

Stabilisation à base de liants hydrauliques de matériaux ou déchets contaminés par des polluants organiques



C4H5O2_5 2/ 9/99 THERMC 4H 50 2 0G 300.000 5000.000 1392.000 1
1.64121890E+01 1.20184883E-02-4.40468566E-06 7.30124728E-10-4.42784365E-14 2



ETUDE N° 99-0325/1A

**STABILISATION A BASE DE LIANTS HYDRAULIQUES
DE MATERIAUX OU DECHETS CONTAMINES PAR
DES POLLUANTS ORGANIQUES**

RAPPORT FINAL

décembre 2000

J. MÉHU - POLDEN INSAVALOR

Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégialement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :
RECORD, Stabilisation à base de liants hydrauliques de matériaux ou déchets contaminés par des polluants organiques, 2000, 204 p, n°99-0325/1A.
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

© RECORD, 2000



RE.CO.R.D.

ETUDE N° 99-0325/1A

RAPPORT FINAL

**STABILISATION A BASE DE LIANTS HYDRAULIQUES DE MATERIAUX
OU DECHETS CONTAMINES PAR DES POLLUANTS ORGANIQUES**

décembre 2000

J. MÉHU - POLDEN INSAVALOR

RESUME

Le rapport final de la première année du programme est organisé en trois parties. Les annexes présentent les résultats expérimentaux du travail de recherche.

L'état des connaissances dans le domaine de la stabilisation/solidification des déchets contenant des polluants organiques par des ciments a été présenté dans le rapport autour de deux objectifs majeurs:

- ✓ L'acquis scientifique : dans les chapitres consacrés à l'interaction liants hydrauliques/composés organiques et, respectivement,
- ✓ L'acquis technologique, la caractérisation technico-économique et l'impact environnemental des procédés mis en œuvre.

Quatre matériaux à base de CPA-CEM I et contenant des polluants organiques (naphtalène, phénanthrène et respectivement pentachlorophénol) ont été fabriqués et testés selon les tests d'évaluation de la solubilisation des polluants en fonction de l'acidité de la solution, de la présence d'un co-solvant et du rapport solide/liquide ainsi que du point de vue du comportement à la lixiviation dynamique des éprouvettes monolithiques. L'étude a montré la transposabilité, après adaptations et compléments, des tests de lixiviation mis au point pour les polluants inorganiques à l'étude du comportement à la lixiviation des polluants organiques contenus dans les matériaux poreux à base de ciments. Le bilan du travail expérimental réalisé a permis également d'identifier les objectifs de recherche pour la suite du programme.

ABSTRACT

The final report of the first year program is organised in three parts. The experimental results of the research are presented in the annexes.

The literature analysis in the field of cement stabilisation/solidification of wastes containing organic pollutants has been presented through :

- ✓ The scientific knowledge : chapters dedicated to the organic/hydraulic compounds interactions and respectively,
- ✓ The technological knowledge, the technical and economical characterisation and the environmental impact of the processes settled.

Four CPA-CEM I-based materials containing organic pollutants (naphthalene, phenanthrene and pentachlorophenol) have been produced. The pollutants solubilisation has been evaluated, considering the solution acidity, the presence of a co-solvant and the liquid/solid ratio. The dynamic leaching behaviour of the pollutants by the monolithic samples has also been performed. The leaching tests proposed for inorganic pollutants can be transposed to the study of the leaching behaviour of organic pollutants contained in porous cement-based materials after some adaptations. The results of the experimental work have also enabled the identification of the main research objectives for the program follow-up.

Stabilisation à base de liants hydrauliques de matériaux ou déchets contaminés par des polluants organiques

ASSOCIATION RECORD
contrat n°99-0325/1A

SOMMAIRE

CHAPITRE I ETAT DES CONNAISSANCES	2
A. INTERACTIONS LIANTS HYDRAULIQUES/COMPOSES ORGANIQUES	4
1. LIANTS HYDRAULIQUES ET LEURS ADJUVANTS	4
2. TYPOLOGIE DES COMPOSES ORGANIQUES CONCERNES	20
3. MECANISMES DE TRANSFERT INTERPHASIQUE	57
4. COMPORTEMENT A LA LIXIVIATION	67
5. UTILISATION DES ARGILES DANS LA SOLIDIFICATION DES POLLUANTS ORGANIQUES PAR LIANTS HYDRAULIQUES	69
B. RETOUR D'EXPERIENCES INDUSTRIELLES	73
1. TYPOLOGIE DES PROCEDES UTILISES A ECHELLE INDUSTRIELLE	73
2. EVALUATION AUX ETATS-UNIS	75
3. QUELQUES EXEMPLES TIRES DE LA LITTERATURE	80
4. SYNTHESE ET CONCLUSION	86
CHAPITRE II PROGRAMME EXPERIMENTAL	87
A. DEFINITION DU PROGRAMME 1^{ERE} ANNEE	88
1. CARACTERISTIQUES DES POLLUANTS ORGANIQUES SELECTIONNES	89
2. MATERIAUX ETUDIES	94
3. REALISATION DES MATERIAUX	97
4. TECHNIQUES D'ANALYSE UTILISEES POUR LES LIXIVIATS	97
B. DESCRIPTION DES PROCEDURES EXPERIMENTALES UTILISEES POUR L'ETUDE DU COMPORTEMENT A LA LIXIVIATION ("BOITE A OUTILS")	100
1. TENEUR EN EAU DES MATERIAUX	100
2. TEST POUR L'ETUDE DE L'INFLUENCE DU PH SUR LA SOLUBILISATION DES ESPECES (TYPE CNA)	101
3. ESTIMATION DE LA COMPOSITION DE L'EAU DES PORES	103
4. TEST DE LIXIVIATION SUR MONOLITHE (TLM)	104
5. TEST POUR L'ETUDE DE L'INFLUENCE DU CO-SOLVANT SUR LA SOLUBILISATION DES POLLUANTS (TICS)	106
6. TEST DE BIODEGRADATION SUR MONOLITHE	108
C. RESULTATS EXPERIMENTAUX	111
1. TENEUR EN EAU DES MATERIAUX	111
2. DETERMINATION DU CONTENU TOTAL	114
3. ESTIMATION DE LA PERTE DE MASSE PAR VOLATILISATION	115
4. MATERIAUX CONTENANT LE NAPHTALENE (N1 ET N5)	116
5. MATERIAUX CONTENANT LE PHENANTHRENE (P)	127
7. COMPARAISON DES REPONSES DES MATERIAUX CONTENANT DES POLLUANTS ORGANIQUES AUX TESTS DE LIXIVIATION APPLIQUES	149
CONCLUSION	166
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	169
ANNEXES	188

CHAPITRE I

ETAT DES CONNAISSANCES

A. INTERACTIONS LIANTS HYDRAULIQUES/COMPOSES ORGANIQUES	4
1. LIANTS HYDRAULIQUES ET LEURS ADJUVANTS	4
a) Objectifs.....	4
b) Les liants hydrauliques	5
c) Les adjuvants et ajouts.....	12
2. TYPOLOGIE DES COMPOSES ORGANIQUES CONCERNES.....	20
a) Caractéristiques significatives des substances organiques en vue de leur solidification à l'aide de liants hydrauliques	21
b) Composés contenant la fonction hydroxyle : OH	39
c) Composés contenant la fonction carboxyle : COOH	43
d) Composés organiques avec la fonction nitrile (ou les alcanenitriles).....	47
e) Composés organiques contenant la fonction sulfonique	48
f) Les grandes classes de polluants organiques rencontrés dans les sols et les déchets.....	52
3. MECANISMES DE TRANSFERT INTERPHASIQUE	57
a) Phénomènes de sorption	58
b) Sorption des composés organiques non ioniques sur des surfaces minérales polaires	61
c) Adsorption des composés organiques ionisables.....	63
d) Cinétique de sorption	67
4. COMPORTEMENT A LA LIXIVIATION	67
a) Comportement à la lixiviation des adjuvants contenus dans les mortiers.....	68
5. UTILISATION DES ARGILES DANS LA SOLIDIFICATION DES POLLUANTS ORGANIQUES PAR LIANTS HYDRAULIQUES.....	69
a) Études réalisées.....	69
B. RETOUR D'EXPERIENCES INDUSTRIELLES	73
1. TYPOLOGIE DES PROCÉDES UTILISÉS À ÉCHELLE INDUSTRIELLE	73
a) Introduction.....	73
b) Procédés à caractère pouzzolaniques.....	73
c) Procédés à base de chaux (CaO).....	74
d) Procédés utilisant des additifs plus des liants hydrauliques.....	75
2. ÉVALUATION AUX ÉTATS-UNIS	75
a) Évolution de l'évaluation aux États-Unis.....	75
b) Retour d'expérimentation	77
3. QUELQUES EXEMPLES TIRES DE LA LITTÉRATURE :	80
a) Procédé CHEMFIK de la société ECOFIK (Québec).....	80
b) Le procédé de la société HAZCON Ingénierie (États Unis)	80
c) Le procédé de la "Silicate Technology Corporation" (États-Unis).....	81
d) Le procédé de la société SOLIDITECH (États-Unis).....	81
e) Le procédé SOIL MIXING développé par "International Waste Technologies"	81
f) Le procédé KAX-50 de la société ENVIRONMENTAL TECHNOLOGIES ALTERNATIVES (États-Unis).....	81
g) Le procédé CEFYLL de la société EUROK RECYCLING (Suède).....	82
h) Le procédé DEPOCRETE de la société Heidelberger Zement (Allemagne)	82
i) Le procédé de Pokker Boden Sanierung PBS-Immobilisation (Allemagne)	83
j) Le procédé de la société GEODUR (Suisse)	83
k) La société INERTEK (France)	83
l) Autres expériences.....	84
m) Synthèse	85
4. SYNTHÈSE ET CONCLUSION	86

I/ ETAT DES CONNAISSANCES

L'état des connaissances permet de rendre compte de la complexité de la problématique de la stabilisation/solidification à l'aide de liants hydrauliques des matrices minérales souillées par des composés organiques.

La première partie concerne la présentation des liants hydrauliques et de leurs différents constituants ainsi que les différentes réactions d'hydratation qui ont lieu au sein de la matrice cimentière. Cette matrice possède de nombreuses caractéristiques : porosité, perméabilité etc..., qui varient suivant les composés utilisés et les conditions de mise œuvre. Les adjuvants qui sont ajoutés au ciment le sont en faible quantité (moins de 5% du poids du ciment). Ils sont classés en trois familles : les adjuvants insolubles, les tensioactifs et enfin les adjuvants solubles. Le rôle et l'influence de ces différents adjuvants (plastifiants solides ou liquides, retardateurs de prise, entraîneurs d'air,...) sur les réactions d'hydratation du ciment et/ou les propriétés de la matrice obtenue sont complexes. En effet dans chaque catégorie d'adjuvants il y a des groupes agissant différemment entre eux ainsi que selon la proportion d'ajouts.

Après avoir présenté la réactivité de certaines des grandes fonctions organiques (hydroxyle, carboxyle, nitrile et sulfonyle), la présentation fait état des nombreuses études réalisées dans le domaine de la stabilisation/solidification de polluants organiques ou d'ajouts d'adjuvants possédant une ou plusieurs fonctions semblables à celles de certains polluants. Elles mettent en évidence les nombreuses synergies et antagonismes possibles.

Ces premières parties permettent d'envisager l'étendue des interactions possibles entre les composés organiques et les liants hydrauliques.

Enfin, trois classes de composés organiques (HAP, BTX, composés phénoliques) considérés comme étant parmi les polluants les plus communément rencontrés et étudiés dans les sols et les déchets ont été présentés vis à vis :

- de leur nature chimique,
- de leur effet possible sur la santé humaine,
- et de leurs propriétés significatives quant à leur mobilité (volatilité, solubilité dans l'eau, coefficient de partage octanol/eau, biodégradabilité,...).

A. INTERACTIONS LIANTS HYDRAULIQUES/COMPOSES ORGANIQUES

1. LIANTS HYDRAULIQUES ET LEURS ADJUVANTS

a) OBJECTIFS

Cette étude concerne la stabilisation/solidification par des liants hydrauliques de déchets ou de sols, à matrice minérale majoritaire, contenant une faible charge de polluants organiques.

La stabilisation, ou fixation chimique, est la transformation d'espèces chimiques en composés stables ayant un potentiel polluant faible ou en composés retenus par des mécanismes d'adsorption ou d'échanges d'ions. Cette rétention chimique et/ou physique des polluants se produit grâce à la formation de liaisons chimiques entre les polluants et les composés de la matrice.

La solidification est un processus de transformation du déchet en un monolithe solide à partir d'un déchet liquide, pulvérulent ou pâteux. La solidification ne modifie pas forcément le potentiel dangereux du déchet mais au minimum limite la mobilité des espèces toxiques et réduit le contact déchet/environnement. Les déchets concernés sont les "déchets ultimes", définis en France par l'arrêté du 18 décembre 1992 comme "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. De tels déchets sont essentiellement solides, minéraux, avec un potentiel polluant constitué de métaux lourds peu mobilisables. Ils sont très peu réactifs, très peu évolutifs, très peu solubles".

Ainsi on parle de stabilisation/solidification lorsqu'une partie des espèces polluantes peut être immobilisée chimiquement et/ou physiquement dans la structure. L'utilisation de ces procédés se fait avant le stockage ou la mise en décharge du déchet.

Ces procédés présentent de nombreux avantages :

- augmenter la tenue mécanique du déchet
- réduire sa perméabilité à l'eau
- réduire la mobilité des polluants
- réduire les surfaces de transfert des déchets avec l'extérieur

Le comportement vis à vis de l'eau va avoir un rôle primordial. En s'introduisant dans la matrice solide poreuse, elle perturbera l'équilibre établi durant la solidification et initialisera un processus de relargage des polluants dans l'environnement. On parle du phénomène de lixiviation.

b) LES LIANTS HYDRAULIQUES

x Les différents types de liants hydrauliques

Les liants hydrauliques sont des poudres fines constituées de sels minéraux anhydres réactifs en présence de l'eau. Ils s'hydratent en présence d'eau pour former un matériau solide, véritable roche artificielle. Le terme ciment désigne plusieurs catégories de produits, chacune étant définie par sa composition et des classes caractérisant les résistances mécaniques atteintes à des échéances données. Le liant hydraulique le plus couramment utilisé est le ciment Portland artificiel (CPA-CEMI). Il résulte du broyage du clinker, obtenu par la cuisson (à 1450°C) d'un mélange approprié de calcaire (80%) et d'argile (20%), avec environ 5% de gypse (CaSO_4) pour régulariser la prise [2].

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 [3] :

Tableau 1

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

Remarque : suivant les proportions de ces éléments, les ciments portland auront des propriétés différentes.

Pendant la cuisson, les constituants de l'argile (principalement des silicates d'alumine et des oxydes de fer) réagissent avec la chaux (CaO) provenant du calcaire pour donner des silicates et des aluminates de calcium [3], composant environ 95% des clinkers :

Tableau 2

Constituants minéralogiques des clinkers		Alite	Bélite	Célite (aluminat tricalcique)	Célite (alumino-ferrite tétracalcique)
Notation cimentière		C ₃ S 3CaO, SiO ₂	C ₂ S 2CaO, SiO ₂	C ₃ A 3CaO, Al ₂ O ₃	C ₄ AF 4CaO, Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃
% (en masse)	étendue	40-70	0-30	2-15	0-15
	moyenne	60	15	8	8

Les quatre composés ci-dessus sont présents en proportions variables.

Remarque : Le clinker ne doit pas contenir plus de 2% de chaux libre (CaO), laquelle cause un gonflement si elle s'hydrate.

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

Les différents types de ciments :

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

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

Tableau 3

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

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

Tableau 4 : Les différents types de ciment et leur composition

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

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

- des propriétés hydrauliques : par réaction avec l'eau, ils forment des composés hydratés stables qui sont très peu solubles dans l'eau ;
- des propriétés pouzzolaniques : ils peuvent former à température ordinaire, en présence d'eau et par combinaison avec la chaux, des composés hydratés, stables ;
- des propriétés physiques : améliorant certaines qualités du ciment (accroissement de la maniabilité et de la compacité...).

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

- **Le clinker Portland** est obtenu par cuisson à 1450°C d'un mélange contenant de la chaux CaO, de la silice (SiO₂), de l'alumine (Al₂O₃) apportés par les calcaires et argiles de roche soigneusement sélectionnés. Il entre dans la composition de tous les ciments.
- **Le laitier granulé de haut fourneau** est obtenu par refroidissement de la scorie fondue de composition convenable provenant de la fusion du minerai de fer dans un haut fourneau. Il doit présenter des propriétés hydrauliques latentes pour convenir à son emploi en cimentière, c'est à dire qu'elles se manifestent quand il subit une activation convenable [4].
- **Les pouzzolanes naturelles** sont des produits composés de silice, d'alumine et d'oxyde de fer qui présentent naturellement ou artificiellement des propriétés pouzzolaniques.

- **Les cendres volantes siliceuses ou calciques** sont des particules pulvérulentes obtenues lors du dépoussiérage électrostatique ou mécanique des gaz de chaudières alimentées au charbon pulvérisé.
- **Les schistes calcinés**
- **Les calcaires** sont obtenus par broyage fin de roches naturelles présentant une teneur en carbonate de calcium (CaCO₃) supérieure à 75%.
- **Les fumées de silice** sont des particules très fines ayant une forte teneur en silice amorphe, provenant de la réduction du quartz de grande pureté par du charbon dans des fours à arc électrique.
- **Le sulfate de calcium** (gypse) permet de régulariser la prise.
- **Les constituants secondaires** : ce sont soit des constituants décrits précédemment soit des fillers, présents dans des proportions n'excédant pas 5% en masse. Ils sont obtenus par broyage fin de matières minérales, artificielles ou naturelles. Ils sont ajoutés afin d'améliorer les propriétés physiques du ciment : ouvrabilité, pouvoir de rétention d'eau...
- **Les additifs** : Ils sont utilisés pour améliorer la fabrication ou les propriétés des ciments. Ils sont introduit au moment du broyage ou lors du gâchage. Par ailleurs, la quantité totale des additifs ne dépasse pas 0,5% en masse.

× Les réactions d'hydratation des ciments

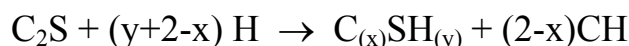
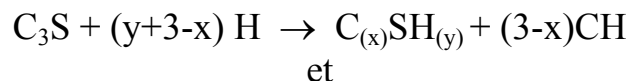
- Hydratation de manière générale [5,6]

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

C	pour	Ca O
S	pour	Si O ₂
\bar{S}	pour	SO ₄
H	pour	H ₂ O
F	pour	Fe ₂ O ₃
A	pour	Al ₂ O ₃

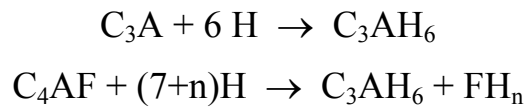
Les différentes réactions d'hydratation du ciment [5,7,8] peuvent se résumer à l'aide des réactions suivantes :

- **Silicates de calcium :**

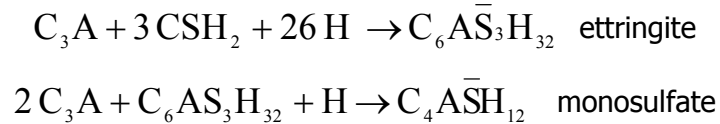


avec $0.8 < x < 2$ et $y \approx 1.5$

- **Aluminates de calcium :**



- **En présence de gypse :**



- **Hydratation du ciment portland [9]**

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

On distingue quatre phases pour l'hydratation (figure 1) avant d'atteindre son stade final : une phase d'induction, une phase dormante, une phase d'accélération et une phase de décroissance.

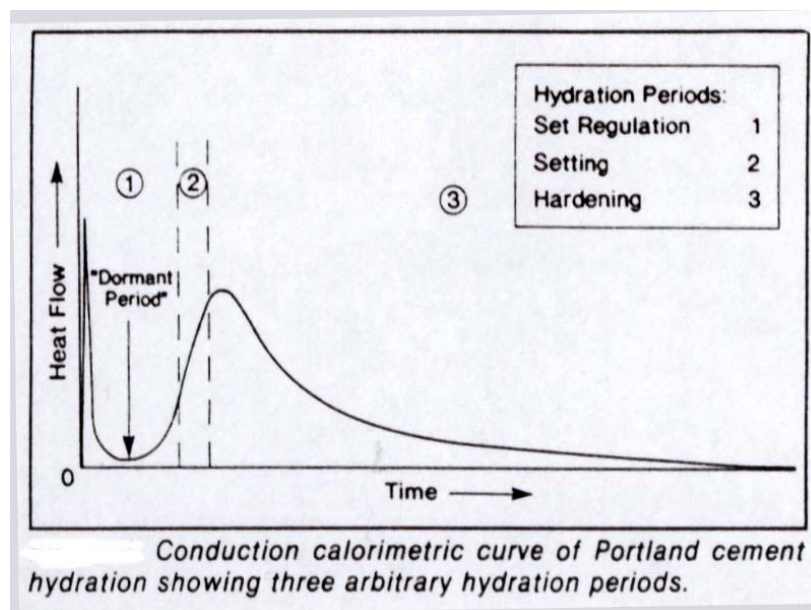


Figure 1 :dégagement de chaleur au cours de l'hydratation d'un ciment portland

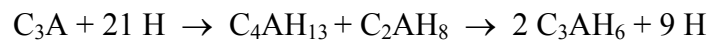
Ces différentes phases sont détaillées ci-après :

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

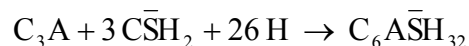
La phase d'induction est due au passage en solution des constituants du ciment anhydre. La période dormante débute au bout de 3 heures de réaction et finit vers 24 heures où 30% du ciment a réagit.

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

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



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



L'ettringite précipite autour des aluminates ce qui empêche la poursuite de leur dissolution. Les silicates de calcium réagissent avec l'eau pour former un hydrate primaire : C-S-H I, lesquels forment un gel amorphe enrobant les grains de ciment [5].

- **La phase d'accélération**

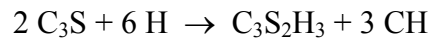
Le calcium passe lentement en solution et la concentration dépasse la solubilité de l'hydroxyde de calcium. Lorsque le niveau maximum de sursaturation observé dans la phase aqueuse interstitielle est atteint, les hydrates précipitent et les réactions d'hydratation reprennent.

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

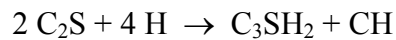
Les silicates vont former deux hydrates :

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

- à partir de l'alite :



- à partir de la bélite :

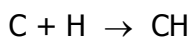


Le terme C-S-H gel couvre une classe de solides variant dans sa composition et sa cristallinité. Il existe deux types de C-S-H :

- C-S-H (I)
- C-S-H (II)

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

- de la chaux hydratée précipitée en cristaux plats hexagonaux entre les grains de C3S partiellement hydratés, appelé portlandite. Réaction d'hydratation de la chaux libre en portlandite :



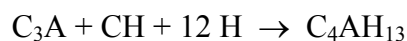
Les fibres de C-S-H et les cristaux de portlandite s'enchevêtrent et remplissent les pores, le matériau devient alors dense et solide.

• **La phase de décroissance**

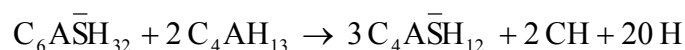
L'hydratation des silicates et des aluminates se poursuit de plus en plus lentement.

La quantité de sulfates présente dans le ciment n'est plus suffisante pour transformer tout le C₃A en ettringite. Ainsi lorsque les sulfates s'épuisent, d'autres hydrates commencent à se former :

- un aluminat de calcium hydraté :



- le monosulfate de calcium (cristallise sous forme de plaquettes hexagonales) [8, 9] :



× **Principales caractéristiques de la matrice cimentière**

L'hydratation du ciment aboutit à un mélange complexe composé de phases amorphes et cristallines, formant une matrice hétérogène et poreuse. Les pores de cette matrice sont partiellement remplis par une phase aqueuse interstitielle (solution des pores) [10].

- La porosité :

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

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

- La perméabilité :

Elle représente une propriété physique importante : le fluide traverse le bloc solide, sous l'action d'un gradient hydraulique. La perméabilité peut donner des indications sur la partie du système des pores permettant l'écoulement du fluide et sur la surface du système poreux ouvert [10,11].

c) LES ADJUVANTS ET AJOUTS

En général, on définit [12] les adjuvants de la façon suivante :

Produits qui ajoutés à moins de 5% du poids du ciment, au moment du malaxage des mortiers et bétons ou à leur surface lorsqu'ils sont encore frais, améliorent certaines de leurs propriétés.

Le rôle ou l'effet des adjuvants du ciment ou produit d'addition n'est pas d'améliorer le ciment mais de modifier les "qualités" du mortier : son ouvrabilité, ses résistances mécaniques, son imperméabilité, sa stabilité dimensionnelle, l'uniformité de sa température, sa résistance au gel...

L'adjuvant n'agit pas seulement sur le ciment mais sur les trois composants des produits : le granulat, le ciment et l'eau. Cette action est influencée par la nature et le dosage de chacun de ces composants [12].

Avec cette définition, les produits ajoutés au moment du broyage du clinker ou les produits dont le dosage dépasserait 5% du poids du ciment (cas des poudres fines pouzzolaniques) ne sont pas considérés comme des adjuvants.

Il est usuel de grouper les adjuvants du ciment suivant la nature des modifications physico-chimiques apportées au ciment ou au béton auquel ils sont incorporés que d'après leurs propriétés technologiques.

On distingue les trois catégories suivantes [13] :

- adjuvants la rhéologie et la teneur en air
- adjuvants modifiant la prise et le durcissement
- adjuvants superplastifiants

× Les adjuvants modifiant la rhéologie et la teneur en air

• Les plastifiants liquides

Des émulsions de bitume, de latex ou de diverses matières organiques ayant une longue chaîne carbonée (exemple : stéarate de butyle) et contenant le groupe vinyle ($\text{CH}_2=\text{CH}-$), qui est favorable à la polymérisation, sont incorporés au béton. Ces plastifiants permettent soit une réduction de la teneur en eau pour la même ouvrabilité soit une augmentation de l'ouvrabilité pour la même teneur en eau. Par ailleurs ils améliorent l'aptitude à la déformation des mortiers et béton frais.

Exemples de plastifiants liquides : acide acrylique ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$), styrène ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$), butadiène ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$).

• Les plastifiants solides - rétenteurs d'eau

Un adjuvant qui réduit la perméabilité à l'eau du béton frais est un plastifiant.

Les plastifiants - rétenteurs d'eau améliorent la stabilité (rétention d'eau augmentée), l'homogénéité. Un plastifiant diminue la migration de l'eau vers les surfaces d'évaporation du béton (première cause du retrait de séchage avant la prise).

En effet ils correspondent à des produits plus fins que le ciment. Ils agissent mécaniquement et physiquement à des doses d'autant plus faibles que les produits sont fins. Ils sont chimiquement inertes.

Une petite quantité d'adjuvant solide très fin (quelques pour-cent du ciment), même en augmentant la surface mouillée d'un béton courant homogène, n'oblige pas forcément à augmenter beaucoup la quantité d'eau nécessaire au gâchage. Les adjuvants de base sont les suivants : kieselghur, certains argiles (bentonite...), du talc ou du sulfate de baryum broyé, certains oxydes métalliques, dont les grains sont inférieurs à $1\mu\text{m}$.

• Les entraîneurs d'air

Les entraîneurs d'air ont comme objectif de favoriser une porosité uniforme et de faible diamètre pour améliorer leur résistance au gel/dégel. Pour réduire le volume d'air entraîné, on peut ajouter un adjuvant "antimoussant" qui est soit un composé hydrophobe capable d'adsorber les extrémités hydrophobes des molécules de l'agent de surface : tributylphosphate [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}$] $_3\text{PO}$, certains alcools insolubles soit un alcool dissolvant pour le produit tensioactif : dodécanol1 : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_2\text{OH}$.

De nombreux facteurs influent sur l'air occlus :

- **le ciment :**

La teneur en air varie avec la nature, la finesse et le dosage en ciment. Lorsque le clinker est partiellement remplacé par des cendres volantes dans le ciment, il est nécessaire d'augmenter la proportion d'adjuvant tensioactif. En effet, les cendres absorbent une partie de l'adjuvant :

- **le carbone des cendres fixe l'extrémité hydrophobe des molécules tensioactives**
- **la pouzzolane silico-alumineuse des cendres peut aussi fixer l'extrémité hydrophile**
- **l'eau et le rapport eau/ciment (E/C) :**
Le rapport E/C influence la teneur en air et la répartition des bulles.
- **l'adjuvant :**
Le dosage et la nature de l'adjuvant interviennent sur le volume d'air occlus, sur la grosseur et la répartition des bulles, sur la stabilité et la résistance des membranes.
- **influence d'autres adjuvants :**
Les retardateurs pourraient faire diminuer la teneur en air occlus. Il se peut qu'il y ait une interaction possible des adjuvants en présence, tendant à se neutraliser, la prise étant retardée.

La composition du béton influe sur la formation et la distribution des bulles d'air. Les bulles se forment mieux lorsque la proportion d'eau de gâchage est plus importante, leur dimension moyenne ainsi que leur volume total augmentent. Par contre une augmentation de température entraîne une diminution de la viscosité de l'eau et de la solubilité de l'air. Il y aura donc une réduction du volume d'air entraîné et de la taille moyenne des bulles d'air.

