.6470	482.8	625	462
10	0.1586	0.6330	454.4	480	357
50	0	0.6280	408.25	232	310
100	0	0.3680	319.5	145	123
200	0	0.0814	223.65	108	74

**Tableau 10 :** Evolution de la concentration des éléments chimiques selon les tests FMM et EP en fonction du rapport L/S pour le matériau S/S (G+C+D) en mg/l.

Temps (j)	Pb	Zn	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
0.25	0.5621	3.4296	340.8	334	121
0.75	0.4932	3.2000	408.25	361	130
1	0.3939	2.9790	292.875	310	98
2	0.2860	1.4296	242.465	322	100
5	0.0223	0.1713	220.1	328	98
7	0	0.0935	189.215	290	79
20	0	0.0412	127.8	209	302
28	0	0.0326	110.05	218	120

**Tableau 11 :** Evolution de la concentration des éléments chimiques selon le test TLM en fonction du temps pour le matériau S/S (G+D) en mg/l.

## ANNEXE

Temps (j)	Pb	Zn	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
0.25	0.7211	4.2816	222.23	93	166
0.75	0.6627	4.2960	277.965	114	266
1	0.5856	3.0410	236.075	110	211
2	0.2757	0.2505	216.55	96	231
5	0.0873	0.1386	188.15	123	287
7	0.0752	0.0135	145.55	61	101
20	0.0625	0.0125	170.4	105	194
28	0.0213	0.0113	138.45	72	108

**Tableau 12 :** Evolution de la concentration des éléments chimiques selon le test TLM en fonction du temps pour le matériau S/S (C+D) en mg/l.

Temps (j)	Pb	Zn	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
0.25	0.2534	0.8800	95.85	211	167
0.75	0.1387	0.8480	145.55	173	138
1	0.3256	0.6870	149.1	137	105
2	0.3219	0.6720	142	158	122
5	0	0.4530	131.35	183	157
7	0	0.1450	124.25	84	50
20	0	0.0965	113.6	94	61
28	0	0.0012	106.5	100	66

**Tableau 13 :** Evolution de la concentration des éléments chimiques selon le test TLM en fonction du temps pour le matériau S/S (G+C+D) en mg/l.

pH	Pb	Zn	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
4	0.6542	5.3440	2662.5	616	480
6	0.6321	2.1360	546.7	835	483
8	0.5432	1.3643	415.35	865	570
10	0.3135	0.7720	461.5	541	655
12	0.2995	0.5243	390.5	496	442
14	0.2693	0.0810	372.75	148	305

**Tableau 14 :** Evolution de la concentration des éléments chimiques selon le test IPH pour le matériau S/S (G+C+D) en mg/l.

Annexe 3

Minéral	Formule chimique	2 Théta
Kaolinite	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$	26.80 ; 35.12 ; 55.24
Quartz	$SiO_2$	68.31
Calcite	$CaCO_3$	38.52 ; 50.24 ; 70.05
Muscovite	$KAl_2(Si_3B)O_{10}(OH.F)_2$	20.04 ; 25.05
Hématite	$Fe_2O_3$	62.41
Oxyde d'aluminium	$Al_2O_3$	45.61 ; 60.09
Oxyde de titane	$TiO_2$	73.61

Tableau 15: Diffractogramme X du kaolin KT2.

Minéral	Formule chimique	2 Théta
Quartz	$SiO_2$	42.59 ; 60.09 ; 75.88
Kaolinite	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$	20.97 ; 26.85 ; 50.24
Muscovite	$KAl_2(Si_3B)O_{10}(OH.F)_2$	17.82 ; 37.68 ; 40.37

Tableau 16 : Diffractogramme X du métakaolin

Minéral	Formule	2Théta
Alumino-ferrite tétracalcique	$C_4AF$	15.3 ; 39.5
Aluminates tricalcique	$C_3A$	17.3 ; 42.9 ; 64.7 ; 73.4
Silicates tricalciques	$C_3S$	29.1 ; 33.4 ; 34.8 ; 51.9
Silicates bicalcique	$C_2S$	31.8 ; 47.1 ; 54.7 ; 58.2 ; 63.

Tableau 17 : Diffractogramme X du liant hydraulique, le ciment CPA

Formule chimique	2 Théta
$AgCl$	27.4 ; 32.7 ; 46.9 ; 58.1
$CaCO_3$	29.1 ; 48.4
$ZnO$	47.7
$(Fe,Ni)S_2$	35.6 ; 66.7
$Cr_2O_3$	54.9
$Pb_2(AsO_4)OH$	43.1
$PbTe$	39.3
$PbFeAsO_4(OH)$	47.3 ; 66.9
$NiAs_2$	76.4

Tableau 18: Diffractogramme X du déchet brut (BCR).

## Résumé

L'unité BCR de bordj-menaël- Algérie génère chaque année des quantités importantes des déchets contiennent des phases des métaux lourds.

Le stockage de ces derniers dans des centres de stockage des déchets ultimes (CSDU) exige certains critères, le plus important c'est que la toxicité de ces déchets ne dépasse pas certaines valeurs.

L'application du procédé de stabilisation/solidification par un liant hydraulique permet d'atteindre les critères d'admission aux centres du stockage. L'utilisation d'une matrice géopolymère dans le procédé de S/S permet à augmenter l'efficacité du procédé et de minimiser le coût.

D'autre part, pour s'arrêter sur l'efficacité des matériaux utilisés dans la mise en œuvre de la S/S. des tests de caractérisation physico-chimiques sont indispensables. Ainsi que les différents tests de lixiviation qui donnent des indices sur le pouvoir de la matrice géopolymère et cimentaire à immobiliser les déchets.

**Mots clés :** stabilisation/solidification, géopolymère, liant hydraulique, déchets, caractérisation, lixiviation.