On attend de l'adjuvant entraîneur d'air qu'il stabilise les bulles formées durant le malaxage, ce qui correspond à :

- assurer une bonne cohésion du film entourant chaque bulle d'air
- imperméabiliser la surface des bulles
- diminuer la pression de l'air à l'intérieur des bulles
- extrémité hydrophile

Les adjuvants tensioactifs sont principalement des carboxylates R-COOM (savons) et des sulfonates $R-SO_3M'_{1 \text{ ou } 1/2}$ (détergents), si M est un métal monovalent, M' un métal monovalent ou divalent. Certaines résines sont utilisées brutes comme adjuvants, et en milieu alcalin, elles se transforment en "résinates", mais généralement elles sont préalablement sodées (ex : résine Vinsol). Les entraîneurs d'air sont quelquefois des alcools ou des amines sulfonées. En présence de sels bivalents (calcium) toujours présents dans l'eau de gâchage, les carboxylates à chaîne assez longue précipitent et flocculent progressivement.

Les sulfonates sont plus stables, en présence des ions calcium (Ca^{2+}), car ils sont plus solubles pour la même longueur de chaîne. On peut même utiliser des lignosulfonates de calcium (ou de magnésium) comme adjuvants tensioactifs des ciments.

Cependant, dans une solution saturée d'hydroxyde de calcium, les lignosulfonates précipitent en grande partie. Comme la solution interstitielle du ciment fraîchement gâché, plus ou moins concentrée en ions calcium, sodium et potassium dépend de la teneur en alcalis du clinker, l'effet tensio-actif des agents de surface dépend de la nature du ciment.

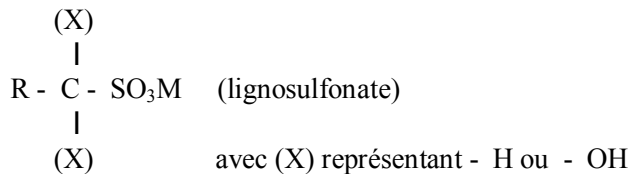
Les ciments riches en laitier et surtout les ciments pouzzolaniques, qui libèrent moins d'hydroxyde de calcium que les portlands lors de leur hydratation et dont le pH est moins

élevé, exigent une dose d'adjuvants entraîneur d'air supérieur pour le même volume d'air entraîné.

- **Les lignosulfonates**

Le lignosulfonate est un polymère à masse moléculaire élevée ($2000 < M < 100000$ g/mol). Sa structure n'est pas encore complètement connue.

Formule simplifiée la plus probable [12] :



Les groupes principaux de cette molécule sont :

- le groupe hydroxyle : OH
- le groupe méthoxyle : OCH₃
- le groupe sulfonique : SO₃H

Il se comporte comme un électrolyte de nature colloïdale. C'est un tensio-actif de caractère anionique. Une partie de la molécule serait adsorbée par les grains de ciment, retardant un peu la prise. Il possède un effet défloculant car il entoure les grains fins d'une couche électrisée, empêchant l'agglomération des particules.

Les lignosulfonates de calcium donnent dans l'eau chargée de cations Ca²⁺, une mousse moins stable que dans l'eau pure.

Les entraîneurs d'air qui sont incorporés involontairement sous forme de matières organiques tensio-actives (impuretés de certains granulats) donnent en général des bulles d'air instables et l'entraînement d'air varie suivant la durée du malaxage, le transport, la température...

Par ailleurs, lorsque la longueur de la chaîne augmente, la viscosité de l'agent de surface et l'imperméabilité du film augmentent et la solubilité diminue.

- **Les réducteurs d'eau ou fluidifiant**

Un fluidifiant est un "réducteur d'eau". Il permet pour une même fluidité initiale du béton frais, de diminuer le rapport (eau + air)/ciment ou fluide/ciment du béton, en particulier du béton durci.

× **Les adjuvants modifiant la prise et le durcissement**

- **Principes de l'action des adjuvants solubles**

Les adjuvants solubles sont souvent des sels hydrolysables qui retrouvent dans l'eau à l'état potentiel de l'acide et la base qui leur ont donné naissance. Du point de vue chimique, il faut considérer [13] l'action de l'acide et de la base de l'adjuvant et du ciment.

Certains adjuvants solubles dans l'eau peuvent modifier la viscosité de l'eau de gâchage et l'ouvrabilité du béton. Solubles, ils agissent sur les vitesses de dissolution des constituants des ciments et influent donc sur l'hydratation du ciment. Leur action est très complexe. Ils sont nombreux et il se peut que leur action paraisse à première vue quelque peu aléatoire.

Nous pouvons faire les remarques générales suivantes :

- pour accélérer la prise et le durcissement, il faut des doses assez élevées et pour les retarder, des doses extrêmement faibles.
- un produit peut agir comme retardateur ou accélérateur suivant la dose du produit, la nature du ciment.

Un certain nombre de cas typiques sont présentés ci-dessous :

- les chlorures et bromures alcalins sont des accélérateurs alors que les fluorures sont retardateurs.
- le carbonate de sodium est retardateur ou accélérateur selon sa dose pour un même ciment.
- en général, les adjuvants qui sont retardateurs d'hydratation à faible dose (0,1%) sont des accélérateurs de prise à plus forte dose (1%).
- le chlorure de calcium est accélérateur pour les ciments à base de clinker Portland et de laitier et retardateur pour le ciment alumineux, sursulfaté.

- **Accélérateurs**

De part leur nature acide (acides chlorhydrique, nitrique...) ou basique (soude, potasse...), ils peuvent modifier légèrement le pH initial de l'eau de gâchage. Les sels de calcium solubles sont souvent des sels d'acides forts. L'abaissement du pH initial qu'ils provoquent contribue à leur effet accélérateur. Les accélérateurs sont utilisés entre 2 et 5% en masse.

Les adjuvants accélérateurs sont principalement :

- des **acides** qui accélèrent la dissolution de la chaux. Trois propriétés interviennent : la solubilité des sels de calcium de l'acide, sa force et la petitesse de l'ion acide. Certains acides ont des sels de calcium [13] plus solubles que la chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et à fortiori plus solubles que les silicates et aluminates du ciment. Ce sont par exemple des acides alcoylcarboxyliques, monoacides organiques dérivés des alcanes, acide cyanhydrique (HCN), ferrocyanhydrique ($\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$), les acides nitreux (HNO_2) et nitrique (HNO_3), acides chlorhydriques (HCl), chlorique (HClO_3), acide sulfurique (H_2SO_4)...
- des **bases** qui accélèrent la dissolution de la silice et de l'alumine et l'hydratation de tous les liants hydrauliques. Elles correspondent à des silicates et des aluminates de calcium du ciment. Ce sera les hydroxydes alcalins (soude, potasse), l'ammoniaque (NH_4OH), les amines dérivées de NH_3 . Ainsi la triéthanolamine $\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH})_3$, qui est une base non volatile et parfois accélératrice de l'hydratation initiale du ciment, l'urée ($\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$), l'hydroxyde de calcium.
- des **sels ionisables de ces acides ou de ces bases**. Par exemple, les carbonates, fluorosilicates, aluminates, borates de soude ou de potasse. Les accélérateurs acides et basiques énumérées sont remplacés respectivement par des sels correspondants de

calcium, sodium, potassium ou ammonium et les sels d'acide faible (métaborates, carbonates, oxalates...).

Différenciation des accélérateurs :

Les deux modes d'accélération, action sur la chaux du ciment ou sur la silice et l'alumine du ciment, dépendent de la nature de ce ciment :

- les acides les plus forts accélèrent les ciments les plus basiques,
- les bases les plus fortes accélèrent les ciments les plus acides.

- **Retardateurs**

Ces adjuvants retardent la dissolution ou retardent la précipitation des hydrates, notamment par complexation du Ca, ce qui empêche la formation de la portlandite, retardant ainsi la phase d'accélération.

Leur présence en solution dans l'eau interstitielle diminue la solubilité des constituants anhydres du ciment et donc leur vitesse de dissolution : ce sont des "réducteurs de solubilité".

Ils précipitent sur les grains de ciment avec certains de leurs constituants et imperméabilisent la surface des grains : ce sont des "colmateurs". Ce sont les retardateurs les plus efficaces et les plus courants.

Ils sont généralement composés de substances organiques appartenant aux familles suivantes :

- **les lignosulfonates** (de calcium, de sodium, d'ammoniac) qui contiennent des quantités plus ou moins importantes de sucre (C_6 et C_{12}) et sont aussi des entraîneurs d'air.

- **les acides et sels d'acides carboxyliques** : renfermant une ou plusieurs fonctions acides COOH reliées à une chaîne carbonée courte. Pour les sels, le groupe acide est remplacé par le sodium, le potassium ou le calcium, ce sont des réducteurs d'eau.

- **les hydrates de carbone de formule générale : $C_n(H_2O)_m$**

Les sucres et leurs composés sont très utilisés : les glucoses ($C_6H_{12}O_6$), les saccharoses ($C_{12}H_{22}O_{11}$), l'amidon ($C_6H_{10}O_5$)_n, la cellulose.

Les acides phosphoriques, fluorhydriques, humique, la glycérine, les phosphates et fluorures...sont des retardateurs. Ils ont des efficacités qui varient sur les temps de prise, les résistances mécaniques, sur les chaleurs dégagées.

Les matières organiques peuvent avoir des molécules cycliques, en particulier des groupes benzéniques. Elles donnent lieu à des observations analogues à celles qui concernent les chaînes ouvertes. Par exemple, l'acide salicylique ($C_6H_4OHCOOH$) est plus retardateur que l'acide benzoïque (C_6H_5COOH). Le phénol (C_6H_5OH) a peu d'effet, les diphénols (résorcinol, hydroquinone)($C_6H_5(OH)_2$) sont retardateurs. Les matières organiques ont souvent tendance à flocculer en présence des ions calcium et sont pratiquement toutes retardatrices. Les lignosulfonates de calcium présentent une solubilité réduite dans l'eau saturée d'hydroxyde de calcium, laquelle dépend du rapport des concentrations relatives des ions calcium, sodium et potassium.

Un bon retardateur diminue les résistances aux premières heures mais ne devrait pas les modifier au-delà de 2 à 3 jours.

Par ailleurs, il a été constaté [12] que beaucoup de retardateurs ont une action fluidifiante et d'entraîneur d'air. Il faut limiter cet entraînement à l'air afin de ne pas avoir de baisses de résistance trop importantes.

L'hydratation n'est pas définitivement empêchée mais retardée. Cette constatation se fait lors des mesures de chaleur d'hydratation, de temps de prise, de résistances mécaniques...

Certains adjuvants peuvent être ajoutés dans la matrice et jouer sur l'interface liant/organique [14]. Ces différents matériaux sont les fumées de silice, les cendres volantes, des argiles et des zéolithes. Ils absorbent l'eau mais peuvent aussi absorber des métaux ou des composés organiques.

Les résistances finales des bétons sont généralement améliorées par les retardateurs colmateurs (acides, bases ou sels ou non ioniques). Au contraire, avec les accélérateurs, les résistances finales sont diminuées. Ainsi les résistances finales des bétons sont d'autant plus élevées que la cristallisation des hydrates se fait lentement.

Les retardateurs colmateurs sont retardateurs pour tous les ciments, qu'ils soient riches en silicates ou en aluminates, à condition que ces adjuvants entrent en solution dans l'eau de gâchage.

Les fluidifiants tensio-actifs, toujours un peu retardateurs, diminuent les résistances initiales et augmentent les résistances finales par suite de l'amélioration de l'ouvrabilité.

x Les adjuvants superplastifiants

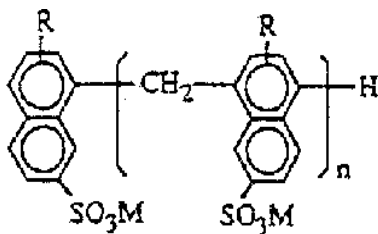
Les superplastifiants sont des adjuvants qui sont solides naturellement dans l'eau ou artificiellement s'ils sont polymérisés avec des agents dispersants.

Les superplastifiants sont des condensats de mélamine ou de naphthalène sulfoné (C-SO₃M) et de formaldéhyde.

Exemples de noms : Melment à base de mélamine

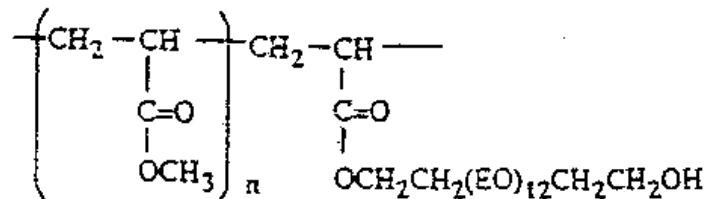
Lomar-D à base de naphthalène

Exemples de formules de superplastifiants :



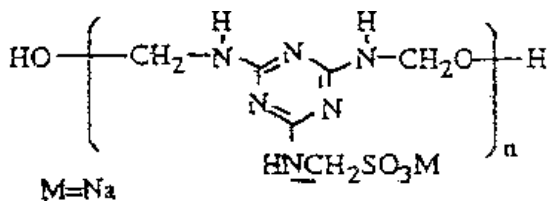
R=H, CH₃, C₂H₅
M=Na

SNF
(Sulfonated naphthalene formaldehyde)

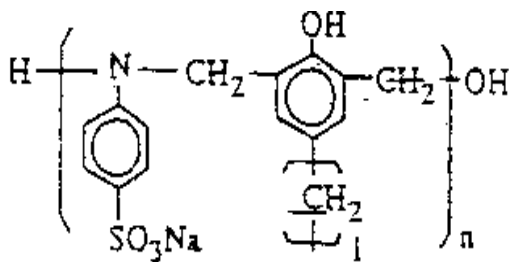


EO: Ethylene oxide

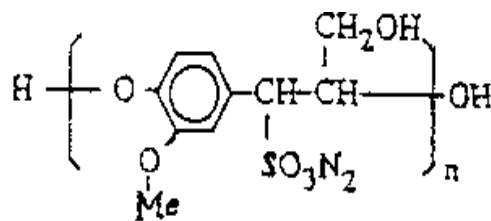
PC
(Polycarboxyle ester)



SMF
(Sulfonated melamine formaldehyde)

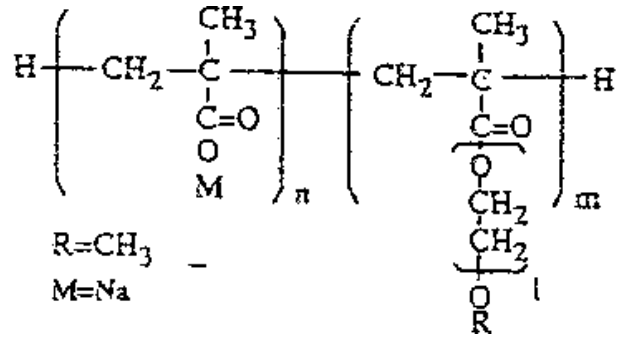


AS
(Amino-sulfonate polymer)

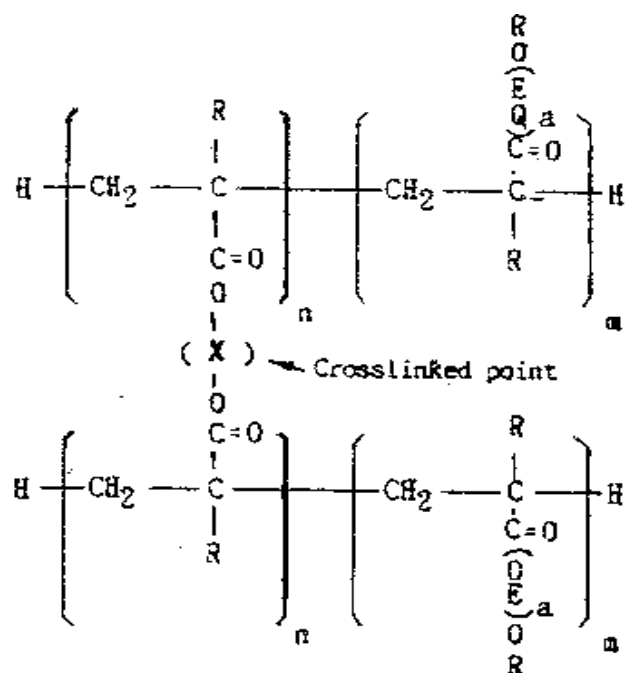


$\text{Me}=\text{CH}_3$, $\text{M}=\text{Na}$

LS
(Lignosulfonate)



CAE
(Copolymer of carboxylic acrylic acid with acrylic ester)



CLAP
(Cross-linked acrylic polymer)

Les superplastifiants sont réducteurs d'eau. Ils peuvent réduire la demande en eau des mortiers de 15 à 30% sans affecter l'ouvrabilité.

Ils sont énormément utilisés à cause des avantages qu'ils fournissent lors de la manipulation, du placement et de la fixation du ciment.

Ils permettent l'amélioration des propriétés du mortier sans modifier le rapport eau/ciment (E/C).

L'utilisation des superplastifiants et plastifiants dans les mélanges de mortier a trois buts différents ou un but combiné :

1. Augmenter l'ouvrabilité sans changer la composition du mélange.
2. Réduire l'ajout d'eau et le ratio E/C afin d'augmenter la résistance et améliorer la durabilité du mortier pour une ouvrabilité donnée.

3. Réduire l'eau et le ciment pour une ouvrabilité donnée afin d'économiser le ciment et réduire l'avancement, le retrait et la contrainte thermique causés par la chaleur d'hydratation.

Ainsi, par exemple, le Melment augmente la résistance mécanique du mortier et le Lomar-D la diminue.

Il existe une nouvelle famille de produits basée sur les polymères acryliques (AP).

Ils sont beaucoup plus efficaces que ceux basés sur SMF et SNF en terme de rapport E/C. De plus, l'efficacité des superplastifiants (AP) ne dépend pas du mode d'addition comme c'est le cas pour les adjuvants basés sur SMF et SNF (doivent être délayés dans l'eau).

L'ajout des adjuvants basés sur les AP permet de constater une augmentation de la fluidité des mortiers.

Les superplastifiants sont de plus en plus utilisés.

2. TYPOLOGIE DES COMPOSÉS ORGANIQUES CONCERNÉS

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

- les huiles et les graisses enrobent le ciment, ce qui empêche la réaction d'hydratation du ciment.
- certains organiques, qui sont semblables aux sucres, peuvent être adsorbés à la surface du ciment et retarder l'hydratation du ciment. Ainsi, le sucre est un exemple classique d'effet retard, dû à la complexation du Ca.
- des composés organiques qui sont des agents floculants, vont détruire la dispersion des grains de ciment, ce qui est vital pour la "taille" de la structure du ciment hydraté.
- à des pH élevés, plusieurs types d'organiques réagissent avec l'eau, ce qui peut facilement se passer dans les systèmes de ciment qui ont un pH élevé.

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

Les autres classes sont des agents humidifiants, des agents chélatants, floculants et des agents "désorganisant".

- les composés organiques avec des groupes hydroxyles (OH) agissent comme des retardateurs de prise et parfois comme des dispersants.
- les sucres et les acides (acide adipique, citrique, gluconique) retardent efficacement l'hydratation du ciment.
- beaucoup d'hydrocarbures chlorés vont diminuer la solidité du déchet solidifié.
- les alcools et les amides (se comportent comme des agents humidifiants) peuvent aider à l'émulsification de petites quantités d'huile et de graisse (qui se fixent autour des particules de ciment) et aide à la solidification.

a) CARACTERISTIQUES SIGNIFICATIVES DES SUBSTANCES ORGANIQUES EN VUE DE LEUR SOLIDIFICATION A L'AIDE DE LIANTS HYDRAULIQUES

× Formule moléculaire

Le même composé (molécule) organique peut très souvent avoir plusieurs noms courants en plus de la nomenclature IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry).

Sa formule moléculaire brute renseigne, entre autre, sur les éléments constitutifs de la molécule et notamment sur la présence d'éléments d'électronégativités différentes.

Cependant, ces informations sont encore largement insuffisantes pour pouvoir prévoir la structure de la molécule organique et son comportement physico-chimique.

C'est ainsi que des informations supplémentaires très importantes sont apportées par l'information sur la disposition interne des atomes (formules planes ou géométriques) qui permettent, entre autres, de connaître :

- les chaînes d'atomes de C (structures linéaires, ramifiées ou cycliques) ;
- le nombre et la position des liaisons (simples (σ) et multiples (π)) ainsi que les interactions entre les liaisons π et les doublets d'électrons p ;
- les groupements fonctionnels et leur position ;
- la géométrie de molécule.

En effet, toutes ses informations permettent de mieux identifier le composé et de prévoir ses propriétés physico-chimiques.

× Classification structurelle sommaire des composés organiques

Dans l'analyse environnementale des composés organiques, on utilise souvent une classification en fonction de leur utilisation (solvants, colorants, insecticides, etc.) qui regroupe des molécules ayant des structures très différentes.

La classification structurelle des molécules organiques fait apparaître le rôle du squelette d'atomes de C et H auquel peuvent s'ajouter O, N, S, P, halogènes et métaux (dans l'ordre décroissant de leur fréquence).

Ses éléments, introduits dans le squelette ou associés, forment des "sites" de propriétés (réactivité) spéciales : ils introduisent une fonction (par exemple alcool) et le groupement porte le nom de groupe fonctionnel (par exemple OH).

Les hydrocarbures (composés formés uniquement de C et H) saturés (pas de liaisons doubles ou triples) sont linéaires ou ramifiés (formule moléculaire C_nH_{2n+2}) ou cycliques, dans le cas des cycloalcanes (formules moléculaire C_nH_{2n} pour un cycle).

Les hydrocarbures non saturés cycliques ou linéaires (alcènes C_nH_{2n} , cycloalcènes C_nH_{2n-2} , alcynes C_nH_{2n-2} et cycloalcynes C_nH_{2n-4}) ont comme fonction les liaisons carbone - carbone doubles ou triples (appelés aussi liaison $\pi - \pi$). Les liaisons π ont une énergie supérieure aux liaisons σ . Elles ont un plan de symétrie passant par les noyaux des deux atomes participant à la liaison π . **En conclusion, les électrons π sont plus "exposés" aux réactions que les électrons σ . La réactivité de ces composés diffère également**

en fonction du caractère isolé ou conjugué (conjugaison $\pi - \pi$) des liaisons doubles ou triples.

En effet, les électrons π (la double et la triple liaison) non conjugués sont un site de forte densité électronique facilement attaquables par exemple par des réactifs électrophiles (espèces "déficitaires" en électrons). Par contre, la conjugaison de plusieurs liaisons π dans une molécule assure la diminution locale de la densité π par répartition sur tout le système (délocalisation) et donc une baisse relative de la réactivité de la molécule. C'est le cas particulier des **arènes qui, malgré leur degré de non saturation (rapport C/H = 1 pour le benzène par exemple) sont réputés stables pour la conservation du cycle : caractère dit "aromatique". Cependant, les chaînes latérales greffées sur le cycle sont plus réactives.**

Les dérivés halogénés sont formellement obtenus par la substitution d'un (ou de plusieurs) atomes de H d'un hydrocarbure par un atome d'halogène X (F, Cl, Br, I). En fonction de l'électronégativité de l'halogène (elle diminue avec le nombre atomique Z), la liaison σ CX est plus ou moins polaire.

En plus, les doublets d'électrons p de la couche électronique extérieure de X peuvent participer à des conjugaisons (délocalisation) de type p- π avec des électrons π , par exemple, d'hydrocarbure non saturé ou aromatique. Comme dans le cas des autres fonctions, **il apparaît clairement que pour chaque composé il faut prendre en compte une double influence, celle du groupement fonctionnel sur l'hydrocarbure mais également celle de l'hydrocarbure sur la fonction et donc l'apparition d'un "spectre" assez large de propriétés.**

La substitution d'un H par le groupe hydroxyle (OH) à un atome de C hybridé sp^3 (saturé) donne naissance à la fonction alcool. Si le C est hybridé sp^2 et fait partie d'un cycle aromatique, il s'agit d'un phénol. Comme dans le cas des halogènes, il faut noter l'important effet inductif (-I) exercé par l'hydroxyle dans la molécule : polarisation de la liaison σ : C-O, due à l'électronégativité importante de l'oxygène mais également la polarisation de la liaison O-H dans le groupe hydroxyle lui-même. En plus, l'oxygène possède deux doublets p libres sur la couche électronique extérieure, capables de participer à des conjugaisons p- π (phénols). Par conséquent, **les phénols ont un comportement encore plus acide que les alcools.**

Les amines sont les composés qui contiennent un atome d'azote lié à un ou plusieurs atomes de C. Comparativement aux alcools, l'atome de N est moins électronégatif que l'oxygène : la polarisation des liaisons σ : C-N et N-H est moindre et, par contre, la disponibilité du seul doublet p extérieur de l'azote est plus important (par exemple pour les réactions de coordination : formation de complexes des métaux lourds).

Les composés carbonyles aldéhydes $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$ et cétones $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'$ contiennent un oxygène lié à un atome de carbone (mono ou bi-substitué) par une double liaison : σ et π . La polarisation due à la forte électronégativité de l'atome de O permet des réactions par attaque nucléophile sur l'atome de carbone, notamment des oxydations (formation de carboxyle). L'atome d'O dispose également des deux doublets p extérieurs qui peuvent conférer une certaine basicité aux composés carbonyles.

Le groupe carboxyle $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ substituant un atome de H dans un hydrocarbure (ou acène) donne naissance aux acides carboxyliques. La délocalisation (conjugaison) des électrons π et p (notamment de l'oxygène provenant de l'hydroxyle) est favorisée dans l'ion carboxylate $\text{R}-\text{COO}^-$. **Dans un milieu basique (fort), les acides carboxyliques**

sont donc (fortement) ionisés. La sensibilité aux attaques nucléophiles à l'atome de C du carboxyle se trouve diminuée (par le même effet de conjugaison) par rapport aux carbonyles.

Les dérivés des acides carboxyliques correspondent à la formule $R - CO - Z$, où Z qui substitue l'hydroxyle est également électronégatif et possède les doublets p nécessaires aux conjugaisons p - π. Ainsi, Z peut être :

un halogène (souvent Cl : chlorures d'acides)

mais aussi $R' CO - O$ (anhydrides d'acide)

$R' - O -$ (esters)

$R' - NH -$ (amides substitués)

où R et R' peuvent être les mêmes substituants ou différents.

Les nitrils $R - C \equiv N$ sont également des dérivés d'acides carboxyliques.

En milieu basique, ces dérivés d'acides carboxyliques hydrolisent en formant le sel correspondant à l'acide.

Les acides sulfoniques correspondent à la formule $R-SO_3H$, les thiols (ou mercapthanes) à $R - SH$ et les sulfites (thioéthers) à $R-S-R'$.

Parmi les dérivés organiques du phosphore on peut noter les esters de l'acide phosphorique $(OR)_3 PO$ et ceux de l'oxyde $PO R_3$, etc.

Les composés hétérocycliques contiennent des cycles dans lesquels un ou plusieurs atomes sont autres que du carbone (hétéroatomes).

Sur le même squelette hydrocarboné, une ou plusieurs fonctions peuvent être présentes et ont comme effet :

- en position très proche : perturbation mutuelle (par exemple conjugaison π - π)
- en position peu éloignée : modification de la réactivité des atomes situés entre les deux groupements fonctionnels
- en position éloignée : les réactions intra-moléculaires sont alors possibles, par exemple par la formation de cycles de 5 ou 6 atomes, généralement plus stables.

Les variations des combinaisons possibles sont très nombreuses : la plupart des composés organiques avec incidence sur l'environnement sont à fonctions multiples.

En conclusion, l'identification de la structure moléculaire des composés organiques permet de prévoir les forces d'interaction entre les molécules et, d'une façon plus générale, leur réactivité chimique voir même biologique.

× Relation entre les interactions inter-moléculaires et les caractéristiques physiques des composés organiques

• Vaporisation

Le passage en phase vapeur est contrôlé par ΔH_{vap} . En considérant qu'en phase vapeur ($P = 1 \text{ atm}$) les interactions inter-moléculaires sont extrêmement faibles, la variation

d'enthalpie par vaporisation est due à l'annulation des forces intra-moléculaires en phase liquide. Ces forces sont, dans l'ordre croissant de leur énergie :

- Forces van der Waals, rencontrées pour toutes les molécules et dépendantes notamment de la taille des molécules.
- Forces d'attraction des dipols (issus de la polarisation des molécules, due à la l'électronégativité différente de ces constituants). L'état de la polarisation d'une liaison est caractérisée par le moment dipolaire de la liaison. Le moment dipolaire d'une molécule est composé par la somme vectorielle des moments dipolaires des liaisons moléculaires. Le moment dipolaire (ou moment électrique) est le produit de la charge électrique avec la longueur de la liaison entre les deux centres.
- Liaisons hydrogène, spécifiques par exemple aux alcools et aux amines et dues notamment à l'électronégativité forte de l'oxygène ou de l'azote et qui permettent une association moléculaire en phase liquide.

Généralement, la volatilité des produits organiques couramment rencontrés dans l'environnement est faible dans les conditions normales de leur utilisation (figure 2).

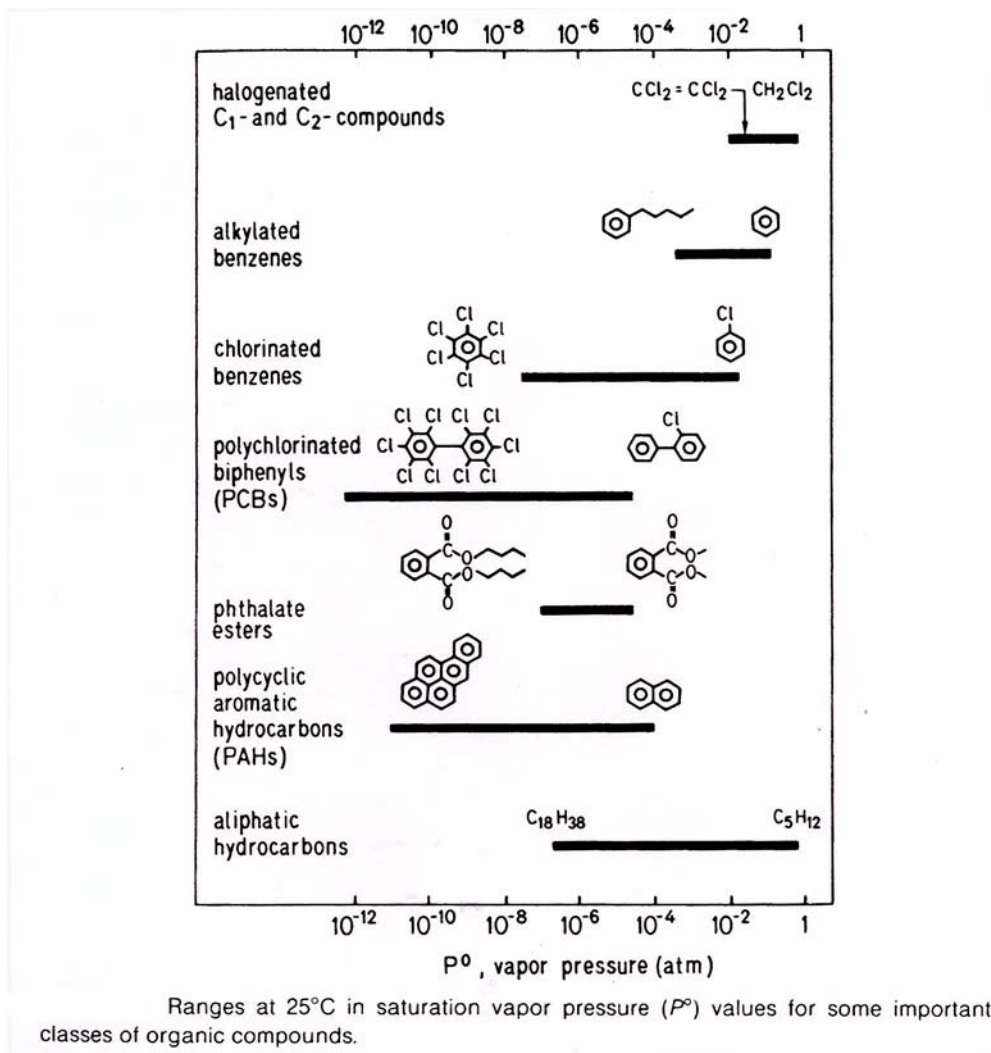


Figure 2 [68]

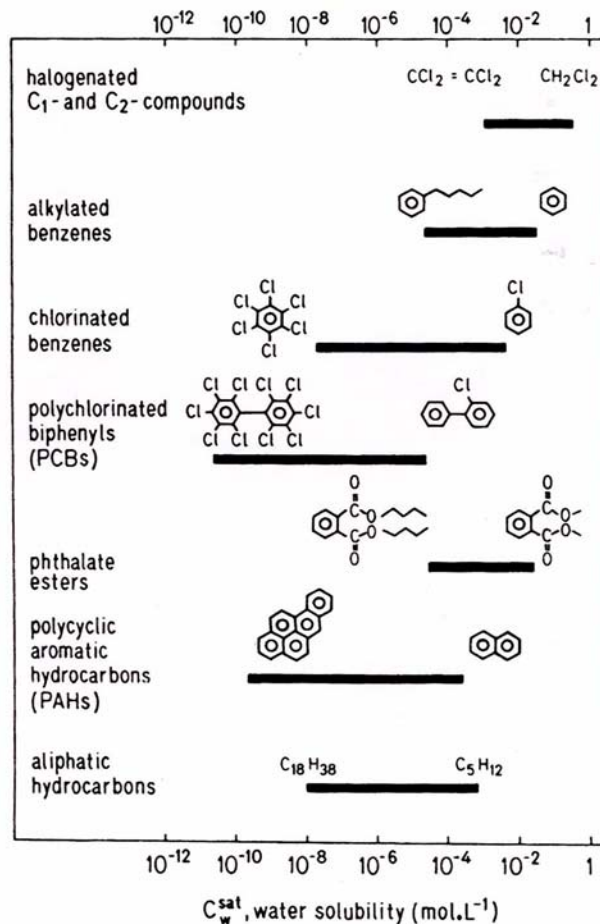
- **Solubilisation dans l'eau**

L'eau est considérée comme le principal vecteur de transfert de la pollution contenue dans les matériaux solides vers l'environnement. C'est ainsi que **la dissolution dans l'eau des composés organiques est un paramètre très important pour leur impact environnemental**. En parallèle, l'eau joue un rôle très important dans l'hydratation et la prise des liants hydrauliques.

Il apparaît ainsi que les polluants organiques, solubilisés lors du processus d'hydratation des liants hydrauliques et de la solidification de toute la masse peuvent, d'une part, interférer dans le processus en le modifiant et, d'autre part, être distribués, voir fixés dans le solidifiat obtenu dans le procédé.

Généralement, la solubilité dans l'eau représente la concentration volumique dans la solution en équilibre thermodynamique avec le composant organique pur dans son état physique normal (gaz ou liquide ou solide) dans les conditions précisées (par exemple, 298°K et 1 atm).

La solubilité des composés organiques est très variable : infiniment solubles pour certaines (par exemple le méthanol) et jusqu'à pratiquement insolubles (figure 3).



Ranges in water solubilities (C_w^{sat}) of some important classes of organic compounds.

Figure 3 [68]

Le comportement si varié lors de la solubilisation dans l'eau des organiques peut être expliquée par des modifications enthalpiques et entropiques. En effet, la dissolution d'une molécule organique dans l'eau suppose plusieurs étapes :

- dissociation des liaisons en phase liquide (forces van der Waals, attractions polaires, liaison H voir même forces ioniques) pour obtenir des molécules organiques "isolées" et respectivement des "cavités" dans l'eau pour les accueillir,
- entourage de la molécule organique par les molécules d'eau (hydratation),
- confinement de l'agrégat ainsi réalisé dans la "cavité" formée dans l'eau et finalement réorientation des molécules d'eau qui entourent les molécules organiques ("structuration" locale de la solution).

En plus, s'ajoutent les effets entropiques de la dissolution. Ainsi par exemple, les molécules grandes, non polaires, semblent perdre de leur degré de liberté par la dissolution dans l'eau.

Pour l'ensemble, le processus doit être thermodynamiquement possible :

$$\Delta G_S < 0 \text{ où : } \Delta G_S = \Delta H_S - T \Delta S_S$$

Dans une même classe de composés organiques (par exemple, différents mono-alcools d'hydrocarbures homologues) la solubilité diminue avec l'augmentation de la taille de la molécule (exprimée par exemple en fonction de la surface moléculaire calculée), donc avec l'augmentation de la taille du radical organique. C'est d'ailleurs une observation importante pour permettre l'estimation de la solubilité d'une molécule quand on connaît les solubilités d'autres molécules de la même série homologue.

On peut donc conclure, en répétant la règle empirique connue que **"les composés organiques sont plus solubles dans les solvants présentant des propriétés similaires"**, par exemple, les substances polaires ou, plus encore, ioniques, dans des solvants polaires : eau, alcools, etc.

La température de solubilisation des composants organiques liquides influe relativement peu (d'environ 1 à 2 ordres de grandeur) sur les constantes de solubilisation dans les limites thermiques environnementales habituelles (0-35°C).

L'influence peut être dans les deux sens pour la même molécule. Ainsi, la solubilité du benzène diminue pour $T < 15^\circ\text{C}$ et augmente pour $T > 20^\circ\text{C}$. La présence de sels dissous dans l'eau modifie les solubilités et les coefficients d'activité des composants organiques.

Ainsi, pour les molécules non polaires, la présence en solution des ions (alcalins et alcalino-terreux, chlorure, sulfate, carbonate) réduit leur solubilité (par augmentation du coefficient d'activité) : effet salin. Il peut être expliqué qualitativement par l'électrostriction (diminution de volume) observé lors de la dilution des ions : les solutions des sels sont plus "compactes" (mieux structurées) que l'eau. Cependant, chaque ion (ou sel) a aussi une action spécifique de diminution de la solubilité pour chaque molécule organique non polaire.

La présence des groupes polaires dans la molécule organique réduit cependant l'effet observé sur la solubilité en solution saline.

Un autre effet important sur la solubilisation d'une molécule organique est joué par la présence d'une ou plusieurs autres substances organiques dans l'eau. Si leur part dépasse 10 % (volumique) elles interviennent pratiquement en qualité de solvant organique. Sinon, elles interviennent en qualité de co-

solvant, influant sur la solubilisation en fonction de leurs caractéristiques ainsi qu'en fonction de leur abondance. En effet, en dessous d'un niveau de concentration de l'ordre de 10^{-3} (fraction volumique) on peut considérer que leur effet sur les solubilités est nul. C'est le cas, par exemple, des hydrocarbures (très peu solubles) présents dans une solution et qui ne vont pas influencer sur la solubilisation d'autres composés organiques car leur concentration reste, généralement, trop faible.

En conclusion, l'effet de co-solvant sur la dissolution des molécules organiques est notable pour une présence (concentration volumique) relativement importante du solvant dans l'eau (de l'ordre de 10 %), mais il est également dépendant des caractéristiques de la molécule organique à dissoudre (par exemple, du rapport des surfaces molaires calculé hydrophobe/polaire).

Il convient également de prendre en compte le comportement d'un mélange liquide de substances organiques en contact avec l'eau : la concentration peut, dans ce cas, atteindre la saturation voir conduire au dépôt de cristaux, car, dans ce cas, le processus est celui de la solubilisation d'un mélange liquide et pas celui d'un composé pur.

- ♦ Partage entre une phase organique et l'eau : coefficient de partage eau/octanol

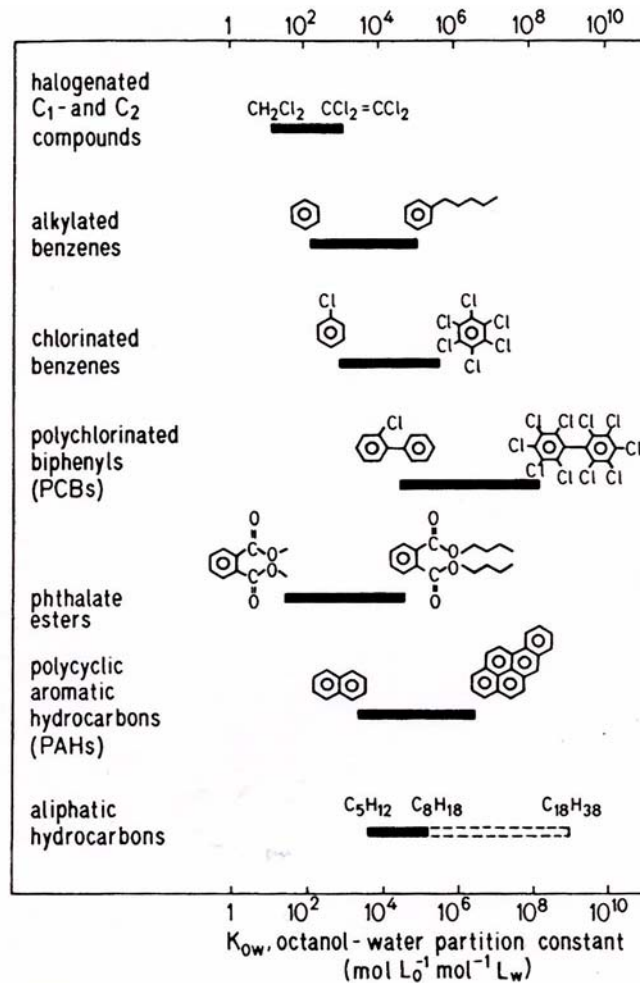
La présence naturelle d'une phase organique en contact avec l'eau pose la question de la partition des molécules organiques entre les deux phases. Dans l'environnement, notamment dans les sols, la situation est souvent rencontrée.

Pour des raisons historiques, le solvant organique le plus utilisé pour l'évaluation de cette partition a été le n-octanol, qui possède un radical hydrophobe et le groupe hydroxyle, qui polarise la molécule et peut former des liaisons de H.

À l'équilibre, la répartition des molécules eau/octanol dans les deux phases liquides est d'environ 8 molécules d'octanol pour 100 000 molécules d'eau dans la phase aqueuse et approximativement 1 molécule d'eau pour 4 molécules d'octanol dans la phase organique (on peut dire que la phase organique est aussi partiellement aqueuse). Le coefficient de partage à l'équilibre des composants organiques entre les deux phases octanol/eau se définit :

$$K_{ow} = \frac{C_o}{C_w} \left[\frac{\text{mol comp. organique/l octanol}}{\text{mol comp. organique/l eau}} \right]$$

Généralement, il apparaît que la répartition d'un composé organique non polaire ou polaire entre les deux phases est dictée surtout par son affinité avec la phase aqueuse (eau) : dans la même série, les molécules moins polaires vont se caractériser par un K_{ow} plus grand.



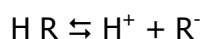
Ranges in octanol-water partition constants (K_{ow}) for some important classes of organic compounds

Figure 4 [68]

La valeur du coefficient de partition octanol/eau K_{ow} peut être expliquée et même calculée à partir de la contribution des fragments moléculaires et structuraux.

- ♦ Acidité des substances organiques et modification du comportement de partage octanol/eau

Dans le milieu généralement très alcalin des matrices poreuses à base de liants hydrauliques, les composés organiques se trouvent plus ou moins ionisés selon :



avec la constante de dissociation acide

$$K_a = \frac{(\gamma_{H^+} [H^+])(\gamma_{R^-} [R^-])}{\gamma_{HR} [R]}$$

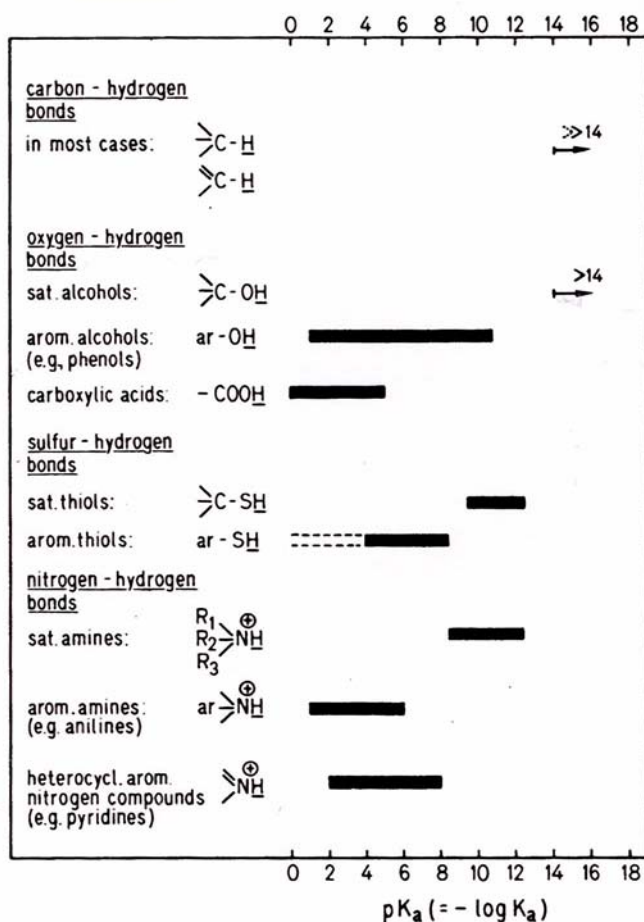
où γ = coefficient d'activité

Expérimentalement, le $pH = -\log(\gamma_{H^+}[H^+])$ est accessible et les constantes acides K_a sont répertoriées. En prenant en compte la définition de $pK_a = -\log K_a$, **on déduit le rapport des deux formes organiques en solution :**

$$\log \frac{[R^-]}{[HR]} = pH - pK_a - \log \frac{\gamma_{R^-}}{\gamma_{HR}}$$

Dans les solutions diluées les coefficients d'activités γ sont considérés souvent unitaires (ou proches) et la relation se simplifie encore.

Dans la figure 5, nous présentons les variations de l'acidité de certaines classes de composés organiques (le caractère acide fort correspond à pK_a faible).



Typical ranges of aqueous acidity constants (expressed as pK_a) for hydrogen bound to various positions in organic molecules.

Figure 5 [68]

La très brève présentation des quelques classes de composés organiques laisse supposer le rôle important des différents substituants dans la molécule organique pour la justification d'une grande variété de propriété acido-basiques dans la même classe de composés, par la combinaison des effets inductifs I (+ ou -), de résonance ou mésomères (+ ou - M), stériques, notamment en fonction de la position et du nombre de ces substituants. De très nombreux exemples existent.

Par exemple :

- rôle de I :

C₂H₅ a un effet +I supérieur au CH₃ : l'acide acétique est plus fort que l'acide propionique

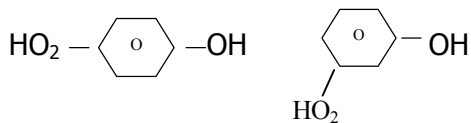


Acide acétique acide propionique

PK_a = 4,75 PK_a = 4,87

- rôle de M :

HO₂ a un effet -M plus important en para qu'en meta : le p - nitrophénol est plus fort que l'isomère méta.



p - nitrophénol m - nitrophénol

pK_a = 7,15 pK_a = 8,28

Des méthodes de calcul de type LFER (Linear Free Energy Relationships) performantes ont été élaborées pour la corrélation entre pK_a et les différents substituants (nombre, position, etc.) : les corrélations Hammett, Taft etc.

La fraction α d'acide HR présente dans la solution, pour un pH donné est :

$$\alpha = \frac{[HR]}{[HR] + [R^-]} = \frac{1}{1 + 10^{(pH - pK_a - \log \frac{\gamma_{R^-}}{\gamma_{RH}})}}$$

et qui pour $\gamma_{R^-} \approx \gamma_{RH}$ se simplifie à :

$$\alpha = \frac{1}{1 + 10^{(pH - pK_a)}}$$

La signification de ce paramètre est très importante car les propriétés des deux formes en solution de la même molécule organique, notamment leur réactivité - due à une densité électronique différente - et leur solubilité, peuvent être bien différentes.

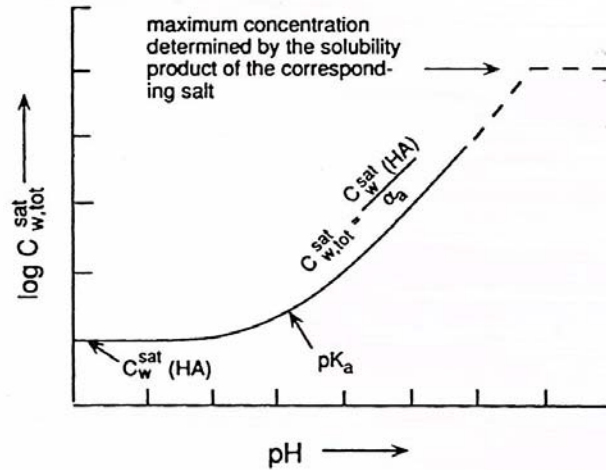
Si on considère que la solubilité dans l'eau du sel d'un acide organique est supérieure (généralement de quelques ordres de grandeur) au composé non ionisé, on observe que la solubilisation totale (en condition de saturation) de l'acide et de sa forme ionique est fortement dépendante du pH.

Pour les pH bas, la solubilité est donnée par la solubilité du composant non dissocié HR, $C_w^{sat}(HR)$.

Pour les pH basiques, la concentration totale de HR et R⁻ en solution est donnée par :

$$C_{w,tot}^{sat} = \frac{[HR]}{\alpha} = \frac{C_w^{sat}(HR)}{\alpha}$$

Cependant, la relation reste valable tant que les produits de solubilité des différents sels, qui peuvent être formés avec les autres ions présents dans la solution, ne sont pas atteints.



Schematic representation of the solubility of an organic acid (HA) as a function of pH.

Figure 6 [68]

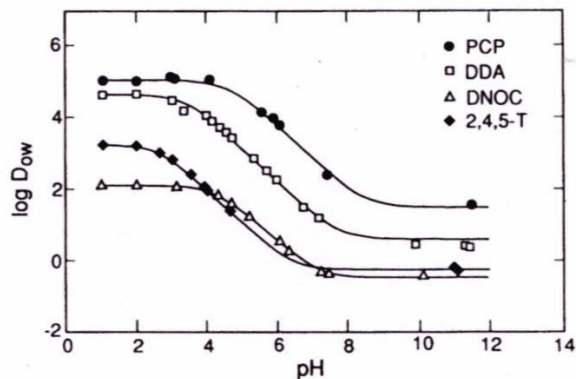
Pour des systèmes plus complexes, de type eau/solvant organique (par exemple le cas du système octanol/eau, déjà évoqué) la partition des acides (ou bases) se complique encore. Dans une première estimation, on pourrait simplifier et considérer que la forme ionique R^- se trouverait dans l'eau uniquement, mais cela serait trop réducteur car on a vu la capacité de l'octanol de contenir (dissoudre) des molécules dipolaires (eau) mais aussi des ions (organiques ou non). On peut définir le ratio D de partage entre octanol (o) et eau (w) :

$$D_{ow}(HR, R^-) = \frac{[HR]_{o,tot}}{[HR]_w + [R^-]_w}$$

le rapport entre la concentration totale de l'acide dans

l'octanol et respectivement dans l'eau.

Dans la figure 7, on présente la répartition en fonction du pH entre les deux phases, organique et aqueuse, de plusieurs substances (faiblement) acides.



The pH dependence of the *n*-octanol–water distribution ratio of pentachlorophenol (PCP, $pK_a = 4.75$), 4-chloro- α -(4-chlorophenyl) benzene acetic acid (DDA, $pK_a = 3.66$), 2-methyl-4,6-dinitrophenol (DNOC, $pK_a = 4.46$), and 2,4,5-trichlorophenoxy acetic acid (2,4,5-T, $pK_a = 2.83$). From Jafvert et al., 1990.

Figure 7 [68]

Prenons l'exemple du penta Cl phénol (PCP) qui a un $pK_a = 4,75$. A un pH 12, sa fraction acide en solution 0,1M K Cl est pratiquement nulle ; il est donc complètement ionisé. Dans le système octanol/eau on l'attendait ainsi plutôt concentré dans la solution aqueuse. Cependant, le coefficient de répartition octanol/eau est d'environ 100 (graphique). Cette répartition octanol/eau D_{ow} dépend fortement, entre autres, des ions partenaires du radical organique.

Il a été démontré que certains substituants (ayant la capacité de "retirer" les électrons et donc de mieux répartir la charge sur toute la molécule, en la rendant ainsi plus compatible avec la phase organique) greffés sur les anions à partie hydrophobe sont mieux répartis en phase organique qu'en phase aqueuse. Ils ont ainsi une activité toxique plus importante car ils diffusent plus facilement les membranes cellulaires.

Des méthodes de calcul sont proposés pour corréliser la partition octanol/eau en fonction des structures des molécules, du pH et de la nature des autres ions en solution. Cependant, des progrès restent à accomplir.

× Réactions de transformation des composés organiques solidifiés par liants hydrauliques

Les liants hydrauliques réagissent avec l'eau lors de leur prise (hydratation). La solution contenue dans le système poreux a une composition qui évolue (faiblement) lors de la maturation de ces matériaux. Elle se caractérise par un pH très élevé (en général, au dessus de 13), par une composition très chargée en alcalins et par une force ionique importante.

La présence en forte concentration de l'ion OH^- est déterminante pour la stabilité des différents types de composés organiques contenus dans le système lors de la phase de prise et de maturation.

En effet, l'ion OH^- est un réactif nucléophile important. Il dispose d'un excès d'électrons et a donc une affinité pour les sites réactifs ayant un déficit relatif d'électrons. Sa nucléophilie est parmi les plus importantes (dépassée, d'après certains modèles par celle de I^- , CN^- et SH^-) et présente donc une réactivité particulière. Il participe ainsi facilement aux réactions couvertes par le terme générique d'hydrolyse dont les principales sont décrites ci-après : réactions de substitution nucléophile au C saturé substitué, mais aussi à des réactions d'élimination, de l'hydrolyse des dérivés fonctionnels, etc...

- ***Réactions par attaque nucléophile***

- ♦ *Réactions de substitution nucléophile (notées SN) d'un halogène*

Si un atome d'halogène X se trouve lié à un atome de C saturé (hybridé sp^3), il peut être substitué par l'attaque du nucléophile Y^- , dans notre cas OH^- , par deux mécanismes distincts, $\text{S}_{\text{N}}2$ et $\text{S}_{\text{N}}1$:

Substitution nucléophile bimoléculaire, notée $\text{S}_{\text{N}}2$

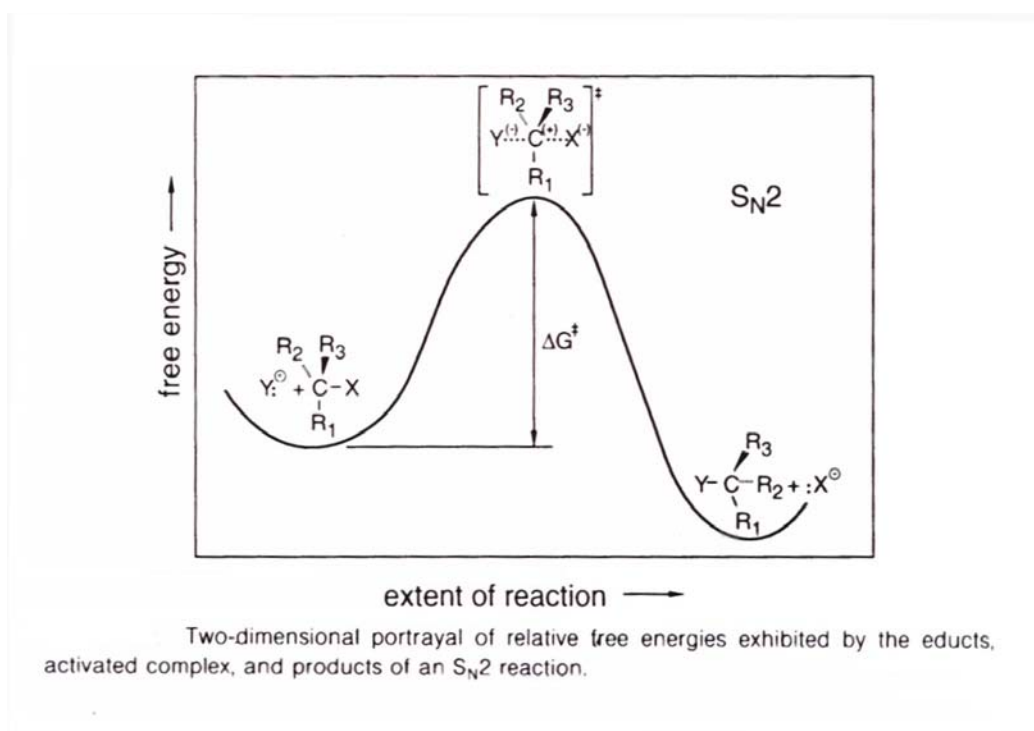


Figure 8 [68]

La vitesse de la réaction $\text{S}_{\text{N}}2$ est donc :

$$V = -k [\text{R}_1 \text{R}_2 \text{R}_3 \text{C X}] [\text{OH}^-]$$

Où k est la constante de vitesse de deuxième ordre ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

La relation montre le rôle joué par le pH dans la cinétique du processus.

Substitution nucléophile monomoléculaire, notée SN1

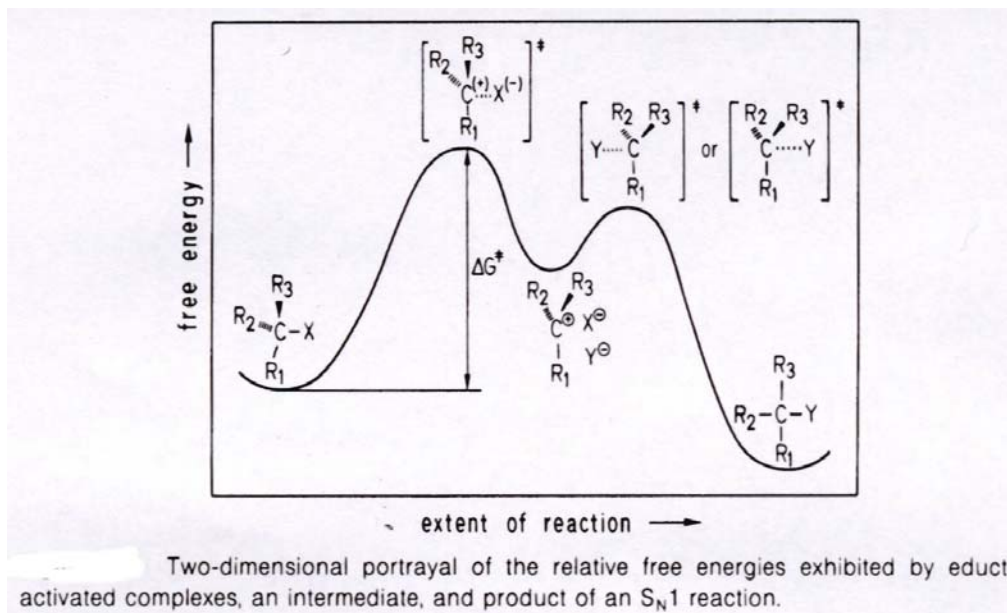


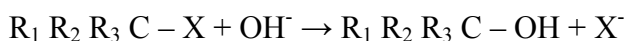
Figure 9 [68]

La vitesse de la réaction SN1 est :

$$V = -k [R_1 R_2 R_3 C X]$$

Où k est la constante de vitesse de premier ordre, s^{-1} .

Sans prendre en compte, par exemple les aspects stériques, cinétiques ou énergétiques des deux mécanismes, ils mènent à la transformation suivante :

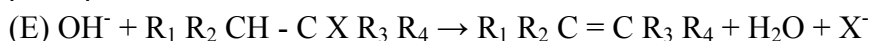


La vitesse de réaction dépend beaucoup de l'halogène X (le plus électronégatif, F, est le moins hydrolysable) mais également des caractéristiques (effets I, M, etc...) des trois substituants R (R_1, R_2, R_3).

Le produit de réaction est un alcool qui est ionisable et donc plus soluble dans une solution aqueuse alcaline (l'eau des pores).

♦ Réactions d'élimination d'un halogène (notées E)

Les réactions de ce type (nommées aussi β -éliminations) peuvent être en concurrence avec les réactions de substitution nucléophile : les mécanismes peuvent être bimoléculaires (E2) ou monomoléculaires (E1). On génère un système électronique π , a priori plus réactif.



Comme pour le cas des substitutions, la vitesse de la réaction bimoléculaire E2 dépend de la concentration de OH⁻ et donc du pH du milieu.

Pour conclure sur l'incidence environnementale des réactions concernant un halogène lié à un C saturé, (SN et E) il faut noter que l'énergie d'activation est d'environ 80–120 kJ/mole et que donc l'influence de la température est significative (un Δ T de 10°C a comme conséquence une variation de la vitesse de réaction d'un facteur 3 à 5). **Dans des conditions thermiques environnementales normales, les vitesses de réaction sur un halogène lié à un C sp³ sont très faibles, ce qui limite considérablement l'ampleur de ces transformations. Cependant, l'hydratation et la prise des liants hydrauliques ainsi que les interactions avec certains composés organiques sont exothermiques et donc, localement, la température pourrait monter et influencer aussi sur la réaction.**

♦ Réactions d'hydrolyse des dérivés fonctionnels d'acides carboxyliques

Les acides carboxyliques ont un grand nombre de dérivés fonctionnels. Dans la figure suivante, nous présentons les structures (schématisques) des principaux d'entre eux.

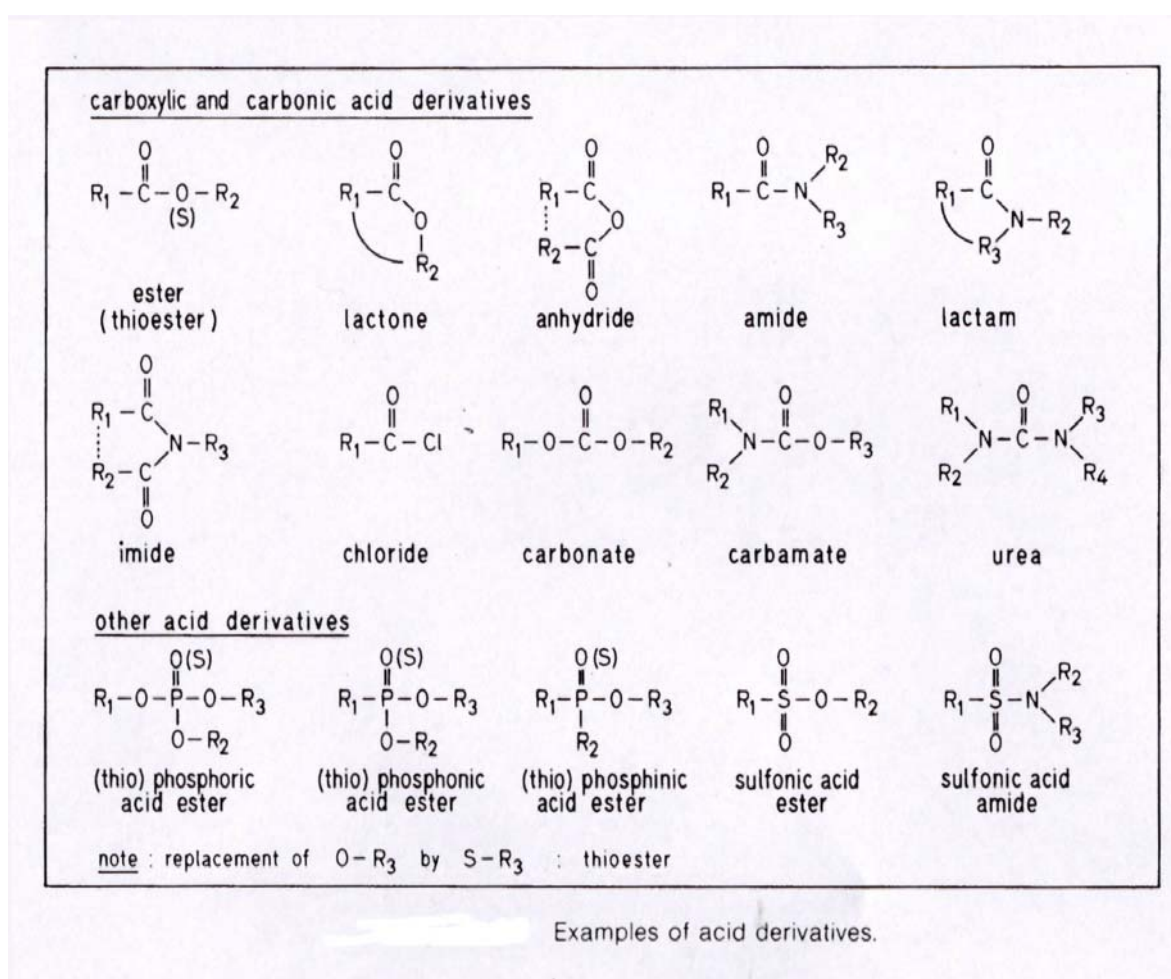
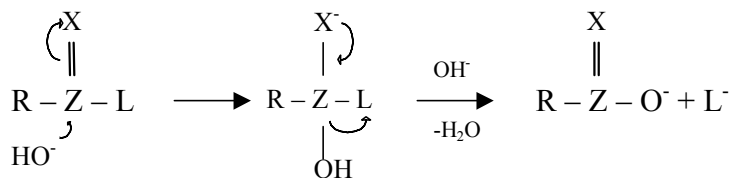


Figure 10 [68]

L'hydrolyse se produit par une attaque nucléophile (du OH⁻) sur un atome de C (ou P, S) non saturé (sp² ou sp) lié à un atome d'oxygène (ou S, N) par liaison double, à un groupe R par liaison simple et à un autre groupe L qui va être substitué.

Schématiquement, la réaction dans un milieu alcalin (fort) est :



où Z : atome de C (ou P, S)

X : atome de O (ou S ou NR)

L : groupe, substitué par exemple RO-, R1R2N-, RS- ou Cl, ...

On obtient donc, en milieu fortement alcalin, l'ion carboxylate RCOO⁻ et l'ion L⁻.

Les réactions d'hydrolyse sont généralement des réactions spontanées, car ΔG < 0.

On dispose de données de caractérisation de la vitesse de réaction en solution, qui dépend, pour la plupart de ces hydrolyses, de la valeur du pH.

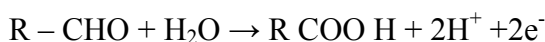
Les esters des acides carboxyliques figurent parmi les dérivés les plus souvent rencontrés. On obtient ainsi les ions de l'acide carboxylique et de l'alcool aux pH très élevés.

- **Réactions d'oxydoréduction**

Une réaction d'oxydation a comme conséquence l'augmentation de l'état d'oxydation d'un atome de C (par exemple, C³⁺ → C⁴⁺) et une réaction de réduction diminue son état d'oxydation (par exemple, C³⁺ → C²⁺).

Par conséquent, l'élimination d'un halogène peut être vue comme une réaction de réduction.

Parmi les différents types d'oxydations, un seul semble probable dans les solutions fortement alcalines des matrices à base de liants hydrauliques : l'oxydation des dérivés carbonyliques, notamment des aldéhydes :



Les réactions redox des composés organiques sont souvent associés à l'activité biologique dans le milieu (source énergétique). Pour les réactions d'oxydation, la présence d'oxygène est indispensable.

- **Transformation photo-chimique**

L'absorption d'énergie photonique par une molécule organique revient à redistribuer en premier lieu les électrons les plus labils (notamment les doublets p non participants et ceux de type n) sur des orbitales dites d'"anti-liaison". Ceci signifie l'atteinte d'une réactivité particulière (molécule en état d'excitation), par exemple l'état de radical, et la possibilité du radical de participer à différentes transformations (photolyses). On convient à dire que la photolyse directe d'un polluant est due à l'absorption par lui-même de la lumière. La photolyse indirecte du polluant désigne les transformations dues à l'absorption

de la lumière par d'autres molécules du milieu qui réagissent ensuite avec le polluant suivi.

Nous considérons que la photolyse est très peu probable à l'intérieur des matrices. Au laboratoire, l'incidence de la réaction en surface du monolithe ou dans la solution de lixiviation est limitée. Cependant, dans le milieu naturel exposé à la lumière, les photolyses sont des transformations à prendre en compte.

- **Transformation par bioréactions**

Les évolutions continues dans le système poreux des matrices à base de liants hydrauliques sont caractérisées par une très importante alcalinité. Cette alcalinité restera importante même après une longue période de lixiviation. Il est très peu probable qu'une activité de biotransformation significative des polluants organiques à l'intérieur du système poreux matriciel puisse s'installer, de même que dans le lixiviat contenu dans le réacteur de laboratoire.

Cependant, quelques essais de lixiviation à long terme (plusieurs mois), à la lumière, (réalisés à POLDEN et au LAEPSI à l'INSA de Lyon) nous ont permis d'observer visuellement l'installation d'une certaine activité biologique (coloration verdâtre par exemple). Le phénomène a été particulièrement net (développement d'une végétation) dans une expérimentation de lixiviation à pH contrôlé par ajout (barbotage) de CO₂.

De plus parmi les essais de biodétérioration de matrices minérales riches en composés organiques stabilisés par des liants hydrauliques réalisés, certains se sont révélés positifs. La vérification de la faisabilité de tels phénomènes est donc à prendre en compte.

× **Tableau de caractérisation**

Le tableau ci-après est une proposition de description synthétique des principales caractéristiques des composés organiques susceptibles de jouer un rôle significatif dans la faisabilité de leur solidification par des liants hydrauliques.

Tableau 5 : Proposition de tableau de caractéristiques en vue de la solidification des substances organiques par des liants hydrauliques

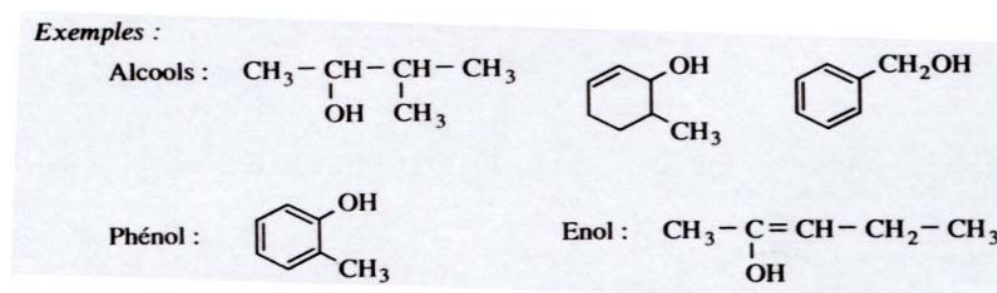
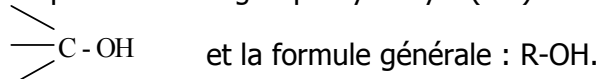
Nom de la substance	Formule moléculaire	Structure moléculaire				Volatilité	Solubilité	Réactivité chimique			biodégradabilité
		Π	Aromatique	Polaire	Ionique			Hydrolyse	Oxydation	Précipitation	

b) COMPOSES CONTENANT LA FONCTION HYDROXYLE : OH

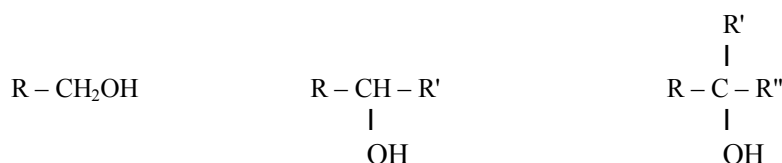
× Les alcools (et éthers-oxydes, thiols)

• Définition

Ils possèdent un groupe hydroxyle (OH) lié à un carbone saturé. Leur groupe fonctionnel est



Trois classes d'alcools suivant le degré de substitution du carbone portant la fonction :



♦ Caractéristiques physiques

Les points d'ébullition des alcools sont plus élevés que ceux des hydrocarbures correspondants et de presque tous les composés fonctionnels possédant le même nombre d'atomes de carbone.

Points d'ébullition (en °C, sous 1 atm) de quelques composés en C₂

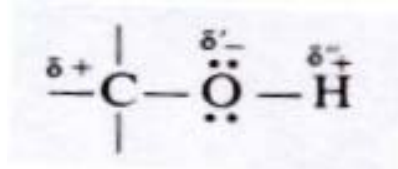
CH ₃ - CH ₃	- 88,5	CH ₃ -CH ₂ Br	38,4
CH ₃ - O - CH ₃	- 24,0	CH ₃ -CH ₂ I	72,3
CH ₃ - CH ₂ Cl.....	13,1	CH ₃ -CH ₂ - OH	78,3
CH ₃ - CH = O.....	20,8	CH ₃ -CO ₂ H.....	118,1

Cette valeur élevée des points d'ébullition des alcools est due à l'existence de liaisons intermoléculaires: les liaisons hydrogène. Elles résultent de la polarisation de la liaison O-H qui entraîne la présence de charges partielles importantes sur l'oxygène et l'hydrogène. Des forces d'attraction électrostatique entre l'oxygène d'une molécule et l'hydrogène d'une autre molécule, ce qui entraîne des associations de molécules.

Remarque : la liaison hydrogène existe dans tous les composés organiques possédant le groupe hydroxyle (alcools, phénols, acides) ou N-H (amines). Elle entraîne une élévation du point d'ébullition.

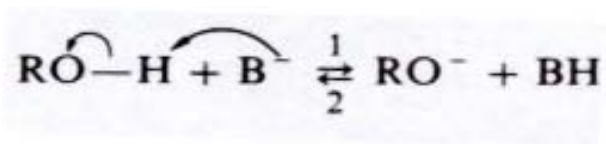
- **Réactivité**

Le groupe hydroxyle (OH) est un "mauvais groupe partant".

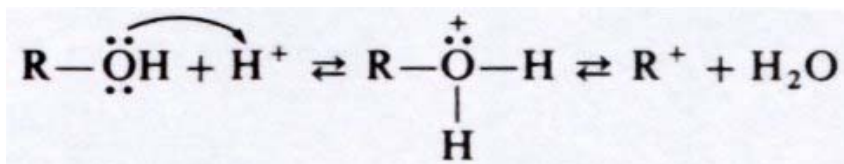


Il y a trois sites importants et trois possibilités réactionnelles :

- la liaison O-H : possibilité de coupure et libération d'un ion hydronium (H^+) et formation de l'ion alcoolate RO^- , qui a un caractère basique et nucléophile.

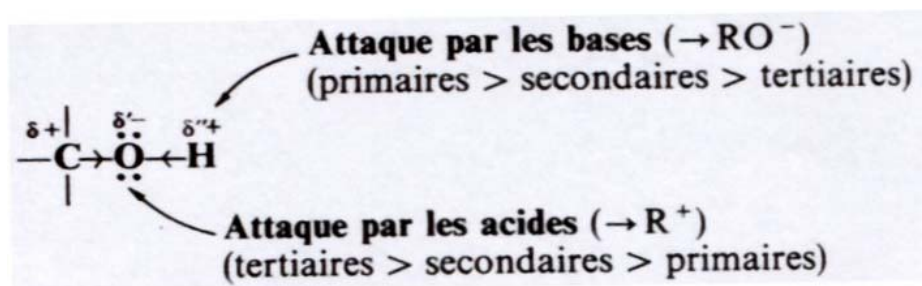


- O : possède deux doublets électroniques, c'est donc un site basique et nucléophile (= riche en électrons).
- rupture de la liaison C-O en milieu acide \Rightarrow formation d'un carbocation R^+ .



Le caractère acide des alcools décroît des alcools primaires aux secondaires, aux tertiaires.

Ainsi les alcools peuvent jouer le rôle d'un acide en présence d'une base et inversement. On dit qu'ils sont amphotères.



x Les phénols

• Définition

Ce sont des composés comportant un groupe hydroxyle lié à un carbone d'un cycle benzénique, dont la formule générale est : Ar-OH.

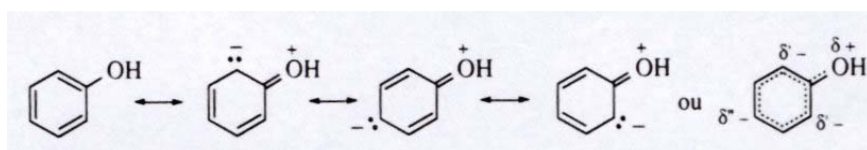
♦ Caractères physiques

La majorité des phénols est solide à température ambiante. Ces composés dégagent une forte odeur.

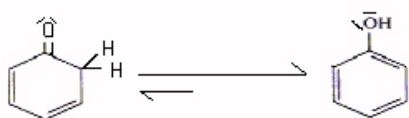
• Réactivité

♦ Propriétés chimiques

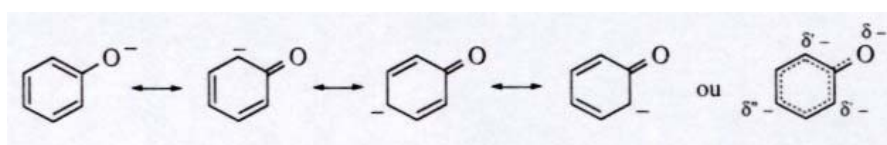
Contrairement à ce qu'on pourrait attendre, les phénols ne présentent pas la même réactivité que les alcools. En effet, le groupe hydroxyle se trouve en interaction avec le cycle benzénique, au sein d'un système conjugué englobant dans une délocalisation électronique les trois doublets π du cycle et les doublets de l'oxygène.



La réactivité de la fonction hydroxyle (OH) est essentiellement due au fait que le phénol est un énoï correspondant à la cétone :



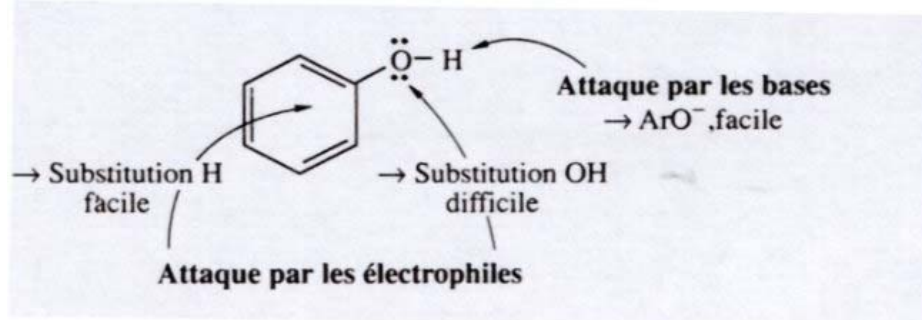
L'ion phénolate (ArO^-) possède des formules limites de résonance, ce qui le stabilise.



Remarque : l'ion phénolate est stable en milieu aqueux.

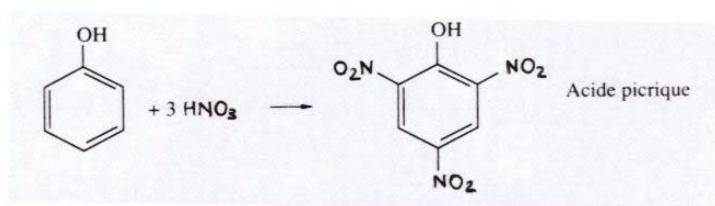
Les phénols sont plus acides que les alcools. Le phénol présente un pK de 9.9.

La réactivité du cycle benzénique est due à la présence du groupe hydroxyle OH qui facilite les substitutions électrophiles sur le cycle, en ortho ou en para préférentiellement (stabilisation plus forte).



Lors de substitutions électrophiles (halogénéation, nitration, sulfonation, alkylation, acylation...) sur le groupe aromatique, les substituants seront fixés en ortho et para et elles seront plus rapides que sur le benzène. Le composé devient alors plus acide, son pK est inférieur à 9.9.

Exemple de nitration :



x Contexte scientifique

De nombreuses études ont été réalisées sur la fonction hydroxyle [17-31]. L'étude réalisée par Robert E. Brown and co [32] montre que :

- dans le sol, le phénomène de sorption/désorption physique est plus important que les liaisons chimiques, on a donc un complexe organo-argileux.
- la sorption/désorption est considérée comme un équilibre dans lequel la quantité de composés organiques adsorbée est en équilibre avec la concentration de l'eau des pores dans le sol.
- il y a une corrélation entre la sorption des composés organiques et le contenu humique du sol.

La sorption du phénol [32] à partir de l'eau varie. La sorption des organiques par les argiles modifiées est décrite comme un phénomène d'équilibre. On a plutôt une rétention physique pour le phénol [34] alors que pour l'acénaphthène, la rétention est plutôt chimique.

Il est possible d'utiliser une organo-argile pour stabiliser le phénol et les phénols chlorés contenus dans les sols contaminés [35]. Bien sûr, le solide devra répondre à des normes précises. Les résultats obtenus par Sell and co [35] montrent que le charbon actif est deux fois plus efficace que l'organo-argile pour supprimer le phénol des solutions aqueuses. Par contre l'organo-argile est plus efficace pour retenir le pentachlorophénol. Ces deux additifs agissent différemment.

L'étude réalisée par Walsh and co vise à montrer l'effet de deux composés organiques (éthylène glycol et p-bromophénol) sur la matrice de stabilisation [36]. Les composés organiques sont ajoutés afin d'obtenir un ratio organique/ciment de 0.02 à 0.2 en poids. Les composés organiques interfèrent souvent avec les réactions d'hydratation et altèrent les propriétés de dureté du ciment. Le choix du p-bromophénol a été fait pour l'atome de brome, qui est détectable par DRX (Diffraction des Rayons X). Les auteurs [36] ont pu mettre en évidence pour le ciment portland des changements (affection de la microstructure poreuse, inhibition de la formation de produits d'hydratation) dans la microstructure de la matrice cimentière, causés par l'addition de l'éthylène glycol ou du p-bromophénol.

c) COMPOSES CONTENANT LA FONCTION CARBOXYLE : COOH

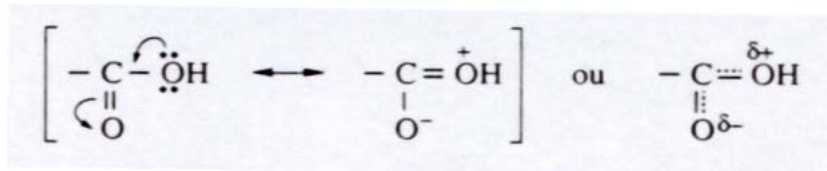
× Définition

Les acides acycliques linéaires sont des liquides ou des solides dont le point de fusion ne dépasse pas 100°C. Les acides carboxyliques sont souvent associés entre eux sous forme de dimère .

Leur solubilité dans l'eau est totale pour les composés jusqu'en C₄ puis elle diminue et devient nulle à partir des composés en C₉.

× Réactivité

Le groupe fonctionnel des acides carboxyliques réunit le groupe hydroxyle (OH), caractéristique des alcools et le groupe carbonyle (C=O), caractéristique des aldéhydes et cétones. On constate que le comportement de chaque groupe est modifié par le voisinage de l'autre. Ils sont engagés dans une structure mésomère :



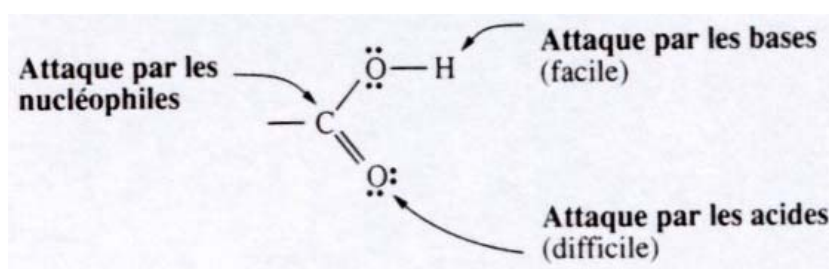
L'acide carboxylique comporte trois zones pour la réaction :

- le groupe OH (hydroxyle)

La force de l'acide est caractérisée par le pH. Les acides carboxyliques sont notablement dissociés en solution aqueuse bien qu'acides faibles.

- le groupe C=O (carbonyle)

Le carbone fonctionnel des acides est moins électrophile que celui des aldéhydes ou des cétones. C'est un site réactionnel pour la formation d'esters et d'autres.



- le groupe R (ou hydrogène en α)

La labilité des H en α du carbonyle est beaucoup plus faible que pour les aldéhydes ou les cétones. En effet la forme énolique est inexistante.

Les acides carboxyliques présentent des propriétés acidobasiques :

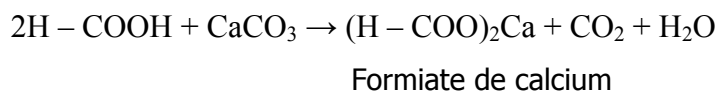
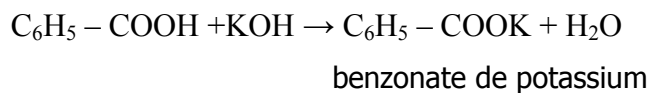
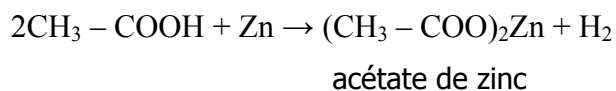
- acidité :

Le caractère dominant des acides carboxyliques est leur acidité. S'ils sont solubles dans l'eau, il s'établit dans leurs solutions un équilibre de dissociation.

- sels :

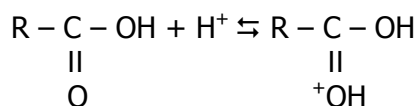
Les acides carboxyliques donnent des sels soit avec les métaux, soit avec certains de leurs composés (hydroxydes, carbonate...)

Exemples :



- basicité :

Ils peuvent présenter aussi un comportement basique, en fixant un ion hydroxyde (H^+). Mais cette basicité est très faible et ne se manifeste qu'en présence d'acides très forts. Les deux atomes d'oxygène du groupe COOH possèdent des doublets libres et ils constituent deux sites aptes à être protonés. Cependant la protonation se réalise de préférence sur l'oxygène du groupe carbonyle.



Dans un acide, les liaisons hydrogènes ne s'établissent pas entre les groupes hydroxyles (OH) mais entre le groupe hydroxyle OH d'une molécule et le groupe carbonyle C=O d'une autre molécule.

× Contexte scientifique

De nombreuses études ont également été réalisées dans ce domaine[37-39].

Chandra [9] a conclu que les polymères et les adjuvants organiques réagissent avec les composés du ciment Portland quand ils sont en contact avec l'eau. Cette interaction est due à la liaison ionique, qui empêche la formation du film et influence considérablement le procédé de cristallisation durant la prise du ciment. Il est à noter que le faible poids moléculaire des substances organiques a une influence considérable sur le ciment Portland durant ces réactions avec l'eau. Le polymère a la capacité de former un film. Si la quantité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est trop faible, le film se formera sinon ils réagissent ensemble. Il y a formation d'une liaison ionique entre le calcium et l'ion carboxylate (RCOO^-) du polymère. Ces liaisons

empêchent la formation du film. Avec le solide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), le groupe carboxylate du polymère interagit avec les électrons libres des atomes de calcium à la surface des particules solides de portlandite

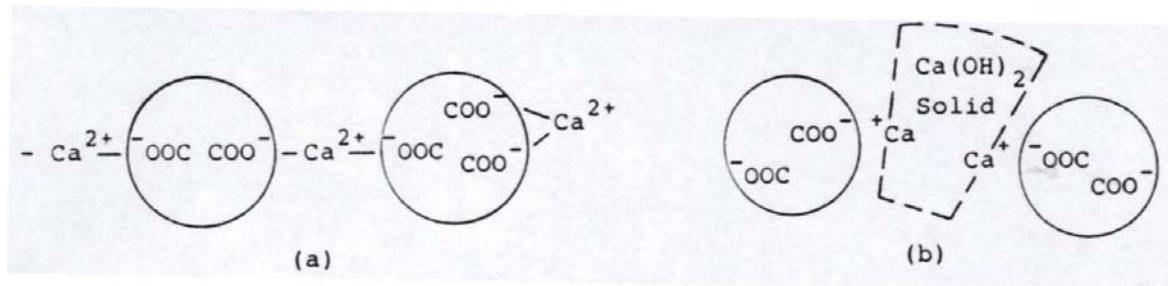


Figure 11 : Schéma illustrant les liaisons des polymères avec a) les ions calcium divalent et b) $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Il se produit aussi des réactions entre les silicates de calcium (C_3S , C_2S) et les polymères [9].

Les différents mécanismes proposés pour expliquer l'effet des adjuvants organiques sur l'hydratation des composants du clinker de ciment sont discutés dans l'article de J.F. YOUNG [40]. La formation de complexes entre des composés organiques et des ions aluminates ou silicates peut augmenter la réactivité initiale des composés anhydres. Ainsi le retardement de prise peut être dû au ralentissement de l'hydratation du silicate tricalcique par l'adsorption des produits organiques sur les noyaux de chaux hydratées. Par ailleurs l'adsorption des produits organiques sur les produits de l'hydratation initiale de l'aluminate tricalcique peut aussi retarder l'hydratation.

Les adjuvants retardateurs influencent les premières réactions du ciment. Les principales caractéristiques mesurées sont la composition de la phase liquide, la cinétique de la réaction et les changements physiques et chimiques dans les produits d'hydratation.

De nombreuses études [36] ont été menées concernant l'influence des adjuvants sur l'aluminate tricalcique, qui aura une forte influence sur les processus de prise initiale. Des études [41-44] ont été faites avec des sucres, des adjuvants lignosulfonates et d'autres espèces organiques. Ainsi les retardateurs et les accélérateurs agissent principalement sur les cinétiques d'hydratation du silicate tricalcique. En présence de silicate tricalcique, le rôle de l'aluminate tricalcique est de supprimer l'adjuvant de la solution et d'empêcher un effet trop fort sur le silicate tricalcique.

Différentes théories existent sur le retardement de prise. L'adsorption des composés organiques à la surface des composés du ciment entraîne le retardement de prise, en empêchant l'attaque par l'eau. Deux grandes classes d'adjuvants se distinguent dans notre cas : les dérivés d'acide lignosulfonique et les acides hydroxy - carboxyliques qui contiennent à la fois le groupe carboxyle et hydroxyle. Le groupe carboxyle serait absorbé à la surface par les ions calcium et le groupe hydroxyle formerait une liaison avec les ions O^{2-} .

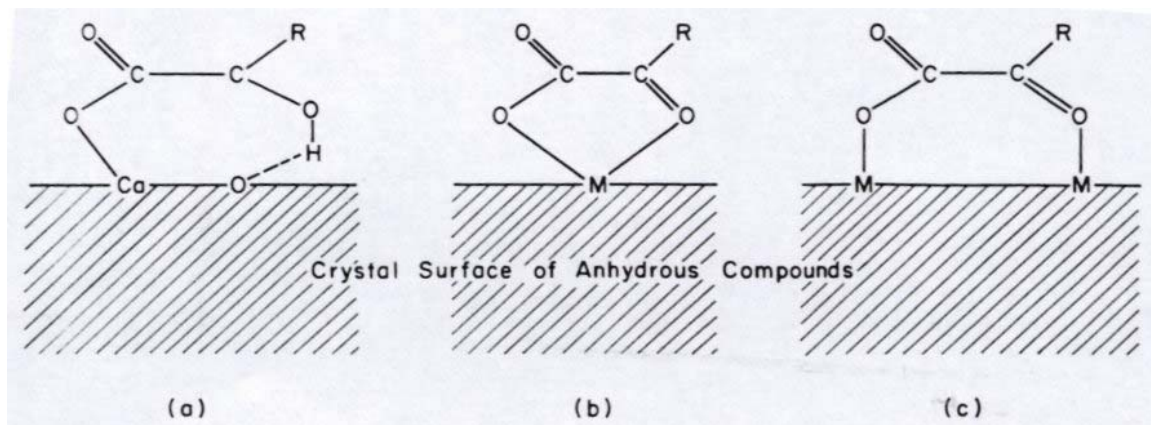


Figure 12 [68]

Nous pouvons dire que les composés organiques possédant l'entité HO-C-C=O sont particulièrement efficaces. Cependant pour les composés ne possédant pas le groupe hydroxyle, la liaison hydrogène ne se fera pas. Dans ce cas, la chélation à la surface est plus importante que le mécanisme d'absorption (fig 2b et c, p419, [43]). Nous pouvons noter que les ions calcium, aluminium, ferreux...sont capables de se chélater avec des composés organiques. De plus, dans les solvants non aqueux, l'adsorption des lignosulfonates et de l'acide salicylique sur l'aluminate tricalcique est plus lente et faible que pour l'adsorption sur les silicates de calcium.

Ainsi les retardateurs organiques peuvent accélérer l'hydratation initiale de la pâte de ciment avant de commencer le retardement de la prise. Pour l'hydratation de l'aluminate tricalcique en présence de sucre et pour l'hydratation du silicate tricalcique avec les lignosulfonates en absence de chaux, ce fait est confirmé [42-44]. Les adjuvants retardateurs agissent en premier en retardant l'hydratation du silicate tricalcique. Il est aussi bien connu que les ions calcium peuvent chélater avec les hydroxyacides (ex : acide tartrique) et les acides dibasiques (ex : acide malonique).

En présence de retardateur organique, il a été observé [40] :

- 1) un allongement de la période d'induction
- 2) une augmentation du niveau de supersaturation de l'hydroxyde de calcium avant que la cristallisation commence
- 3) une plus forte libération de chaleur pendant la période d'accélération

Il est peu probable qu'un seul mécanisme soit suffisant pour expliquer tous les aspects du retardement de prise.

Smillie et Glasser [46] s'intéresse aux réactions entre les composés organiques suivants : EDTA (Éthylène Diamine Tetra Acétique, complexant qui a des fonctions carboxyliques), acide citrique et acide oxalique et les constituants du ciment. Le citrate et l'oxalate sont supprimés de l'eau des pores. L'oxalate est précipité en un oxalate de calcium monohydraté : $\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et sa solubilité est inférieure à 1 ppm dans les fluides des pores du ciment. L'EDTA est moins affecté par l'environnement du ciment. Les résultats obtenus lors de cette étude nous permettent de dire que le devenir de l'oxalate, du citrate et de l'EDTA ajoutés au ciment sont différents. L'oxalate va précipiter, le citrate est probablement transformé en carbonate alors que l'EDTA s'est transformé sous une forme inconnue qui peut être relarguée au moins par une lixiviation à l'eau. L'oxalate, à de fortes concentrations, est présent sous forme d'oxalate de calcium monohydraté, sa solubilité est faible pour des pH élevés et une concentration en calcium importante. Le citrate, comme l'oxalate, est

efficacement supprimé du ciment. Le citrate augmente la quantité de carbonate de calcium (CaCO₃) présent dans le ciment, suggérant donc un réarrangement du citrate sous forme de carbonate. En effet, malgré toutes les précautions prises, tous les ciments contiennent des traces de carbonate. Le mécanisme de la suppression de l'EDTA de l'eau des pores n'est pas connu : est-ce que l'EDTA est présent comme solide ou est-il absorbé ? Cependant on note que quelque soit sa forme, il peut-être régénéré dans la solution par une simple extraction à l'eau.

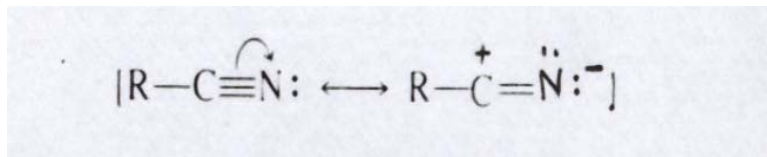
d) COMPOSES ORGANIQUES AVEC LA FONCTION NITRILE (OU LES ALCANENITRILES)

× Définition

Les nitriles RC≡N sont considérés comme des dérivés des acides carboxyliques parce que le carbone nitrilique est au même étage d'oxydation que le carbone carboxylique. Par ailleurs les nitriles sont facilement transformés en d'autres dérivés des acides carboxyliques.

× Réactivité

Les nitriles sont à la fois basiques et acides. Le caractère électroattracteur de l'azote du groupe nitrile peut être représenté par une structure de résonance dipolaire. :



La fonction nitrile est légèrement basique à cause du doublet libre de l'azote.

Les différentes réactions qu'ils peuvent subir :

- les nitriles peuvent s'hydrolyser par les solutions aqueuses basiques ou acides et donner les acides carboxyliques correspondants.
- les nucléophiles puissants (ex : organométalliques) s'additionnent aux nitriles pour engendrer des sels d'amines anioniques.

× Contexte scientifique

Teoreanu et Guslicov [47] ont utilisé deux types de ciment dans cette étude : le ciment ordinaire portland (D) et le ciment ferro-portland (M). Les adjuvants utilisés sont des composés dihydroxy (exemple : dialcools et dihydroxyéthers) et des aminoalcools. Des informations sur les processus fondamentaux qui ont lieu pendant la prise du ciment avec les adjuvants sont obtenus. En particulier en ce qui concerne les interactions avec l'eau et le développement durant la prise. Il était incertain que la présence d'adjuvants broyés influence la cinétique des processus d'hydratation. Les effets des adjuvants broyés sur la microstructure des ciments varient suivant leur nature. Parmi les différents adjuvants utilisés, les aminoalcools et le diéthylène glycol affectent la porosité de la matrice cimentière. Des études réalisées par I. Teoreanu et G. Guslicov prouvent que la force mécanique de la matrice cimentière est un résultat complexe des effets de l'ajout des adjuvants broyés à la fois sur les processus d'hydratation et le développement de la structure aussi bien que sur la quantité d'eau de gâchage ajoutée. Par ailleurs, ceci est relié à la nature du ciment et de

l'adjuvant. Des corrélations entre les propriétés comme la nature de l'adjuvant, la composition de l'adjuvant dans des séries identiques et le rapport d'adjuvant, ont été révélées [47] comme affectant le processus de broyage. Des effets subsidiaires ont été détectés, affectant le comportement de la rhéologie et le processus de durcissement. Les auteurs [47] veulent étudier l'influence de différents adjuvants broyés sur les processus de durcissement du ciment Portland des points de vue chimique, mécanique et structural. Est étudiée l'influence des adjuvants suivants, comportant entre autre un atome d'azote : monoéthanolamine (MEA : $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$), diéthanolamine (DEA : $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH})_2\text{NH}$), triéthanolamine (TEA : $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH})_3\text{N}$), mais aussi des adjuvants contenant des fonctions hydroxyles : éthylène glycol (EG : $\text{OH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$), propylène glycol (PG : $\text{OH}(\text{CH}_2)_3\text{-OH}$), et diéthylène glycol (DEG : $\text{OH}(\text{CH}_2)_2\text{-O-OH}$).

Les adjuvants utilisés diffèrent par la nature de leur groupe polaire et les adjuvants ayant le même groupe polaire diffèrent les uns des autres par la longueur de leur chaîne carbonnée.

Le broyage des ciments utilisé [47] se fait jusqu'à obtenir une surface massique Blaine d'environ $4000\text{cm}^2/\text{g}$. afin d'établir l'influence de la proportion d'adjuvant broyé sur les propriétés physiques des ciments. Les ciments broyés avec différentes quantités d'adjuvants sont étudiés. Les pâtes de ciment étudiées ont un rapport Eau/Ciment (E/C) de 0,5. Le processus d'hydratation a été étudié sur une période de 360 jours. Ainsi des tests de liaison chimique avec l'eau ont été réalisés après 1 heure, 1 jour, 2 jours, 7 jours, etc., ce jusqu'à 360 jours. Les résultats obtenus par Teoreanu et Guslicov [47] permettent de dire que la présence de l'adjuvant intensifie le processus d'hydratation. Cependant, la couche adsorbée d'adjuvant influencera négativement le processus d'interaction avec l'eau. Il faut cependant savoir si l'effet de cette couche est plus ou moins fort que l'effet positif, en comparant avec le degré d'hydratation du ciment sans adjuvant. Les résultats obtenus lors de cette étude [47] mettent en évidence l'effet retardateur sur la période d'hydratation (le temps de prise varie) suivant l'adjuvant utilisé. Ainsi on observe moins d'un jour pour le TEA, DEA et 7 jours pour le MEA et des périodes intermédiaires pour d'autres composés. Par ailleurs, l'évolution de la microstructure des ciments durcis est estimée à l'aide de mesures de la porosité. Pour le broyage, les adjuvants sont utilisés dans un rapport variant entre 0,03 et 0,1% (parfois plus dans certains cas). Pour le comportement mécanique, le DEA et TEA ont une influence positive significative et EG a une influence négative. Les ciments mélangés et broyés avec des aminoalcools (DEA, TEA) montrent une amélioration significative dans le comportement du durcissement, ressemblant à ce point de vue au comportement du ciment D. le rapport maximum pour un adjuvant n'est pas toujours très évident. Ceci est plus facile avec le DEA et TEA et moins significatif pour certains (PG, DEG) et même parfois indiscernable avec MEA... Les conclusions suivantes sont tirées :

- la cinétique du processus d'hydratation résulte de l'altération de la granulométrie du ciment broyé avec les adjuvants, effet qui est favorable au processus d'hydratation.
- la présence d'adjuvants broyés affecte la dureté de la microstructure du ciment différemment suivant le type d'adjuvant. La plupart des adjuvants utilisés (DEG, aminoalcools) diminue la porosité.

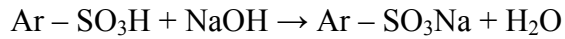
e) COMPOSES ORGANIQUES CONTENANT LA FONCTION SULFONIQUE

× Définition

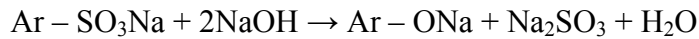
R-SO₃H : les acides sulfoniques

Les acides sulfoniques interviennent dans la préparation des phénols. La fusion alcaline des acides sulfoniques conduit en trois étapes aux phénols :

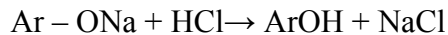
1) Neutralisation de l'acide



2) Formation d'un phénolate



3) Formation du phénol



Ils sont utilisés dans la synthèse des sulfamides, par l'intermédiaire de leurs "chlorures d'acides", en médecine comme antibactérien.

Lorsqu'un cycle benzénique porte un substituant SO_3H , celui-ci s'oriente en méta et c'est un désactivant.

× **Contexte scientifique**

Une étude réalisée par Satish Chandra [9] passe en revue les interactions des polymères et d'autres composés organiques sur l'hydratation du ciment Portland. Les interactions avec quatre composés importants du ciment Portland sont détaillées. Chandra conclut que les polymères et les composés organiques interagissent avec les différents composés du ciment Portland quand ils arrivent en contact avec l'eau. Cette interaction est due à la liaison ionique, créant une chaîne qui empêche la formation d'un film de polymère et influence donc le processus de cristallisation pendant le durcissement du béton. Le faible poids moléculaire a une influence considérable sur l'hydratation du ciment Portland. Il existe deux théories pour les mécanismes d'actions des polymères sur le béton. La première théorie dit qu'il n'y a pas d'interaction entre le polymère et le béton. Durant l'hydratation, la partie hydrophile du polymère est orientée à l'intérieur de la phase aqueuse alors que la partie hydrophobe est à l'intérieur de la phase "air". Quand on sèche, les particules hydrophobes se collent et forment un film. La deuxième théorie dit que les polymères réagissent avec les composés du ciment Portland. Les produits d'hydratation formés sont complexes. Il faut noter que différents types de polymères sont utilisés.

- **Interaction entre la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) et une dispersion de polymères**

Avec la portlandite solide, les groupes carboxylates des particules de polymères interagissent avec la valence libre des atomes de calcium sur la surface des particules solides de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

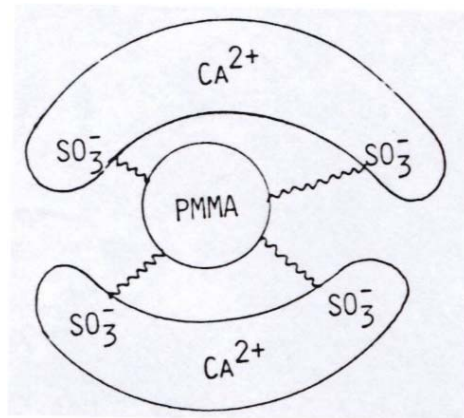


Figure 13 : schéma montrant les interactions entre les ions calcium et la dispersion de polymères contenant le groupe SO_3^-

- **Interaction entre les silicates de calcium et la dispersion de polymères**

L'effet du silicate dicalcique (C_2S) et tricalcique (C_3S) sur la stabilité thermique d'un béton avec un polymère est étudié. Des liaisons entre les ions calcium des composés C-S avec les anions carboxylates sont observées. Chandra [9] observe aussi une interaction entre les composés ayant du calcium et le groupe $-\text{CH}_2-$ du polymère. Une analyse qualitative est réalisée en utilisant l'infra-rouge (IR).

Le retard dans la formation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par les polymères s'explique de la façon suivante :

- une interaction des ions calcium ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$, libéré durant l'hydratation de C_3S avec les groupes sulfonates du polymère.
- le groupe sulfonate du polymère absorbe l'eau et de ce fait diminue la quantité d'eau disponible pour l'hydratation des silicates.

Des analyses ATD (Analyses Thermiques Différentielles) permettent de faire de nombreuses observations sur les déshydratations des différents produits. Les résultats obtenus grâce à DSC (Differential Scanning Calorimeter) et l'IR (Infra Rouge) permettent d'observer des interactions entre C_3S et les polymères à haute température. Les composés organiques étudiés sont divisés en deux classes :

- la classe A qui comprend les sucres et leurs dérivés
- la classe B qui est une série de composés aliphatiques qui augmentent le nombre de groupes hydroxyles et acides carboxyliques

Il a été mis en évidence [59] que les composés organiques retardent l'hydratation de C_3A par la formation d'une barrière plus imperméable qui empêche sa transformation en C_3AH_6 . La nature et le nombre de groupe fonctionnel oxy indiquent la capacité du composé à agir comme retardateur. Cependant les facteurs qui déterminent les propriétés de retardement sur le C_3A sont différents pour le ciment.

- **Influence de la dispersion de polymères sur l'hydratation du ciment**

Des modifications se produisent. Ainsi l'extraction des polymères est difficile même si au départ il est soluble dans le solvant. Des expériences réalisées à des pH compris entre 11.7 et 12.3 et à température ambiante, montrent qu'une grande partie de la fraction devient insoluble après la réaction.

Lorsqu'on mélange le ciment, le sable, l'eau et autres, plusieurs phénomènes se produisent en même temps :

- 1) formation d'un gel à la surface des grains de ciment et à l'intérieur de la phase aqueuse,
- 2) développement d'une couche de C-silicate à la surface des particules de sable,
- 3) avec les polymères, des modifications importantes apparaissent à la surface des particules.

Pour conclure, on peut dire que les polymères et les adjuvants organiques réagissent avec les composants du ciment portland quand ils sont mis en contact avec l'eau. Cette interaction est due aux liaisons ioniques, créant des chaînes qui empêchent la formation d'un film de polymères et influencent le processus de cristallisation pendant le durcissement du béton. Il faut savoir que le comportement des composants purs du ciment Portland avec l'eau est très différent de ce qu'il est lorsqu'ils sont présents ensemble dans le ciment Portland.

Les mécanismes d'interactions ne sont pas clairs avec ces adjuvants et ces composés. Il est donc difficile d'expliquer les mécanismes d'interactions de ces adjuvants dans le ciment Portland pendant l'hydratation.

Une étude [48] a été réalisée sur les effets des additions retardées du naphtalène et de la mélanine sulfonés et de formaldéhydes condensés sur l'ouvrabilité des pâtes de ciment Portland. Le maximum d'ouvrabilité est obtenu quand l'adjuvant est additionné au début de la phase dormante lors de l'hydratation du ciment sans adjuvant. L'existence de ce moment d'addition optimum est expliquée par la corrélation de l'effet dispersant des superplastifiants à leurs rapports d'adsorption sur les particules de ciment et au rapport d'hydratation des pâtes de ciment avec ou sans adjuvant. Les adjuvants superplastifiants sont largement employés soit pour améliorer l'ouvrabilité du béton soit pour réduire la teneur en eau du mélange frais sans réduire son ouvrabilité. L'effet fluidifiant des superplastifiants dépend de nombreux facteurs : la nature et la concentration de l'adjuvant, la composition et la température du mélange frais, le procédé de mélange, le temps d'addition du polymère... Cette étude [48] vise deux objectifs :

- optimiser le temps d'addition des superplastifiants quand ils sont utilisés pour améliorer l'ouvrabilité des pâtes de ciment Portland.
- Rechercher une interprétation du phénomène en se basant sur les observations expérimentales.

Chicchio et Paolini concluent que :

- la fluidité des pâtes de ciment portland est énormément affectée par le moment d'addition des superplastifiants.
- l'augmentation maximum de l'ouvrabilité est obtenue quand le moment d'addition du superplastifiant correspond au début de la phase dormante de l'hydratation du ciment sans adjuvants.

f) LES GRANDES CLASSES DE POLLUANTS ORGANIQUES RENCONTRES DANS LES SOLS ET LES DECHETS




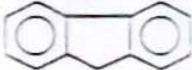
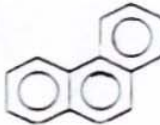

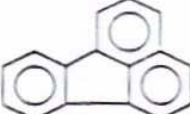

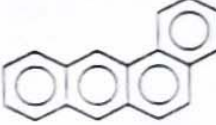
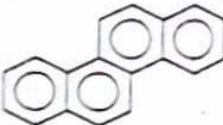

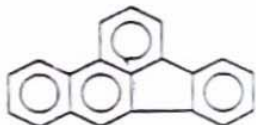
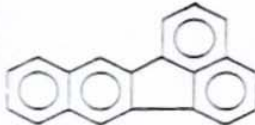
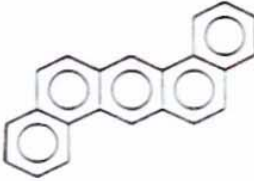
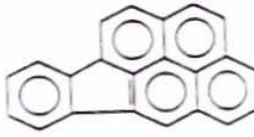

× Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)

Les HAPs sont des molécules organiques neutres, non polaires et hydrophobes [60] constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène formant des arrangements moléculaires d'au moins deux cycles benzéniques plans accolés, sans groupes fonctionnels. Ce sont des hydrates insaturés [61] car le noyau benzénique est formé de 6 atomes de carbone liés par des liaisons simples et présentent en outre une insaturation correspondant à 6 électrons (= 3 doubles liaisons).

Les HAPs sont habituellement divisés en deux catégories : d'une part les composés à faible masse molaire, constituées de moins de quatre cycles et d'autre part les composés à masse molaire élevée, formés d'au moins quatre cycles [62].

On se réfère habituellement aux six HAPs décrits dans la norme AFNOR T90-115 concernant l'eau de consommation et plus généralement aux 16 HAPs reconnus comme les plus dangereux par l'EPA (Environmental protection Agency) (méthode EPA n° 3561 ou 8310)[63].

La figure 14 présente les structures chimiques des seize HAPs cités par l'EPA. Leur comportement dans l'environnement et leurs impacts éventuels dépendent de leurs propriétés physico-chimiques.

			
Naphtalène C ₁₀ H ₈	Acénaphène C ₁₂ H ₁₀	Acénaphthylène C ₁₂ H ₈	Fluorène C ₁₃ H ₁₀
			
Phénanthrène C ₁₄ H ₁₀	Anthracène C ₁₄ H ₁₀	Fluoranthène* C ₁₆ H ₁₀	Pyrène C ₁₆ H ₁₀
			
Benzo(a)anthracène C ₁₈ H ₁₂	Chrysène C ₁₈ H ₁₂	Benzo(a)pyrène* C ₂₀ H ₁₂	Benzo(b)fluoranthène* C ₂₀ H ₁₂
			
Benzo(k)fluoranthène* C ₂₀ H ₁₂	Dibenzo(a,h)anthracène C ₂₂ H ₁₄	Indéno(1,2,3-cd)pyrène* C ₂₂ H ₁₂	Benzo(g,h,i)pérylène* C ₂₂ H ₁₂

* HAP recherchés dans la méthode de référence AFNOR T90-115, portant sur l'analyse des eaux destinées à la consommation humaine en France. Le total des valeurs des concentrations doit être inférieur ou égal 0,2 µg/l pour les six substances.

Figure 14 : Structures chimiques des 16 HAPs

La solubilité des HAPs dans l'eau est généralement faible, voire très faible. On constate qu'elle diminue quand leur masse molaire augmente. Ainsi, pour le naphthalène, de masse molaire la plus faible, on observe une solubilité dans l'eau relativement élevée de 31,7 mg/l à 25°C.

Les coefficients de partage octanol/eau sont relativement élevés, ce qui laisse supposer un taux d'absorption élevé dans le sol, donc une mobilité réduite [62, 64].

Ils sont souvent utilisés comme indicateurs de la pollution par le goudron de houille et sont alors considérés comme polluants cibles. Cependant, ces composés étant peu solubles, ils ne sont pas facilement entraînés par l'eau [65].

Les dangers associés aux HAPs dépendent de la toxicité du ou des HAPs, du degré et des voies d'exposition et des caractéristiques des cibles exposées [64].

Hydrocarbures aromatiques polycycliques	# de cycles	Poids moléculaire (g/mol)	Log K ₀₈	Solubilité dans l'eau à 25°C (mg/l)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Tension de vapeur à 25°C (mPa)
Naphtalène	2	128	3,37	31,7	80	218	11 960
Acénaphène	3	154	4,33	3,47	96	279	594
Acénaphthalène	3	152	4,07	3,93	92	265	-
Anthracène	3	178	4,45	0,073	216	340	25
Fluorène	3	166	4,18	1,98	116	293	94,7
Phénanthrène	3	178	4,46	1,29	101	340	90,7
Fluoranthène	4	202	5,33	0,26	111	375	1 328
Pyrène	4	202	5,32	0,135	149	360	91,3x10 ⁻⁶
Chrysène	4	228	5,61	0,002	255	448	-
Benzo(a)anthracène	4	228	5,61	0,014	158	400	14,7x10 ⁻³
Benzo(a)pyrène	5	252	6,04	0,0038	179	496	0,37x10 ⁻⁶
Benzo(b)fluoranthène	5	252	6,57	0,0012	167	nd	0,13x10 ⁻⁵ à 0,133
Benzo(k)fluoranthène	5	252	6,84	0,0055	217	480	2,8x10 ⁻⁹
Dibenzo(a,h)anthracène	5	278	5,97	0,005	262	524	-
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	6	276	7,23	0,062	222	nd	1,3x10 ⁻⁵
Benzo(g,h,i)pérylène	6	276	7,66	0,00026	163	nd	-
Dibenzofurane	2	168	4,12	10	81-83	285	-

HAPs	Processus de dégradation		Organismes	
	Aérobie	Anaérobie	Bactéries	Champignons
Naphtalène	*	*	*	*
Acénaphène	*	-	*	-
Acénaphthalène	*	*	*	-
Anthracène	*	-	*	*
Fluorène	*	-	*	-
Phénanthrène	*	-	*	-
Fluoranthène	*	-	*	-
Pyrène	*	-	*	*
Chrysène	*	-	*	-
Benzo(a)anthracène	*	-	*	*
Benzo(a)pyrène	*	-	*	*
Benzo(b)fluoranthène	*	-	*	-
Benzo(k)fluoranthène	-	-	*	-
Dibenzo(a,h)anthracène	-	-	-	-
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	-	-	-	-
Benzo(g,h,i)pérylène	-	-	-	-

- **Effets sur la santé humaine**

Sur le plan de la santé humaine, les HAPs sont connus pour leur pouvoir cancérigène. Ainsi, des travailleurs exposés à des mélanges complexes contenant principalement des HAPs (ex : les HAPs des cokeries, des raffineries, des usines de gazéification du charbon...) montrent une augmentation de l'apparition de tumeurs pulmonaires et cutanées [23]. Cependant les études menées montrent qu'individuellement les HAPs les plus communs dans l'environnement, c'est à dire le pyrène, le phénanthrène et naphtalène, ne sont pas cancérigènes. Dans l'ensemble, les risques d'empoisonnement aigu de l'homme par les HAPs sont faibles. On note cependant une exception pour le naphtalène, qui provoque l'hémolyse (destruction des globules rouges) et la cataracte chez les humains [64]. Mais il peut y avoir des effets de synergie et/ou d'antagonisme. Ceci rend difficile l'évaluation des risques réels pour la santé que présentent des mélanges complexes de résidus pollués par des goudrons.

- × **Les hydrocarbures aromatiques monocycliques (BTX: Benzène, Toluène, Xylène)**

On appelle BTX (Benzène, Toluène, Xylène) les hydrocarbures aromatiques obtenus à partir du charbon ou du pétrole. Les BTX sont volatils et faiblement persistants; les principales voies de propagation et de dégradation de ces composés sont la volatilisation et la biodégradation. La détection dans l'air de BTX peut servir au contrôle de la qualité des sites pendant et après les opérations de remédiation.

Hydrocarbures aromatiques volatils – BTX	# de cycles	Poids moléculaire (g/mol)	Log K ₀₈	Solubilité dans l'eau à 25°C (mg/l)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Tension de vapeur à 25°C (mPa)
Benzène	1	78	2,13	1780 (20°C)	5,5	80	-
Toluène	1	92	2,69	515 (20°C)	-95	111	-
Ethylbenzène	1	106	3,15	152 (20°C)	-95	136	-
Xylènes	1	106	2,22-3,20	198 p-xyl.	-48->-13	138-144	-

Aromatiques volatils	Processus de dégradation		Organismes	
	Aérobie	Anaérobie	Bactéries	Champignons
Benzène	*	*	*	-
Toluène	*	*	*	-
Xylènes	-	*	*	-

• Effets sur la santé humaine

Les effets du benzène sur la santé humaine sont bien connus. Le benzène pénètre dans l'organisme par les voies respiratoires d'où il passe dans le sang provoquant le benzolisme [66]. On considère le benzène comme un produit cancérigène et neurotoxique. Par ailleurs, le toluène et les xylènes sont également nocifs pour l'organisme humain. Ils ont cependant des effets plus faibles sur la santé, étant moins volatils que le benzène et métabolisés différemment.

× Les composés phénoliques

Ce groupe constitué de substances possédant un ou plusieurs noyaux aromatiques dont au moins l'un des cycles benzéniques possède un groupe OH qui s'est substitué à un atome d'hydrogène. Parmi ces composés phénoliques, on trouve les phénols, les crésols et les xylénols (ou xylophénols) [67].

Les composés phénoliques sont peu volatils et peu adsorbés dans les sols, mais plus solubles et biodégradables que la plupart des HAPs. Le phénol et les dérivés méthylés (crésols) sont facilement biodégradables par des processus aérobies et anaérobies [67].

Composés phénoliques	# de cycles	Poids moléculaire (g/mol)	Log K ₀₈	Solubilité dans l'eau à 25°C (mg/l)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Tension de vapeur à 25°C (mPa)
Phénol	1	94	1,46	8x10 ⁴	43	182	-
2-méthylphénol	1	108	1,95	3,1x10 ⁴ (40°C)	31	191	-
4-méthylphénol	1	108	nd	2,4x10 ⁴ (40°C)	35	202	-

Composés phénoliques	Processus de dégradation		Organismes	
	Aérobie	Anaérobie	Bactéries	Champignons
Phénol	*	*	*	*
o-crésol	*	*	*	-
m-crésol	*	*	*	-
p-crésol	*	*	*	-
2,5 diméthylphénol	*	-	*	-
2,4 diméthylphénol	*	-	*	-
3,4 diméthylphénol	*	-	*	-
3,5 diméthylphénol	*	-	*	-

- **Effet sur la santé humaine**

Ils présentent un risque de toxicité aigue. Les phénols sont de puissants antiseptiques. Ainsi, des eaux polluées contenant des phénols, peuvent provoquer des lésions ou des brûlures superficielles importantes [66]. De plus, la chloration des eaux peut conduire à la formation de chlorophénols incompatibles avec la consommation humaine de l'eau potable.

3. MECANISMES DE TRANSFERT INTERPHASIQUE

Les composés organiques contenus dans les matrices monolithiques poreuses à base de liants hydrauliques sont susceptibles d'être relargués par lixiviation.

Leur mise en solution dans le système poreux et en surface du monolithe est un processus physico-chimique complexe composé d'un ou plusieurs des processus suivants :

- dissolution/précipitation, pour les composés solides incorporés dans la matrice lors de la prise du monolithe ou générant des précipités (c'est le cas, par exemple, de l'acide oxalique, qui donne un précipité réputé insoluble avec le calcium). Généralement, ces réactions sont relativement rares dans le cas des composés organiques.
- miscibilité plus ou moins partielle des phases liquides organiques dans l'eau (caractérisée par le coefficient de partage)
- réactions chimiques en solution (par exemple hydrolyse, oxydation, biodégradation, etc...); elles ont été déjà présentées schématiquement.
- phénomènes de sorption (adsorption, absorption).

Comme pour les composés minéraux, le transport des différentes espèces contenues dans la phase aqueuse est décrit par un mécanisme diffusionnel (loi de Fick). Pour pouvoir observer ce transport, plusieurs conditions doivent être satisfaites, notamment :

- le gradient de concentration assuré par le processus de lixiviation doit être suffisamment important entre la solution contenue dans les pores et celle à l'extérieur du monolithe.
- les caractéristiques de la molécule (par exemple dimensions, solubilité, etc...) et du système poreux (distribution de la taille des pores, etc...) doit permettre le transfert vers l'éluat.

a) PHENOMENES DE SORPTION

× Isotherme d'adsorption

Le processus d'association des molécules (ou fragments de molécules) avec des phases solides est généralement défini comme adsorption. Il est particulièrement important pour caractériser la rétention (ou le transfert) des polluants organiques par des structures poreuses lixiviées.

L'isotherme de sorption représente la caractérisation de l'équilibre de répartition d'un composé entre sa solution (concentration totale, C_w , mol/l) et la phase solide (concentration C_s , mol/kg).

$$C_s = KC_w^n$$

où K = constante de Freundlich
 n = caractéristique de non linéarité

Trois types de courbes apparaissent (figure 15) :

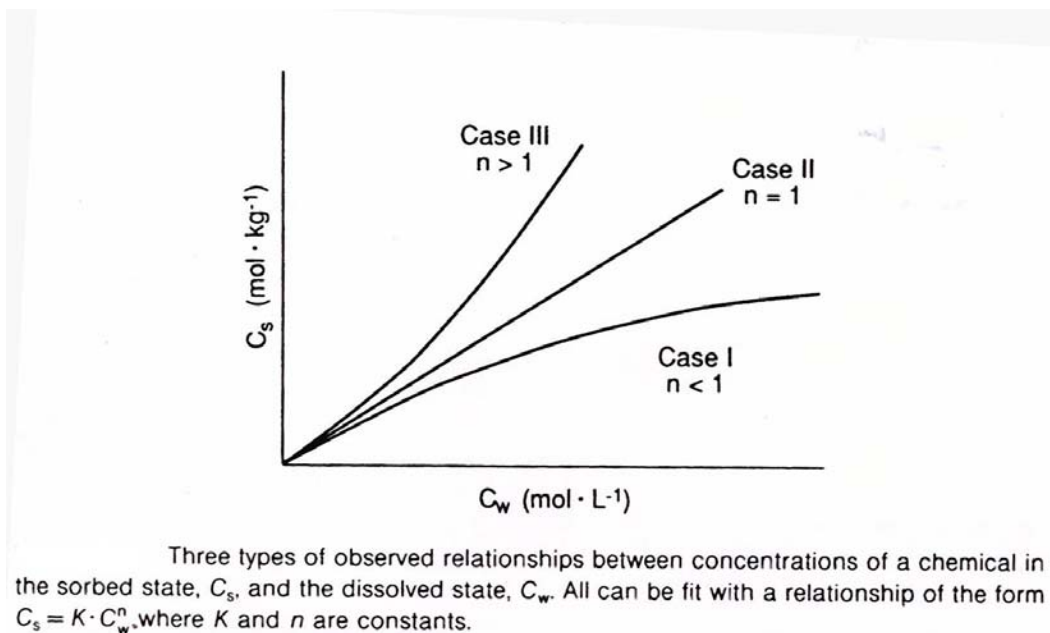


Figure 15 [68]

$n = 1$: isotherme linéaire : le solide garde la même affinité avec la molécule organique quelque soit la concentration.

$n > 1$: la sorption sur le solide augmente avec la concentration en solution, probablement par modification des propriétés de surface avec la sorption (multi-couches etc...)

$n < 1$: la sorption diminue avec l'augmentation de la concentration en solution, probablement due à une saturation progressive des sites les plus favorables.

Cependant, il faut noter que pour les concentrations C_w faibles, les trois cas se confondent. Le plus souvent la dépendance est considérée linéaire.

Le ratio (rapport) de distribution du soluté à l'équilibre entre la phase solide et la solution est défini :

$$K_d = \frac{C_s \text{ mol/kg}}{C_w \text{ mol/l}}$$

et donc $K_d = K.C_w^{n-1}$.

On observe que K_d est constant (ou peut être considéré tel quel).

$$\frac{dK_d}{K_d} = (n-1) \frac{dC_w}{C_w}$$

si $n = 1$ ou

si $\frac{dC_w}{C_w}$ est suffisamment faible par rapport à un n quelconque pour que $\frac{dK_d}{K_d}$ soit également faible.

La fraction du composé organique en solution f_w peut être ainsi estimé en fonction du ratio solide/liquide r_{sl} (kg/l) et du K_d .

$$f_w = \frac{1}{1+r_{sl} \cdot K_d}$$

ou en fonction de la porosité ouverte ϵ du solide à densité ρ_s , kg/l. Ainsi le ratio solide/liquide devient:

$$r_{sl} = \rho_s \frac{1-\epsilon}{\epsilon}$$

et respectivement, la fraction f_w est :

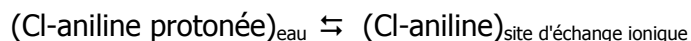
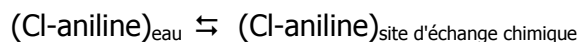
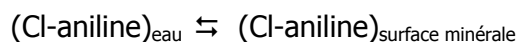
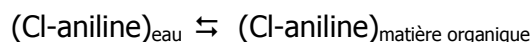
$$f_w = \frac{\epsilon}{\epsilon + K_d \cdot \rho_s (1-\epsilon)}$$

Une analyse plus détaillée du phénomène de sorption d'une molécule organique (qui peut coexister sous différentes formes en solution) sur un solide de structure plus complexe, contenant éventuellement de la matière organique naturelle (cas des sols), fait apparaître que K_d est en réalité la somme de phénomènes parallèles et composés.

× Discussion sur la nature du K_d

La définition du K_d (rapport des concentrations totales d'une substance organique entre la phase solide et solution) cumule, dans le même processus de sorption, la participation de toutes les formes dans lesquels la molécule organique peut se trouver.

Ainsi, pour le cas de la p-Cl-aniline en contact avec un solide qui dispose d'une charge organique endogène ou "naturelle", par exemple un sol, plusieurs équilibres peuvent être pris en compte :



K_d devient ainsi une somme :

$$K_d = \frac{C_{om}f_{om} + C_{min}A + C_{ie}\sigma_{ie}A + C_{sr}\sigma_{sr}A}{C_{w,neut} + C_{w,ion}}$$

où :

- A = surface minérale (m²/kg solide)
- C_{om} = concentration de p-Cl-aniline associée à la matière organique "naturelle" (mol/kg matière organique)
- f_{om} = fraction massique de la matière organique (kg matière organique/kg solide)
- C_{min} = concentration de p-Cl-aniline associée à la surface minérale (mol/m²)
- C_{ie} = concentration de p-Cl-aniline ionisée sur les sites de charge opposée du minéral (mol/mol charges surfaciques)
- σ_{ie} = concentration de charges sur la surface du minéral (mol charges surfaciques/m²)
- C_{sr} = concentration de p-Cl-aniline liée réversiblement sur les sites chimiques (mol/mol sites chimiques)
- σ_{sr} = concentration des sites réactifs en surface (mols sites chimiques/m²)
- C_{w, neut} = concentration en solution de p-Cl-aniline non ionisée (mol/l)
- C_{w, ion} = concentration en solution de la forme ionique de p-Cl-aniline (mol/l)

En effet, si le solide est composé, par exemple, de plusieurs phases minérales distinctes, l'expression de K_d pourrait être encore plus complexe car il faudrait faire intervenir les processus caractéristiques à chacune des phases.

Des simplifications sont utiles, par exemple par la prise en compte, plus particulièrement, de certaines structures, équilibres, etc.

Si la matière organique (naturelle ou endogène) existe sur la surface du solide, elle va participer également aux phénomènes de partage de la distribution de la molécule organique entre les deux phase liquides non miscibles, la solution aqueuse et celle organique.

Ainsi, pour le partage d'un composé organique non polaire entre la phase organique et la solution, on peut définir un coefficient de partage :

$$K_{om} = \frac{C_{om}}{C_{w,neut}} \left(\frac{\text{mol / kg om}}{\text{mol / l eau}} \right)$$

et si le phénomène de sorption en phase organique est majoritaire,

$$K_d = \frac{C_{om} \cdot f_{om}}{C_{w,neut}} = K_{om} \cdot f_{om}$$

Ainsi, le K_d est décomposé en deux phénomènes distincts.

Souvent la fraction organique du matériau (sol) est mesurée par le carbone organique, f_{oc} (kg C organique/kg matériau). Généralement, f_{om} = 2.f_{oc} car la matière organique naturelle contient environ 50% de carbone.

b) SORPTION DES COMPOSES ORGANIQUES NON IONIQUES SUR DES SURFACES MINÉRALES POLAIRES

La fixation (rétention) de molécules organiques non ioniques par des structures minérales contenant par exemple de la silice et exemptes de matière organique est importante dans certains cas : catalyseurs, nappes phréatiques, impuretés de la verrerie de laboratoire etc...

On peut définir de façon analogue au K_{om} le coefficient :

$$K_{min} = \frac{C_{min}}{C_w} \left(\frac{mol / m^2}{mol / l} \right)$$

avec plutôt l'expression, pour C_{min} , d'une concentration surfacique pour la sorption sur le solide, qui met mieux en évidence **le rôle de la surface (et donc de la distribution granulométrique) dans ce cas spécial.**

La surface de ces composés solides présente souvent des ions déficitaires d'un point de vue électronique (Si, Al, Fe) et des ligands riches en électrons (OH).

Les molécules d'eau forment, essentiellement par liaison de H, des "structures ordonnées" dans la phase liquide située dans le voisinage de la surface, (plusieurs couches successives de molécules d'eau).

En effet, la sorption des molécules organiques sur ces surfaces pose le problème du bilan enthalpique et entropique de l'ensemble du processus, donc y compris pour les changements dans la zone "ordonnée" de la solution avoisinant la surface minérale.

Dans la figure 16, on observe l'augmentation de la force d'attraction surfacique due à la participation de liaisons de plus en plus fortes : van der Waals, dipol-dipol, liaison H.

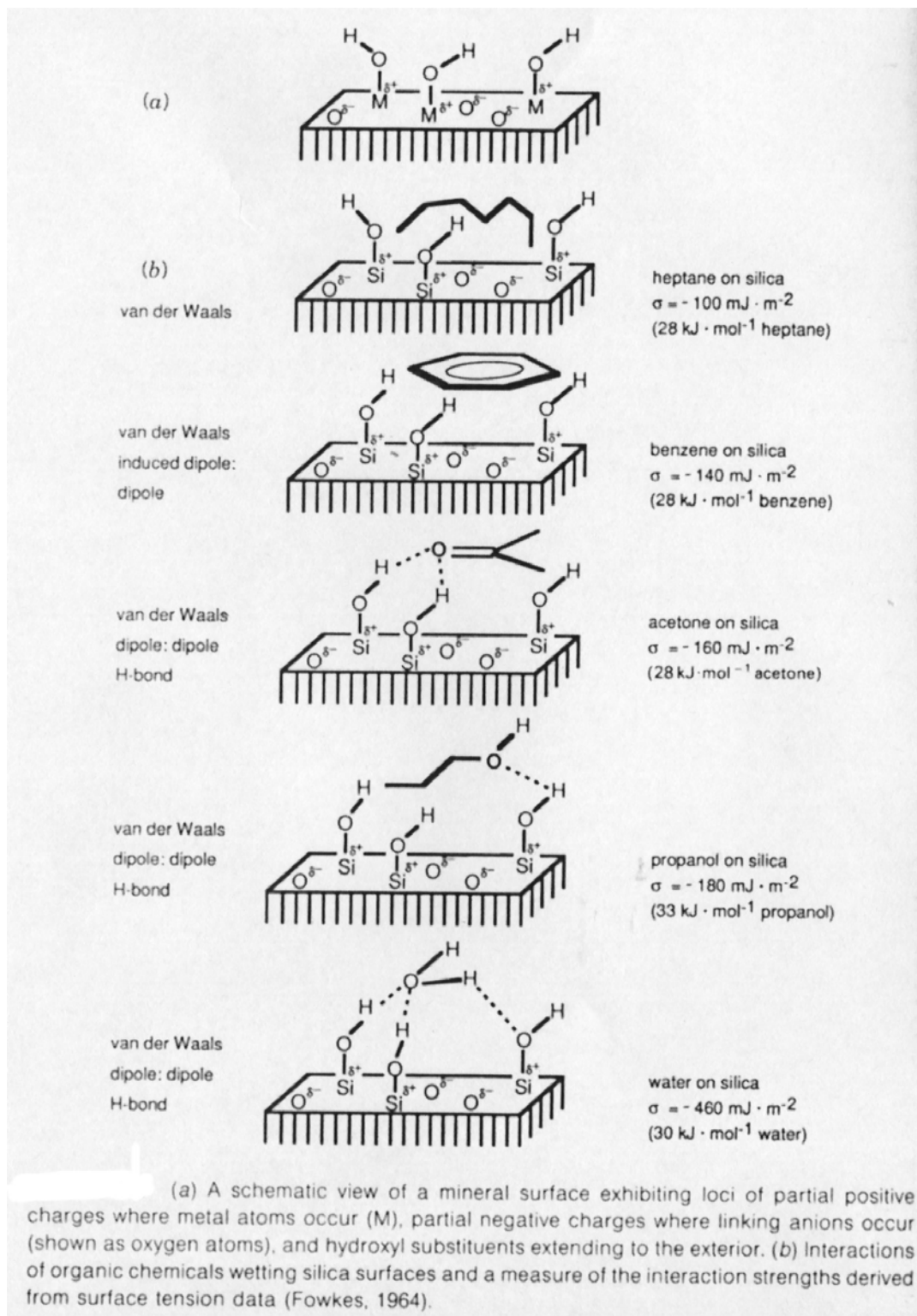


Figure 16 [68]

Il apparaît que l'absorption de l'eau est le phénomène favorisé sur ces surfaces (bilans énergétiques kj/mol).

Si de la matière organique "naturelle" est déjà adsorbée sur la surface du silicate, il est fort probable qu'une compétition s'installe entre l'adsorption du composé sur la surface et dans les sites contenant de la matière organique.

Généralement, on considère que les phénomènes d'adsorption sur surface minérale sont importants si $f_{om} < 0,002$, sinon l'adsorption dans la phase organique "naturelle" devient le phénomène majeur.

c) ADSORPTION DES COMPOSES ORGANIQUES IONISABLES.

Un composé organique ionisable en solution contient, dans sa molécule, au moins un groupe fonctionnel de type $-COOH$, $-COOR$, NH_2 , $-SO_3H$, etc. Par ionisation, la molécule va contenir donc une partie ionique (plus ou moins localisée) et sa structure imposera pour la même molécule amphiphile des propriétés :

- hydrophyles (dues à la partie ionique) et
- hydrophobes (dues à la partie hydrocarbonée).

Ce type de molécule a des propriétés remarquées pour les phénomènes interfaciaux : par exemple, elles sont utilisées comme produits tensioactifs. Cette caractéristique structurale d'une même molécule (bilan hydrophyle/hydrophobe) est importante pour les phénomènes d'interactions solide/liquide.

Ainsi, dans la description plus détaillée donnée plus haut des phénomènes qui influent sur le K_d , les molécules organiques de ce type intensifient beaucoup le rôle d'au moins deux facteurs :

- la contribution des phénomènes ioniques,
- la possibilité de fixation chimique réversible en surface.

Dans la figure 17, on présente le cas particulier de l'adsorption des composés organiques ionisables par des surfaces minérales (oxydes).

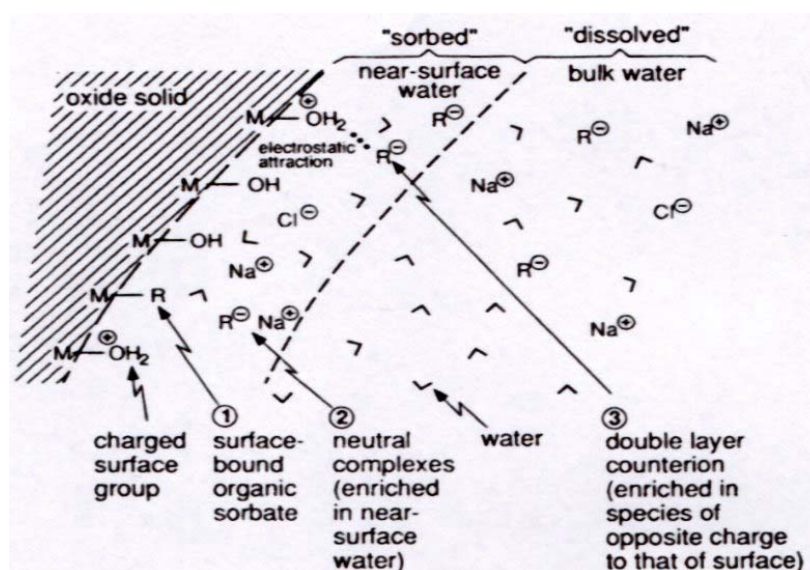


Figure 17 [68]

On note le caractère "structuré" de la couche de la solution située dans le voisinage immédiat de la surface minérale et même l'apparition, par la réaction de R^- avec la surface, de nouveaux composés de type MR participant d'emblée aux équilibres physico-chimiques locaux.

Les isothermes d'adsorption de ce type de composés organiques sont réputés non linéaires : K_d est (fortement) variable en fonction de la concentration en solution de la molécule.

Nous essayons de présenter ci-après le rôle de quelques facteurs d'influence sur le processus d'adsorption.

× Influence du pH de la solution

Les différentes formes ioniques en équilibre en solution, dans lesquels le même composé organique peut se trouver, dépendent du pH de la solution et de l'ensemble des ions participants.

On calcule ainsi la fraction ionisée (α) du composé. Le phénomène macroscopique d'adsorption (par exemple le K_d) est composé de l'ensemble des interactions avec le solide de toutes les espèces en solution. Donc, à un pH élevé, les formes anioniques sont (beaucoup) plus concentrées et K_d pourrait être estimé uniquement à partir de l'adsorption de la forme ionique majoritaire en solution à ces valeurs de pH. Dans le cas des matrices à base de liants hydrauliques, les solutions contenues dans le système poreux sont fortement chargées (en alcalins) et le pH est très élevé. Les formes organiques anioniques semblent a priori favorisées.

× Influence de la charge surfacique du solide en contact avec la solution.

Pour les espèces organiques ioniques qui ne réagissent pas chimiquement avec la surface, la nature et l'intensité de la charge spécifique en surface du solide ont un rôle important dans l'agglomération de ces espèces dans le film liquide en contact avec la surface.

Les oxydes ou hydroxydes (par exemple le quartz) ont la surface "occupée" par des hydroxyles et donc une certaine acidité. On peut définir la valeur du pH de la solution pour laquelle la surface n'est pas chargée ainsi qu'une capacité d'échange cationique (CEC) ou anionique (CEA) du solide. Les argiles (alumino silicates) se caractérisent par une double capacité d'échange simultanée (CEC et CEA), due à leur structure spéciale.

L'attraction électrostatique pour un certain ion organique dépend, entre autres, des charges surfaciques du solide.

Dans le cas de l'adsorption des molécules organiques ionisées non réactives par rapport à la surface minérale, le mécanisme principal peut être considéré comme étant celui d'échange ionique avec le film de surface.

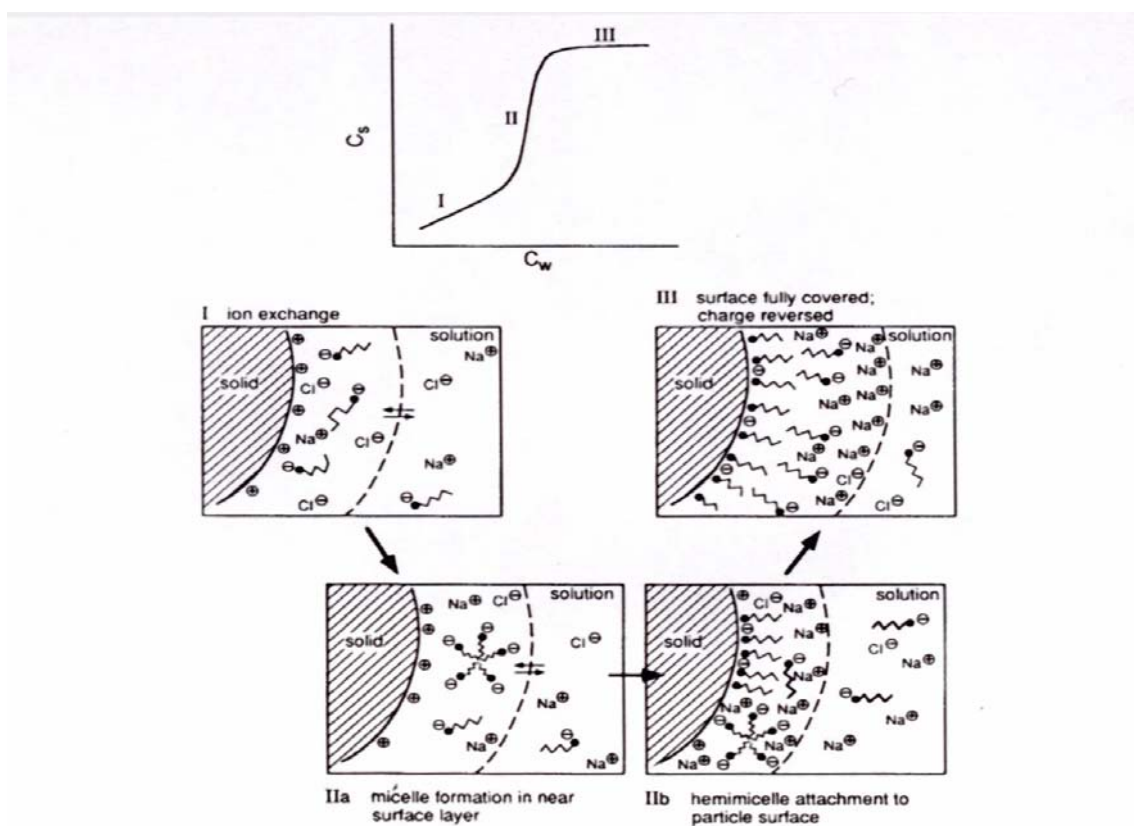
× Effet de l'hydrophobicité de la molécule

La molécule (l'espèce) organique peut être attirée vers la surface non seulement par force électrostatique mais aussi comme résultat de son caractère hydrophobe (p. ex., « repoussée » par la solution). Il augmente avec la longueur de la chaîne dans la même série hydrocarbonée et donc, les K_d augmentent aussi.

× Superposition de mécanismes de sorption

La molécule ionisée peut s'associer avec d'autres molécules ou ions et des mécanismes divers peuvent expliquer les isothermes d'adsorption complexes (figure 18). Parmi les explications possibles, il a été proposé celui de la formation de structures de type micelle dans le film liquide proche de la surface à partir d'un seuil de concentration de la molécule.

Dans cette étape la charge surfacique se neutralise et peut être même inversée en surface du film liquide structuré et associé à la surface, par l'adsorption des micelles en surface du solide (figure 18 – phase IIa). L'augmentation de la concentration du composé dans le film a comme effet sa nouvelle "structuration" et la réapparition de la charge initiale en surface du film (figure 18 – phase IIb et III). Cette adsorption importante explique notamment des phénomènes macroscopiques comme la dispersion des colloïdes coagulés et la flottation des particules.



Relationship between sorbed and dissolved amphiphile concentration (upper isotherm plot). These different parts of the isotherm reflect changes in the solid surface as sorption proceeds, possibly explainable by the following: in portion (I) with low dissolved concentrations, sorption occurs via ion exchange and related mechanisms. At some point, sufficient near-surface concentration enhancement occurs that micelles form there (IIa) and rapid coagulation between oppositely charged micelles and the surface follows (IIb). When the surface becomes fully coated with such micelles, additional sorption is stopped (III). In portion II, the solid surface charge is converted from one sign to the other.

Figure 18 [68]

× Estimation de la contribution des réactions chimiques de surface

Un premier type de réaction de surface est possible entre le composant organique suivi pour son adsorption et la matière organique naturelle en surface. **Ces réactions organique-organique sont souvent lentes et parfois irréversibles et donc ne correspondent pas aux phénomènes pris couramment en compte pour la définition du K_d .**

Un deuxième type de réaction à prendre en compte est **celui de la molécule organique adsorbée avec les atomes métalliques situés sur la surface solide**, par exemple en substituant les ligands non organiques (OH, etc...).

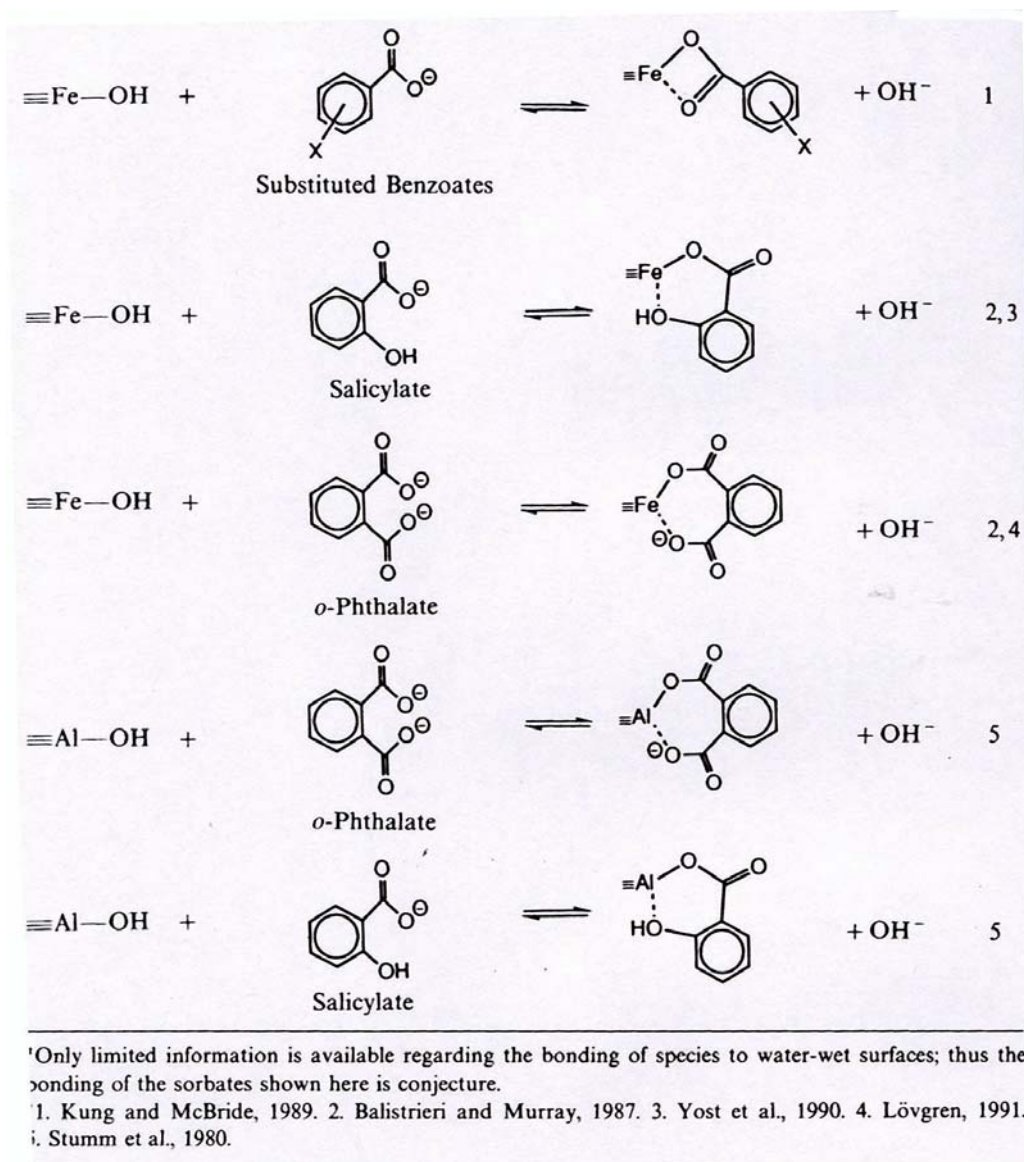


Figure 19 [68]

Généralement, **ce type de réaction semble ne pas avoir une contribution importante dans l'ensemble des phénomènes d'adsorption des composés organiques simples.**

d) CINETIQUE DE SORPTION

L'atteinte de l'équilibre d'adsorption suppose que l'on prenne en compte les cinétiques des différentes étapes (ou phénomènes physico-chimiques) qui composent le processus :

- Phénomènes limités ou contrôlés par les vitesses des réactions chimiques (chemio-sorption) entre les molécules adsorbées et la matrice minérale ou la phase organique fixée dans/sur celle-ci.
- Phénomènes contrôlés par le transport/transfert de masse en phase liquide.

La plupart des recherches ont conclu sur le contrôle des cinétiques d'adsorption par les phénomènes de transfert de masse.

Généralement, les tests d'adsorption sont réalisés sur du matériau broyé et sous agitation performante qui réduit la zone de solution stagnante autour des particules. Dans ces conditions, la cinétique du processus est contrôlée par le temps nécessaire au transport/transfert de la molécule organique dans le système poreux interne, où le transport se réalise par diffusion (convection nulle).

La plupart des observations expérimentales font apparaître une diminution progressive de la vitesse du processus d'adsorption.

En conclusion, la vitesse initiale de l'adsorption est généralement importante, par contribution de plusieurs phénomènes de cinétique (plus ou moins) rapides : phénomènes liés à l'adsorption en surface, réactions chimiques, contribution de la fraction de matière organique naturelle située en surface, etc...

S'en suivent les phénomènes dus au transfert des molécules organiques dans les pores et micropores qui sont plus lents.

L'observation expérimentale de la cinétique peut fournir la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre.

Des modèles proposent par exemple, **d'assimiler la cinétique d'adsorption à une réaction de premier ordre si la concentration en solution C_w peut être considérée constante :**

$$C_s(t) = K_d(t) \cdot C_w$$

Pour le cas de la diffusion radiale dans une sphère de rayon R , l'adsorption est réalisée à 97% pour une durée calculée selon :

$$t = 0,3 \frac{R^2}{D_e}$$

où D_e est le coefficient de diffusion effectif de la molécule.

D'autres approximations sont données pour le cas où la concentration dans l'eau C_w ne peut pas être considérée constante.

4. COMPORTEMENT A LA LIXIVIATION

Le relargage des molécules organiques pendant la lixiviation peut être décrit formellement par le même type de modèle que pour les espèces métalliques, à savoir **le couplage d'un terme de transport dans l'espace (direction X) avec celui de génération/consommation (noté F)** pour chacune des espèces participant au transfert :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + F$$

où D_e = coefficient de diffusion effectif

et c = concentration volumique

Le coefficient de diffusion effectif tient compte de :

- la tortuosité de la matrice poreuse par le facteur de tortuosité τ_f
- la porosité de la matrice par ε_t qui tient compte de la surface (en section) des pores accessible à la diffusion (surface effective de diffusion)
- la constrictivité de la matrice par le facteur de constrictivité δ , établi en fonction du rapport des diamètres des molécules et des pores et peut être défini par la relation suivante :

$$D_e = \frac{\varepsilon_t \cdot \delta}{\tau_f} \cdot D_{aq}$$

où D_{aq} = coefficient de diffusion dans l'eau de la molécule organique.

- Le terme de génération/consommation lors du transport, noté F , inclue les phénomènes physico-chimiques évoqués, à savoir :
- les réactions de dissolution/précipitation,
- les réactions de transformation chimique
- les processus de sorption (adsorption)

Les phénomènes présentés n'interviennent pas avec le même "poids" dans le déroulement du processus de lixiviation. Pour la plupart des cas décrits, les réactions physico-chimiques des molécules organiques peuvent être négligées.

La prise en compte uniquement des phénomènes d'adsorption (par exemple, à travers la détermination du K_d) permet d'aboutir à un modèle relativement plus simple, qui propose le couplage transport diffusionnel/adsorption pour la simulation du comportement à la lixiviation des composés organiques contenus dans la matrice poreuse.

a) COMPORTEMENT A LA LIXIVIATION DES ADJUVANTS CONTENUS DANS LES MORTIERS

L'utilisation des différents types d'adjuvants organiques dans la préparation industrielle de mortiers/bétons augmente en continu. En tête de la demande se situent les plastifiants et super-plastifiants, pour l'essentiel des ligno-sulfonates, melamine-sulfonates et naphthalène-sulfonates de sodium ou calcium.

L'étude du comportement de ces produits dans l'eau des pores des mortiers montre une réduction rapide de leur concentration, probablement par des mécanismes d'adsorption. **Ainsi, la réduction de concentration est d'environ 90% de quelques minutes à quelques heures** (en fonction des différentes caractéristiques des systèmes physico-chimiques observés). La concentration dans l'eau des pores des adjuvants se stabilise après un jour pour rester constante jusque environ 90 jours de suivi expérimental. **Ainsi, 5% environ du contenu initial d'adjuvant reste dans l'eau des pores et est donc plus facilement sujet à un relargage diffusionnel par lixiviation.** Il a été

expérimentalement démontré que ces produits n'influent pas, dans les limites des dosages habituels, sur la composition de l'eau des pores. L'évaluation de leur impact environnemental passe également par l'étude de leur transformation physico-chimique dans le contexte particulier de l'eau des pores et par l'étude de leur desorption. Des études ont ainsi montré que, si les ligno-sulfonates sont partiellement hydrolysés dans l'eau des pores et les produits ensuite lixiviés, les melamine-sulfonates sont rapidement hydrolysés dans des produits insolubles. Quant aux naftalène-sulfonates, leur stabilité est plus importante mais ils sont plus solubles (et donc lixiviables) dans le contexte de l'eau des pores.

Les études de lixiviation réalisées (généralement sur matériaux broyés, du type DEV-54) montrent la disponibilité importante de la fraction organique considérée non adsorbée (rémanents dans l'eau des pores).

5. UTILISATION DES ARGILES DANS LA SOLIDIFICATION DES POLLUANTS ORGANIQUES PAR LIANTS HYDRAULIQUES

Le procédé de stabilisation/solidification à base de liants hydrauliques est utilisé pour le traitement des déchets inorganiques (métaux lourds) depuis de très nombreuses années. Des auteurs soulignent le besoin pour étendre l'utilisation de la technique de stabilisation/solidification à des déchets inorganiques contenant un niveau plus ou moins important de polluants organiques (jusqu'à 15%). La stabilisation/solidification des déchets organiques produit souvent des matériaux avec de faibles caractéristiques mécaniques [69].

Cette technique peut être améliorée grâce à l'utilisation d'adjuvants (= ajouts) appropriés.

Il existe de nombreuses argiles : les organoargiles, par exemple la bentonite et l'atapulgitite, sont une des espèces.

Les argiles organophiles (= organoargiles) sont intéressantes comme adsorbants de pré-solidification pour réduire les interactions organiques – ciment dans les systèmes de stabilisation/solidification.

a) ÉTUDES RÉALISÉES

Depuis de nombreuses années, des études ont été menées sur l'utilisation des argiles, surtout des organoargiles dans les procédés de stabilisation/solidification de déchets contenant des polluants organiques, afin de rendre ce procédé utilisable pour les déchets contenant des polluants inorganiques et organiques en mélange. Ces différentes études ont permis d'établir que l'utilisation de certaines argiles (bentonite, organoargile : perchem 462 [72]...), dans certaines conditions, notamment de concentration, permet une meilleure rétention des composés organiques dans la matrice cimentière.

Le travail réalisé par Shin et Jun [96] étudie l'utilisation de bentonite et de cendres (brique ash) comme adsorbants pour les composés organiques et les métaux lourds des déchets industriels. Il est rappelé que certains composés organiques comme le carbonyl, les tanins, le phénol et les hydrocarbures chlorés ont des effets inhibiteurs sur la prise des liants hydrauliques en formant des agents complexants.

Cette étude a montré que la bentonite peut-être un bon adsorbant pour les composés organiques et être utilisée pour traiter par stabilisation/solidification.

D.M. Montgomery et al [71] montrent des exemples de l'utilisation d'argiles organophiles pour le traitement des déchets inorganiques contenant des polluants organiques par stabilisation/solidification à base de liants hydrauliques. Il est démontré que la rétention des composés organiques de nombreux déchets industriels a réussi. La technique de stabilisation/solidification à base de liants hydrauliques est peu appropriée pour les déchets contenant certains composés organiques à forte concentration (> 1-2%). Elle peut être améliorée en utilisant des adjuvants appropriés et permet alors de traiter des déchets inorganiques contenant environ 15% en volume de composés organiques. Ceci permet d'offrir une alternative aux traitements existants.

Une étude réalisée par D.M. Montgomery et al [85] visait l'utilisation d'argile organophile comme adsorbants pour les déchets industriels contenant des composés organiques pour la solidification à base de liants hydrauliques. L'argile utilisée est une argile modifiée contenant un ammonium quaternaire. Elle a permis de montrer que les argiles organophiles peuvent être utilisées avec succès comme adsorbants pour les polluants organiques des déchets industriels.

Différents tests ont été réalisés pour la caractérisation des propriétés des solidifiats obtenus : tests de lixiviation et de compression. L'intérêt ici sera porté sur les tests de lixiviation (en rapport direct avec notre étude), lesquels sont adaptés de ceux développés par Environnement Canada [73].

Des tests dynamiques et d'équilibre sont réalisés en vue de la caractérisation du comportement des phénols :

- tests dynamiques : réalisés à l'eau distillée. L'eau est agitée doucement et analysée à des intervalles réguliers entre 1 et 28 jours. Le bloc est remplacé dans l'eau distillée après chaque renouvellement et la solution analysée.
- tests d'équilibre : ils durent entre 28 et 56 jours (7 et 28 jours pour les déchets). Environ 40 grammes d'échantillon broyé est mis en contact avec 4 fois le poids en eau distillée. Le mélange est agité pendant 7 jours par retournements. Après l'arrêt, décantation du solide et filtration du lixiviat à 0,45µm. Une dilution est effectuée puis l'analyse des phénols et TOC (Total organic Carbon).

Les résultats permettent de dire que pour les tests dynamiques, les concentrations de phénol dans les lixiviats varient considérablement entre 1 et 28 jours. Le maximum relargué se trouve dans les premiers jours du test.

En général, il est attendu que les tests d'équilibre montrent un relargage plus important des phénols en comparaison avec les résultats des tests dynamiques.

Cependant si les phénols sont très bien liés dans la matrice, le relargage sera faible et seulement les molécules non liées seront relarguées.

Les résultats obtenus indiquent que l'effet stabilisant observé dans les tests dynamiques des échantillons de l'OPC (Ordinary Portland Cement) seul est dû à l'incapacité du lixiviant à pénétrer les échantillons du ciment.

Quand les échantillons ont pris pendant une longue période (56 jours), la résistance de la matrice a augmenté, avec comme résultat une réduction du relargage des phénols. Dans ces conditions, les relargages du 3-chlorophénol et 2,3-chlorophénol sont négligeables.

Le travail réalisé par D.M. Montgomery et al montre que l'utilisation d'ajouts (comme les argiles) permet de réaliser des matériaux solides acceptables, ce qui n'est pas le cas avec les systèmes conventionnels stabilisés/solidifiés. Il ne faut pas anticiper et des études supplémentaires doivent être réalisées.

Sheffield et al [75] ont étudié l'effet de l'éthylèneglycol, du p-bromophénol et du p-chlorophénol sur le ciment avec un ratio eau/ciment (E/C) = 0,4 et des concentrations en organiques jusqu'à 20%.

L'investigation des mécanismes d'interférences des organiques dans les procédés de stabilisation/solidification conduit par Cullinane et Bricka [76] révèle que la résistance mécanique est grandement affectée par la présence des composés organiques (ex : phénol...).

C. Vipulanandan [70] a réalisé des études portant sur les interactions phénol – ciment, l'effet des concentrations de phénol sur le temps de prise, la résistance mécanique et la composition du fluide des pores.

Cette étude a permis d'observer que le phénol entraîne une réduction de la résistance mécanique du matériau. Des interférences apparaissent avec les polluants organiques, lesquels affectent la prise, la stabilité chimique, la résistance mécanique...

Dans l'étude de C.Vipulanandan [70], l'effet de l'argile (kaolinite et bentonite) et le ciment sur le traitement du sol contaminé au phénol est étudié. Les raisons du choix du phénol sont : son utilisation dans l'industrie du bois, sa toxicité et son potentiel à interférer avec le ciment utilisé dans la stabilisation/solidification. La concentration du phénol dans l'eau des pores diminue avec l'âge de la pâte pour tous les systèmes étudiés. Les quantités d'organiques à traiter sont de l'ordre de 1 à 20% pour le procédé de stabilisation/solidification. Deux tests sont réalisés : le TCLP test (Toxic Characteristic Leaching Procedure) et le test ANS 16.1.

Test 1 : TCLP

Le pourcentage de phénol solubilisé diminue avec une période de prise plus longue. La première phase du relargage est la période de lessivage quand la majorité du phénol lixiviée est extraite. La seconde phase est plus lente, peut être une phase de diffusion contrôlée. Des comportements similaires ont été identifiés par Medici et al [77] et Stegemann et Côte.

Test 2 : ANS 16.1 contrôlé.

Les données de ce test montrent que le processus de lixiviation est plutôt contrôlé par la diffusion.

Une étude plus récente a été menée par Montgomery et al [72] sur l'utilisation d'argile organophile comme adsorbant de pré-solidification. Cet article présente des études microstructurales importantes sur les interactions entre une argile organophile, contenant des déchets organiques adsorbés et la matrice cimentière. Les auteurs présentent les détails de l'étude microstructurale des effets de deux composés organiques : 3-chlorophénol et chloronaphtalène sur les réactions d'hydratation du ciment.

- Effet de l'argile modifiée sur l'hydratation du ciment :

Il n'y a pas de changements majeurs dans la diffraction des échantillons pendant cette période, toutes les phases du ciment sont présentes. Il est observé une diminution dans les pics correspondant à l'étringite, avec l'âge de la pâte. La présence de l'argile modifiée semble retarder le processus d'hydratation du ciment et stabiliser l'étringite.

- Stabilisation/solidification du 3-chlorophénol et chloronaphtalène :

Les résultats obtenus suggèrent que le 3-chlorophénol est adsorbé à l'intérieur de l'argile et n'est pas au contact avec le ciment pendant l'hydratation, autrement les effets inhibiteurs du 3-chlorophénol seraient évidents.

A des concentrations importantes en 3-chlorophénol, où la capacité d'adsorption de l'argile est dépassée, il inhibe l'hydratation du ciment. Par contre le chloronaphtalène n'a pas d'effet sur l'hydratation du ciment.

L'adsorption de plusieurs molécules organiques par l'argile modifiée entraîne le gonflement de celle-ci.

Les études de microstructures ont montré que la présence d'argile cause une inhibition de la formation initiale de l'étringite. Le SEM (Scanning Electron Microscopy) montre que la surface du matériau est couverte d'aiguilles cristallisées (1 μ m).

Les résultats indiquent que l'incorporation d'argile dans la matrice cimentière a comme effet une réduction de la résistance mécanique. Les analyses microstructurales du solidifié avec le 3-chlorophénol montrent que ses effets nuisibles sur les réactions d'hydratation du ciment sont minimes, à condition que la capacité d'adsorption maximale de l'argile ne soit pas dépassée.

M. Tittlebaum et al [69] ont réalisé une étude sur la volatilisation des composés organiques durant le gâchage et la prise. Tittlebaum et al montrent que le transfert de pollution organique par volatilisation lors de la solidification peut être significatif (80-90%). Les matériaux (argiles...) peuvent adsorber les déchets organiques, lesquels peuvent être incorporés dans la structure des liants. Le résultat de ce phénomène est que les polluants organiques adsorbés dans ces composés (= argiles) doivent être microencapsulés par le liant réduisant leur disponibilité. Les plus prometteurs de ces additifs sont les organoargiles. Les résultats démontrant la réduction du relargage des composés organiques à partir des déchets solidifiés avec des organoargiles ont été publiés.

La recherche de Tittlebaum et al a pour but d'évaluer la capacité des organoargiles à solidifier avec succès les déchets organiques. Les argiles utilisés dans cette étude sont la bentonite et l'attalpulgite modifiées, c'est à dire que leurs sites cationiques sont occupés par un ammonium quaternaire.

L'étude montre une dépendance linéaire entre la quantité d'argile utilisée et la diminution de la volatilisation d'organiques. Il est démontré que :

- la volatilisation peut avoir lieu pendant les douze premières heures de la prise. Ceci est concevable puisque de la chaleur peut-être générée par les réactions d'hydratation du ciment. Cette hypothèse serait cohérente avec les découvertes de Weitzmann et Hamel [92].
- La chaleur lors de l'hydratation du ciment peut ne pas être suffisante pour volatiliser le NB (nitrobenzène) et le DCB (1,2-dichlorobenzène).

Les résultats obtenus lors de cette étude montrent la capacité des organoargiles à réduire la volatilisation causée lors de la solidification.

En conclusion, les études citées montrent que certaines argiles peuvent améliorer la capacité de rétention des polluants organiques dans les matériaux à base de liants hydrauliques.

En effet, les argiles peuvent interférer tant avec les différents polluants qu'avec les liants, lors des réactions d'hydratation.

Cependant, il apparaît que les conséquences de l'utilisation conjointe de déchets organiques et des argiles peuvent être multiples demandant des études spécifiques pour la mise au point des formulations de solidification.

B. RETOUR D'EXPERIENCES INDUSTRIELLES

1. TYPOLOGIE DES PROCEDES UTILISES A ECHELLE INDUSTRIELLE

a) INTRODUCTION

Les informations présentées dans les paragraphes suivants sont principalement tirées de deux publications [4 et 6] relativement récentes, respectivement de 1992 et 1998.

Ces deux articles proposent un état de l'art critique des procédés de stabilisation/solidification, et dans un cas, particulièrement pour ce qui concerne les polluants organiques. Les auteurs travaillent aux États-Unis et leurs points de vue sont donc fortement influencés par le contexte. En effet, la stabilisation/solidification des polluants organiques est une technologie qui a été développée de manière importante à la fin des années 80 aux États-Unis contrairement aux pays européens où elle est restée marginale.

b) PROCEDES A CARACTERE POUZZOLANIQUES

× Procédés à base de cendres volantes

Les cendres volantes de ces procédés sont issues de la combustion du charbon. Ces cendres additionnées à de la chaux et de l'eau constituent un matériel cimenteux capable de former des silicates de calcium hydratés comme on peut en trouver dans les ciments Portland hydratés.

Ces procédés sont largement utilisés pour traiter les déchets organiques, notamment pour la solidification des déchets de pétrole (exemple d'un brevet US n°4.514.307, 1985) ainsi que pour la solidification des matériaux pollués par des composés organiques insolubles à des teneurs de 20% ou plus. Il s'agit de la principale utilisation de ce procédé.

Aux États-Unis, c'est le procédé qui traite le plus gros volume de déchets toutes compositions confondues et notamment des déchets classés non dangereux. On constate l'absence de publications concernant les applications de ce type de procédé.

× Procédés à base de laitiers de haut-fourneau

Les procédés utilisant les laitiers de haut-fourneau utilisent pour l'activation soit de la chaux, soit du ciment. Ces procédés aboutissent généralement à la solidification du déchet, mais peuvent selon certaines conditions générer un produit friable ou granulaire.

Aux États-Unis, on compte un grand nombre d'exemples de mise en œuvre de ces procédés. Toutefois, l'augmentation en volume et en poids du déchet traité, de 50 à 200% peut rendre ces applications inattractives. Il est noté cependant que dans certains cas, spécialement pour des flux de déchets hautement organiques, ce système de solidification peut être le plus efficace.

Les réactions engendrées, principalement exothermiques, peuvent éventuellement provoquer un départ des éléments organiques volatils à semi-volatils.

c) PROCÉDES A BASE DE CHAUX (CAO)

Pour ce qui concerne les déchets organiques, la chaux est depuis longtemps utilisée pour la stabilisation des boues de stations d'épuration, surtout pour le contrôle des odeurs et la réduction des germes pathogènes.

Les auteurs [6] signalent que plus récemment, la chaux (CaO) a été utilisée seule pour la stabilisation/solidification de déchets à hautes teneurs en huiles et goudrons. Un de ces procédés exploite de la chaux prétraitée avec des additifs la rendant hydrophobe (brevet US n°4.018.679, 1977). Des résultats expérimentaux sur des déchets traités à partir de ce type de chaux hydrophobe (procédé DCR) sont présentés dans le tableau suivant :

Déchets	Résultats de la lixiviation en mg/l (TCLP)				
	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	Xylène	Chlorobenzène
<i>Boues de décantation</i>					
Avant traitement	368	1 300	334	1 830	< 0,01
Après traitement	< 0,01	0,30	0,10	0,56	< 0,01
<i>Déchets pollués par des goudrons</i>					
Avant traitement	0,21	1,10	0,38	2,4	< 0,01
Après traitement	0,005	0,008	0,004	0,023	< 0,01
<i>Boues de d'exploration pétrolière</i>					
Avant traitement	0,526	1,69	0,334	0,479	< 0,012
Après traitement	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,012	< 0,012

Selon ses promoteurs, ce procédé améliorerait le traitement des déchets à fortes teneurs en polluants organiques. La chaux rendue hydrophobe adsorberait de plus grandes quantités de composés organiques du fait d'une augmentation de la surface spécifique et des cavités internes. En présence d'eau, les réactions successives amèneraient lentement à la formation de CaCO₃ emprisonnant les polluants, cette théorie étant étayée par une étude au microscope électronique.

Les auteurs [6] soulignent que ce type de procédé a été intégré à des projets à grande échelle en Europe, au Japon et au Canada. Un industriel revendique le traitement de 450 000 m³ de déchets selon ce procédé en 1988.

d) PROCEDES UTILISANT DES ADDITIFS PLUS DES LIANTS HYDRAULIQUES

Ce sont des procédés basés essentiellement sur les propriétés de surface de certains produits. Ils ont tout d'abord été conçus pour la stabilisation ou l'immobilisation des polluants organiques dans les déchets liquides.

Ces procédés utilisent deux types de propriétés des additifs :

- L'adsorption ou l'absorption par un produit ayant des affinités étroites avec les composés organiques.
- La mise en solution et/ou l'émulsification des organiques dans une phase séparée micro-encapsulée.

Ces additifs peuvent être employés seuls, sans liants hydrauliques, notamment pour les sols pollués. Mais également, après dispersion et/ou fixation de la phase organique par un additif approprié en milieu aqueux, on procède à l'ajout d'un liant hydraulique pour solidification. Les auteurs [6] citent l'exemple d'un site "Superfund" (États-Unis), 5 500 m³ de terres polluées par du résorcinol et traitées par ce type de procédé. Dans les procédés de stabilisation/solidification au ciment, les additifs servent également pour contrer les effets inhibiteurs ou accélérateurs de prise des polluants organiques.

D'une manière générale, les additifs les plus employés sont les suivants [6] :

- Charbon actif : exemple d'un procédé INERTEC (France)
- Argiles modifiées ou organiques (argiles naturelles traitées avec de l'ammonium quaternaire) : exemple du procédé HWT-20 (États-Unis)
- Résines particulières : exemple du procédé KAX-50 (États-Unis)

D'autres possibilités industrielles existent ; il convient de citer les additifs suivants :

- Silicates à caractères pouzzolaniques : exemple du procédé SOILSORB (États-Unis)
- Silicates solubles : exemple du procédé CHEMFIK (silicates de sodium) (Canada)

2. EVALUATION AUX ETATS-UNIS

a) ÉVOLUTION DE L'EVALUATION AUX ÉTATS-UNIS

Depuis 1992 aux États-Unis, le test TCA ("Total Constituent Analysis") sur la concentration totale est requis pour évaluer dans la plupart des cas l'efficacité du traitement. Pour la mise en décharge, les teneurs doivent respecter des valeurs limites TCA édictées par l'EPA dans l'UTS ("Universal Treatment Standards"). Cette procédure est beaucoup plus stricte, dans le cas des organiques, que le classique test de lixiviation (TCLP) de l'EPA. On trouvera dans le tableau ci-après les valeurs limites TCA pour les composés organiques.

Teneurs limites (selon le test TCA sauf spéciation) d'admission en décharge de déchets ou matériaux pollués par des composés organiques (États-Unis).

Composés organiques	Teneurs limites (mg/kg)	Composés organiques	Teneurs limites (mg/kg)
Acétone	160.	Anthracène	3.4
Benzène	10.	Bis(2-Ethylhexyl)	28.
2-Butanone (Méthyl éthyl cétone)	36.	1,2-Dichlorobenzène	6.0
Disulfure de carbone	4.8 mg/l TCP	1,4-Dichlorobenzène	6.0
Tétrachlorure de carbone	6.0	2,4-Dinitrotoluène	140.
Chlorobenzène	6.0	Hexachlorobenzène	10.
Chloroforme	6.0	Hexachlorobutadiène	5.6
1,2-Dichloroéthane	6.0	Hexachloroéthane	30.
1,1-Dichloroéthylène	6.0	Crésol	5.6
Acétate d'éthyl	33.	Naphtalène	5.6
Ethyl benzène	10.	Nitrobenzène	14.
Ethyl éther	160.	Pentachlorophénol	7.4
Chlorure de Méthylène	30.	Pyridine	16.
4-Méthyl-2-pentanone	33.	2,4,5-Trichlorophénol	7.4
Tétrachloroéthylène	6.0	2,4,6-Trichlorophénol	7.4
Toluène	10.	Anhydride phtalique	28.
1,1,1-Trichloroéthane	6.0	1-Naphtylamine	-
Trichloroéthylène	6.0	Chlordane	0.26
Trichlorofluorométhane	30.	Éndrine	0.13
1,1,2-Trichloro-	30.	Heptachlore et	0.066
xylènes totaux	30.	Gamma-BHC	0.066
N-Butanol	2.6	Methoxychlore	0.18
Cyclohexanone	0.75 mg/l TCP	Toxaphène	2.6
Alcool Iso-butyl	170.	2,4-D (2,4)	10.
Méthanole	0.75 mg/l TCP	2,4,5-TP (Silvex)	7.9

En ce qui concerne les actions de réhabilitation par les techniques d'immobilisation/stabilisation, l'EPA recommande une réduction significative (de 90 à 99%) des teneurs totales en polluant selon le test TCA ; les composés organiques doivent être non volatils ou semi-volatils, l'immobilisation n'étant pas considérée comme un traitement approprié pour les COV (composés organiques volatils). Il semblerait donc que l'évolution de

la réglementation des États-Unis laisse une place aux procédés de stabilisation/solidification des matériaux pollués par des composants organiques mais dans des conditions plus strictes. Cependant, selon les auteurs de l'article [6], le statut de ces procédés reste incertain malgré les améliorations techniques et notamment la mise au point d'additifs spécifiques.

b) RETOUR D'EXPERIMENTATION

Dans la présentation du procédé SOILSORB, les résultats du traitement d'un site pollué par du pentachlorophénol montrent une réduction significative des concentrations extractibles selon le test TCA (moins 94%), passant de 2 350 mg/kg à 85,5 mg/kg. Cependant, ces concentrations restent supérieures aux teneurs limites exigées par la réglementation des États-Unis.

Le terme de réduction des composés organiques tel qu'il est employé par les auteurs [6] ne signifie certainement pas la disparition des molécules, mais plutôt la formation de liaisons chimiques et/ou la conversion en un autre composé, l'altération des composés organiques par le ou les additifs, voire une simple micro-encapsulation. Il est vraisemblable que le test TCA qui vise à déterminer une concentration totale, soit alors impuissant à extraire le polluant concerné : cela se traduit donc par une réduction apparente des teneurs.

Une recherche a été effectuée par le "Chemical Waste Management" (États-Unis) pour tester l'efficacité de trois types de traitement sur des sols pollués par 50 composés organiques différents (composés organiques volatils, semi-volatils et pesticides/herbicides). Les matériaux pollués présentaient des teneurs allant de 5 à 2 400 mg/kg pour un total en composés organiques variant de 0,5 à 1% pondéral. Douze formulations différentes ont été testées, toutes contenant 15% de ciment et 8% d'additifs. Seuls les résultats de quatre types de traitement sont présentés : le ciment seul, ciment + charbon actif, ciment + argiles modifiées, ciment + résine particulière (KAX-50).

Les pourcentages de réduction des teneurs en polluants dans la matrice selon le test TCA sont donnés dans les tableaux pages suivantes.

Pourcentages de réduction des composés organiques volatils selon le test TCA

	Ciment seul	Ciment + charbon actif	Ciment + argiles modifiées	Ciment + résine particulière
Acétone	0	0	0	0
Benzène	52	29	56	91
2-Butanone (Méthyl éthyl cétone)	0	67	0	53
Disulfure de carbone	~ 100	93	~ 100	~ 100
Tétrachlorure de carbone	52	43	83	95
Chlorobenzène	8	57	9	22
Chloroforme	46	0	78	97
1,2-Dichloroéthane	46	0	43	~ 100
1,1-Dichloroéthylène	>83	0	>83	0
Acétate d'éthyl	98	~ 100	~ 100	~ 100
Ethyl benzène	15	100	21	31
Chlorure de Méthylène	89	10	90	>99
4-Méthyl-2-pentanone (méthyl isobutyl cétone)	0	0	0	7
Tétrachloroéthylène	26	59	38	53
Toluène	28	48	32	59
1,1,1-Trichloroéthane	49	16	79	~ 100
Trichloroéthylène	44	20	65	85
Trichlorofluorométhane	>23	0	23	>23
1,1,2-Trichloro-1,2,2-Trifluoroéthane	62	0	96	>96
Xylènes totaux	12	76	17	21
N-Butanol	0	19	40	~ 100
Cyclohexanone	56	95	64	>99
Alcool Iso-butyl	59	14	46	~ 100
Méthanole	0	42	0	45

Pourcentages de réduction des composés organiques semi-volatils selon le test TCA

	Ciment seul	Ciment + charbon actif	Ciment + argiles modifiées	Ciment + résine particulière
Anthracène	88	0	86	93
Bis(2-Ethylhexyl) phtalate	44	0	20	>99
1,2-Dichlorobenzène	0	0	0	94
1,4-Dichlorobenzène	0	0	0	94
2,4-Dinitrotoluène	96	27	96	>99
Hexachlorobenzène	17	0	0	93
Hexachlorobutadiène	0	0	0	95
Hexachloroéthane	0	0	0	92
Naphtalène	0	0	0	94
Nitrobenzène	92	0	0	97
Pentachlorophénol	97	>98	72	>99
Pyridine	44	42	34	93
2,4,5-Trichlorophénol	70	96	54	>96
2,4,6-Trichlorophénol	98	100	82	>99

Pourcentages de réduction des pesticides/herbicides selon le test TCA

	Ciment seul	Ciment + charbon actif	Ciment + argiles modifiées	Ciment + résine particulière
Gamma-BHC (Lindane)	0	57	0	>94
Heptachlore	0	21	50	-
Endrine	25	54	0	-
Methoxychlore	29	62	0	>87
Chlordane	28	84	2	-
Toxaphène	0	43	0	-
Acide acétique 2,4-Dichlorophenoxy	-	-	-	~ 100

Ces résultats montrent qu'il n'y a pas de formule miracle pour traiter les pollutions organiques. Les auteurs [6] constatent que le charbon actif est efficace pour réduire le relargage à la lixiviation mais pas pour diminuer les concentrations totales. C'est globalement le phénomène inverse pour la résine. Les argiles organiques quant à elles sont efficaces pour certains composés. Une autre conclusion de ces travaux expérimentaux est que les composés organiques volatils ne sont pas nécessairement volatilisés au cours du traitement du fait d'une certaine affinité avec les particules du sol ou certains additifs comme les résines particulières.

Une étude du traitement de matériaux pollués par des phénols et chlorophénols montre que les bentonites organophiles modifiées par des cations d'ammonium quaternaire (QAC) sont

un adsorbant efficace de ces deux composés organiques [3]. Dans le détail, ces bentonites modifiées qui ont un caractère hydrophobe et organophile prononcé, sont un meilleur adsorbant pour les composés organiques plus hydrophobes comme le 2,3-dichlorophénol que pour les composés moins hydrophobes comme le phénol.

L'efficacité des argiles modifiées dans la rétention des polluants organiques est inversement proportionnelle à la solubilité du polluant dans l'eau. Cela confirme le fait qu'il ne peut y avoir de formule miracle et que le traitement du matériau pollué ne peut se définir que par rapport à la quantité et la qualité du ou des polluants considérés.

3. QUELQUES EXEMPLES TIRES DE LA LITTERATURE :

a) PROCEDE CHEMFIX DE LA SOCIETE ECOFIX (QUEBEC)

Il s'agit d'un procédé basse température de solidification des sols et des déchets (existence d'un brevet) :

La matrice polluée est introduite dans un malaxeur avec les réactifs CHEMFIX. Le liant est un ciment appelé CHEMSET I-20. Les additifs sont à base de silicates, notamment le produit CHEMSET C-220 qui est une formulation de silicates de sodium. Le produit traité se présente généralement sous la forme d'un produit friable ou d'un solide monolithique, dont le volume a augmenté de 5 à 10%.

Le procédé CHEMFIX a surtout été utilisé pour le traitement de matériaux inorganiques, mais l'industriel revendique le traitement de matériaux pollués par des composants organiques. Un exemple de dépollution nous est donné avec un site "Superfund" de l'Oregon (Etats Unis, 1989). 30 m³ de terre polluée par des métaux lourds (Pb, Cu) et des PCB ont été traités dans le cadre d'une évaluation réalisée par l'EPA.

Seuls les tests d'efficacité du traitement sur les matériaux lourds ont été communiqués. Ce procédé est cité dans un article datant de 1989, comme ayant été largement pratiqué en Grande-Bretagne [3].

b) LE PROCEDE DE LA SOCIETE HAZCON INGENIERIE (ÉTATS UNIS)

HAZCON est un procédé basse température de solidification des sols pollués. Un additif appelé "chloranan" est utilisé pour neutraliser les effets des composés organiques sur l'hydratation du ciment. Après criblage, le sol pollué est mélangé avec du ciment Portland, de l'eau et du "chloranan" dans les proportions suivantes :

- Sol : 1
- Ciment : 1
- "Chloranan" : 0,1

Ce procédé a été choisi par l'EPA pour traiter un site Superfund à Douglassville en Pennsylvanie en 1987 (États-Unis). Sur les lieux de cette ancienne installation de récupération d'huile, environ 200 000 m³ de terre ont été pollués principalement par des composés organiques (huiles, graisses : teneurs allant de 1 à 25%), du plomb et plus faiblement par des composés volatils et semi-volatils (teneurs allant de 0,2 à 150 ppm). Les résultats des tests de lixiviation (procédure TCLP) effectuée avant et après traitement ne sont pas probants et ne permettent aucune conclusion du fait des faibles teneurs rencontrées (inférieures à 1 mg/l).

**c) LE PROCÉDE DE LA "SILICATE TECHNOLOGY CORPORATION"
(ÉTATS-UNIS)**

Ce procédé de solidification basse température s'applique aux sols pollués et utilise des liants à base de silicates. "SOILSORB HM" sert à traiter les sols qui contiennent des polluants organiques.

L'entreprise revendique une utilisation à grande échelle de ce procédé (plus de 30 chantiers) notamment employé sur le site de Tacoma (Washington, États-Unis en 1993 – 1994) pour 76 500 m³ de terres polluées par des goudrons-HAP, des phénols, du plomb et de faibles concentrations en PCB. Les données sur les teneurs avant et après traitement n'ont pas été publiées [2].

Une évaluation de l'efficacité du procédé pour le traitement de l'arsenic et du pentachlorophénol a été réalisée par l'EPA sur une ancienne exploitation industrielle de traitement du bois, site "Superfund" de Californie (États-Unis, 1990). Les analyses montrent une diminution des concentrations totales en PCP depuis 2000 – 8300 ppm pour le sol pollué à 80 – 170 ppm après traitement, alors que les quantités lixiviées (test TCLP) ne sont pas probantes (1,5 – 2,3 ppm avant traitement, < 0,25 – 5,5 ppm après traitement).

d) LE PROCÉDE DE LA SOCIÉTÉ SOLIDITECH (ÉTATS-UNIS)

C'est un procédé basse température de solidification des sols pollués.

Le matériau est mélangé avec du ciment, des composés pouzzolaniques, de l'eau, des additifs et un agent appelé "Urrichem".

Ce procédé a été testé par l'EPA à Morganville (États-Unis, 1988). Les polluants organiques étaient les suivants : composés volatils et semi-volatils en faibles concentrations (10 à 80 mg/kg), PCB en faibles concentrations (40 mg/kg), pétrole et graisse (3%). Les résultats après traitement ne sont pas probants [4] du fait des faibles teneurs et également du fait que les réactions mises en jeu sont exothermiques.

e) LE PROCÉDE SOIL MIXING DÉVELOPPÉ PAR "INTERNATIONAL WASTE TECHNOLOGIES"

Ce procédé est un procédé basse température de solidification des sols pollués [4]. Il est basé sur un mélange de ciment et d'argiles organiques HWT-20.

Le procédé a été testé par l'EPA (1989) sur un site pollué par des PCB (150 à 950 mg/kg) et des COV (160 à 1 485 mg/kg). Encore une fois, les valeurs trouvées après traitement ne sont pas concluantes. D'une part, les concentrations sont faibles, et d'autre part, pour ce qui concerne les COV, les opérations de mélange ainsi que les réactions exothermiques doivent être prises en compte.

f) LE PROCÉDE KAX-50 DE LA SOCIÉTÉ ENVIRONMENTAL TECHNOLOGIES ALTERNATIVES (ÉTATS-UNIS)

Il s'agit d'un procédé basse température de solidification basé sur un produit d'adsorption appelé KAX-50. Composé de résines particulières, ce produit peut être utilisé seul ou en combinaison avec des liants hydrauliques ainsi qu'avec des additifs qui jouent le rôle

d'agents immobilisateurs des composés organiques. La formulation du mélange est la suivante :

- Sol : 1
- Liant : 0,1 à 0,2
- Eau : variable
- Additifs : 0,01 à 0,1

La réhabilitation des sites pollués est le domaine d'application de ce procédé. Toutefois, aucun exemple concret n'a été communiqué.

g) LE PROCÉDE CEFYLL DE LA SOCIÉTÉ EUROCC RECYCLING (SUEDE)

Ce procédé basse température breveté se caractérise par sa composition basée sur les cendres volantes issues de la combustion du charbon :

- Cendres : 65%
- Ciment : 7%
- Eau : 28%
- Additifs : 0,5%

Un seul exemple de site pollué par de l'arsenic et du crésote (composés phénoliques) est en notre possession. Les sols dont les concentrations en crésote étaient comprises entre 200 et 2 000 mg/kg ont été placés sur un lit de chaux et de sulfate de fer puis traités à l'aide du procédé CEFYLL.

Au-delà de 2 000 mg/kg, les sols ont été incinérés. Aucune teneur après traitement n'a été communiqué.

h) LE PROCÉDE DEPOCRETE DE LA SOCIÉTÉ HEIDELBERGER ZEMENT (ALLEMAGNE)

C'est un procédé basse température de solidification des sols à l'aide d'un liant hydraulique DEPOCRETE dont la formulation à base de ciment n'est pas communiquée (pas de brevet). Après un pré-traitement mécanique approprié, le sol est mélangé au liant et à l'eau selon les proportions pondérales suivantes :

- Sol : 1
- Liant : 0,3 à 0,5
- Eau : 0,3 à 0,5

Dans le Bade-Wurtemberg en Allemagne, un site pollué par des hydrocarbures et autres composés organiques a été traité par ce procédé. Six cent tonnes de terres ont été dépolluées après malaxage dans les proportions suivantes :

- Sol : 54%
- Liant : 30%
- Eau : 16%

Aucun test d'efficacité n'a été communiqué.

i) LE PROCÉDE DE POKKER BODEN SANIERUNG PBS-IMMOBILISATION (ALLEMAGNE)

Il s'agit d'un procédé basse température de solidification pour les sols pollués (existence d'un brevet) à base de liants hydrauliques et/ou organiques avec ajout d'un additif. Les proportions sont les suivantes :

- Sol : 90%
- Liants : 7%
- Additifs : < 1%
- Eau : 2 à 3%

Plusieurs sites ont été dépollués en Allemagne à l'aide de ce procédé qui a reçu une autorisation officielle d'exploitation en avril 1992. Les résultats du traitement du site de Bitterfeld (Allemagne) pollué par des dioxines et des métaux lourds semblent satisfaire les objectifs fixés : à la lixiviation, on ne trouve plus que 0,01 mg/l de dioxines/furanes (aucune teneur n'est communiquée avant traitement).

j) LE PROCÉDE DE LA SOCIETE GEODUR (SUISSE)

Le procédé GEODUR (pas de brevet) est un procédé basse température de solidification qui revendique, entre autres, la stabilisation des composés organiques polaires. La fixation serait réalisée par adsorption et/ou liaisons moléculaires. En plus des liants hydrauliques, des additifs sont ajoutés selon la formulation suivante :

- Sol : 1
- Liants : 0,05 à 0,15
- Additifs : 0,012 à 0,02
- Eau : 0,1 à 0,13

Aucun exemple de traitement réel de pollution organique n'a été présenté.

k) LA SOCIETE INERTEC (FRANCE)

La société INERTEC [5] intervient notamment dans les domaines du traitement des résidus de forage pétrolier à fortes teneurs en hydrocarbures et de celui des sols contenant des micro-polluants organiques (HAP, phénols et autres aromatiques ...).

Le procédé breveté est un procédé de solidification basse température à base de liants hydrauliques et d'additifs (produits oxydants, réducteurs, agents de précipitation, complexants ou adsorbants sélectifs).

La mise au point d'une formulation ainsi que le choix des réactifs sont adaptés à la matrice polluée.

Des résidus de forage (200 m³) générés lors de travaux pétroliers à Nangis (France, 1997) présentaient des teneurs allant de 15 à 20% en HC totaux avant traitement. Le procédé de stabilisation/solidification permettant la fixation des hydrocarbures à l'intérieur de la matrice a été appliqué à ces boues usées : après traitement, la DCO des lixiviats variait de 800 à 1 400 mg/kg.

Sur le site d'une ancienne usine à gaz (La Voulte, 1996), un procédé spécifique a été mis au point pour réaliser un traitement in situ des 400 m³ de terres polluées par des HAP (3 à 30 g/kg) en partie solubles. Après traitement, les teneurs en HAP des lixiviats étaient inférieures à 0,15 mg/kg.

I) AUTRES EXPERIENCES

La société CECA (Pau, France) traite les boues de forages pétroliers qui contiennent généralement des huiles à des teneurs de l'ordre du pour-cent et qui présentent 20 à 30% de matière sèche. Un traitement empirique leur est appliqué. Il consiste en l'ajout de chaux à raison de 150 kg par tonne de boue, puis en l'ajout de ciment. Ce type de traitement est de moins en moins utilisé. Aujourd'hui, les boues sont stabilisées sur place essentiellement par biodégradation ; lorsqu'elles contiennent des teneurs en matières organiques supérieures au pour-cent, elles sont stabilisées (chaux) avant leur mise en décharge.

Le GRI ("Gas Research Institute", États-Unis) [2] cite le cas d'une ancienne usine à gaz de 1,6 ha située en Géorgie. La société "Williams Environmental Services" a traité par stabilisation/solidification à l'aide de ciment Portland (10%) 86 000 m³ de sols pollués. Aucun additif n'est signalé. Il n'y a pas de données sur les teneurs en polluants avant et après traitement.

m) SYNTHESE

Société	Polluants traités sur un site (exemple)	Résultats	Additif	Liant	Brevet
ECOFIX (Québec)	Métaux lourds, PCB	Évaluation EPA (1989) Pas de résultats publiés pour les PCB	CHEMFIX (à base de silicates de Na)	Ciment CHEMSET I-20	Oui
HAZCON (États Unis)	Huiles et graisses (1 à 15%), Pb, COV et COSV (0,2 à 150 ppm)	Évaluation EPA (1987) Résultats non concluants	Chloranan	Ciment PORTLAND	?
SILICATE TECHNOLOGY CORPORATION (États Unis)	Goudrons – HAP Phénols, Pb et PCB	Pas de résultats publiés (1993-94)	SOILSORB HM (à base de silicates à caractère pouzzolanique)		Non
	Pentachlorophénols	Évaluation EPA (1990) Diminution des concentrations totales Tests de lixiviation peu concluant			
SOLIDITECH (États Unis)	COV (10 à 80 ppm) PCB (40 ppm) huiles et graisses (3%)	Évaluation EPA (1988) Résultats non concluants	URRICHEM + autres additifs	Ciment + pouzzolanes	?
INTERNATIONAL WASTES TECHNOLOGIES (États Unis)	COV (160 à 1485 ppm) PCB (150 à 950 ppm)	Évaluation EPA (1989) Résultats non concluants	HWT-20 (argiles organiques)	Ciment	?
ENVIRONMENTAL TECHNOLOGIES ALTERNATIVES (États Unis)	Aucun exemple		KAX-50 (résines particulières ± liants hydrauliques ± autres additifs)		Oui
EUROC RECYCLING (Suède)	Arsenic, crésote (entre 200 et 2000 ppm)	Pas de résultats publiés (1988)	Additifs	Cendres (de combustion de charbon)+ ciment	Oui
HEIDELBERGER ZEMENT (Allemagne)	Hydrocarbures et autres composés organiques	Pas de résultats publiés	DEPOCRETE		Non
POKKER BODEN SANIERUNG GmbH (Allemagne)	Dioxines et métaux lourds	Objectifs réglementaires atteints (>1992)	Additifs	Liants hydrauliques	Oui
GEODUR AG (Suisse)	Aucun exemple		Additifs (argiles organiques ?)	Liants hydrauliques	Non
INERTEC (France)	Hydrocarbures (15 à 20%)	Objectifs réglementaires atteints (1997)	Additifs (charbon actif ?)	Liants hydrauliques	Non
	HAP (3 à 30 ppm)	Objectifs réglementaires atteints (1996)			
CECA (France)	Boues de forages pétroliers (huiles ~1%)	Aucune évaluation	Chaux	ciment	Non

4. SYNTHÈSE ET CONCLUSION

Les technologies de stabilisation/solidification appliquées aux matériaux pollués par des composés organiques ont été très inégalement développées selon les pays. Ce sont les États-Unis qui ont le plus mis en œuvre ces procédés au cours des années 80. De 1982 à 1989, trois guides sur les procédés de stabilisation/solidification ont été publiés par l'EPA [7] manifestant ainsi l'intérêt porté à ces méthodes au cours de cette décennie.

Cette étude bibliographique permet également de tirer un certain nombre d'enseignements généraux sur la stabilisation/solidification des matériaux pollués par des composés organiques :

- Il n'y a pas de formule miracle : il convient de préconiser la recherche du meilleur procédé possible par une étude de traitabilité.
- Il semble exclu de traiter les composés organiques volatils (COV) par cette technologie, même s'il semble qu'une fraction puisse être fixée par certains additifs [6].
- Il est important de prendre en compte les phénomènes d'évaporation et ce qui peut les provoquer [4] :
 - Les réactions exothermiques
 - La tension de vapeur des polluants considérés
 - Les méthodes de malaxage
 - La porosité du produit obtenu
- L'évolution des techniques semble s'orienter plutôt vers les procédés adaptables au polluant considéré, comme les procédés utilisant les additifs aux liants hydrauliques.

Au final, le manque de publications ou de résultats probants concernant l'évaluation de procédés ayant traité des polluants organiques par stabilisation/solidification plaide toutefois en faveur d'actions expérimentales pour affiner les connaissances dans ce domaine.

CHAPITRE II

PROGRAMME EXPERIMENTAL

A. DEFINITION DU PROGRAMME 1^{ERE} ANNEE	88
1. CARACTERISTIQUES DES POLLUANTS ORGANIQUES SELECTIONNES.....	89
2. MATERIAUX ETUDIES.....	94
3. REALISATION DES MATERIAUX.....	97
4. TECHNIQUES D'ANALYSE UTILISEES POUR LES LIXIVIATS.....	97
B. DESCRIPTION DES PROCEDURES EXPERIMENTALES UTILISEES POUR L'ETUDE DU COMPORTEMENT A LA LIXIVIATION ("BOITE A OUTILS")	100
1. TENEUR EN EAU DES MATERIAUX	100
2. TEST POUR L'ETUDE DE L'INFLUENCE DU PH SUR LA SOLUBILISATION DES ESPECES (TYPE CNA).....	101
3. ESTIMATION DE LA COMPOSITION DE L'EAU DES PORES	103
4. TEST DE LIXIVIATION SUR MONOLITHE (TLM).....	104
5. TEST POUR L'ETUDE DE L'INFLUENCE DU CO-SOLVANT SUR LA SOLUBILISATION DES POLLUANTS (TICS).....	106
6. TEST DE BIODEGRADATION SUR MONOLITHE	108
C. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	111
1. TENEUR EN EAU DES MATERIAUX	111
2. DETERMINATION DU CONTENU TOTAL	114
3. ESTIMATION DE LA PERTE DE MASSE PAR VOLATILISATION	115
4. MATERIAUX CONTENANT LE NAPHTALENE (N1 ET N5).....	116
5. MATERIAUX CONTENANT LE PHENANTHRENE (P)	127
6. MATERIAU CONTENANT LE PENTACHLOROPHENOL (PCP)	140
7. COMPARAISON DES REPNSES DES MATERIAUX CONTENANT DES POLLUANTS ORGANIQUES AUX TESTS DE LIXIVIATION APPLIQUES.	149

II/ PROGRAMME EXPERIMENTAL

A. DEFINITION DU PROGRAMME 1^{ERE} ANNEE

Le programme expérimental réalisé dans le cadre de l'actuelle phase du contrat a comme premiers objectifs l'acquisition de l'expérience nécessaire pour la réalisation en laboratoire de matériaux à base de liants hydrauliques contenant différents polluants organiques et pour le suivi de leur comportement à la lixiviation.

Ainsi, trois polluants organiques bien décrits dans la bibliographie ont été utilisés : deux hydrocarbures aromatiques et un chlorophénol. Deux niveaux de substitution ont été utilisés pour un des polluants organiques.

Le liant utilisé est un CPA-CEMI.

Les études préliminaires ont permis la sélection des formulations de solidification et la mise au point du protocole de réalisation des matériaux.

Les principales étapes du programme expérimental sont présentées synthétiquement dans la figure suivante.

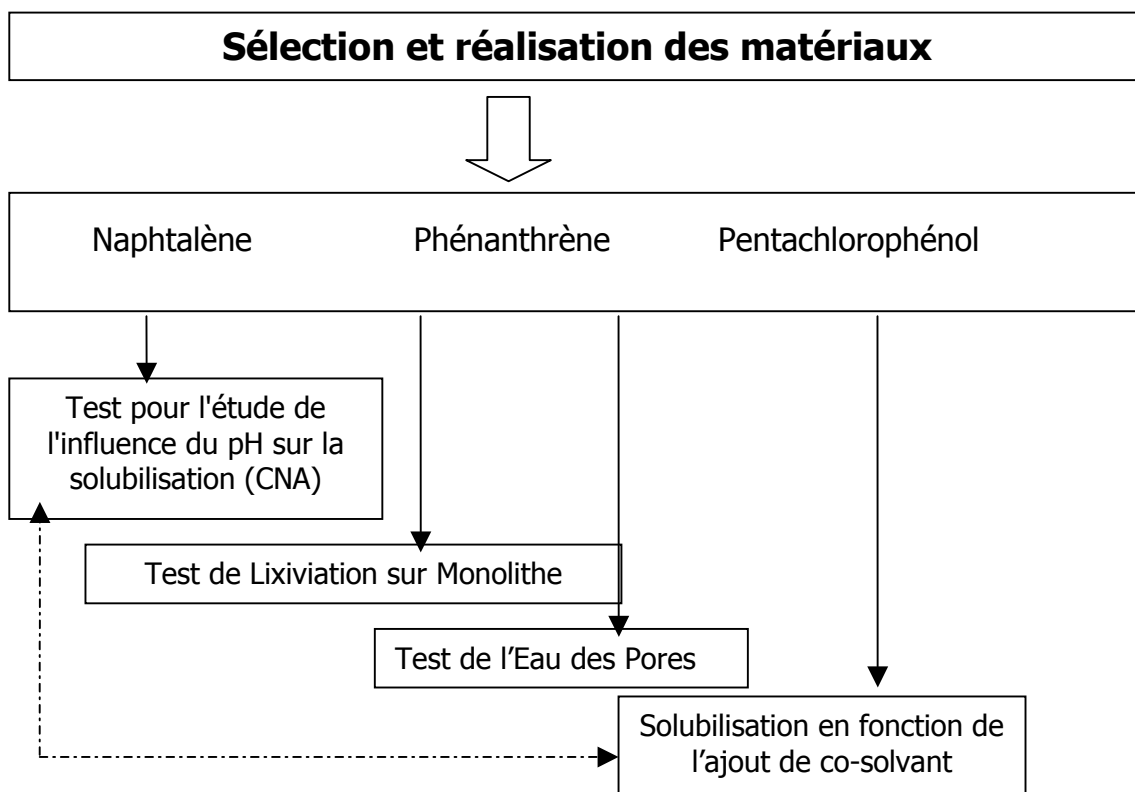


Figure 20

Les protocoles des tests appliqués sont présentés dans le chapitre B.

La liste des abréviations utilisées dans ce chapitre est présentée en fin de chapitre.

1. CARACTERISTIQUES DES POLLUANTS ORGANIQUES SELECTIONNES

La littérature consultée contient relativement peu d'information sur la stabilisation/solidification des polluants organiques à base de liants hydrauliques. Les articles concernés sont peu précis quant à la composition exacte des matrices étudiées, les charges polluantes maximales, les tests effectués...

Les familles de polluants les plus rencontrées parmi les études réalisées sont les phénols et les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs). Plus précisément les polluants les plus représentés à travers ses études sont le phénol [1-4], des dérivés chlorés [2; 5; 6], le pentachlorophénol [7; 8], le naphthalène [9-11], le phénanthrène ...

Notre étude a été réalisée sur 3 molécules organiques sélectionnées comme polluants modèles : le naphthalène, le phénanthrène et le pentachlorophénol. La sélection des molécules s'est effectuée sur la base de plusieurs critères :

- Propriétés physiques et chimiques de la molécule,
- Représentativité de la molécule d'un large groupe de polluants organiques,
- Présence du polluant dans un grand nombre de cas de pollutions industrielles des sols et déchets.

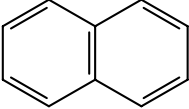
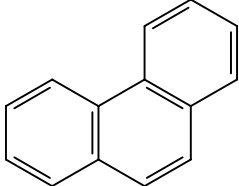
Les principales caractéristiques des polluants sélectionnés sont présentées dans les paragraphes suivants.

a) LE NAPHTALENE ET LE PHENANTHRENE

Le naphthalène et le phénanthrène font partie de la famille des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs). Ils sont présents de façon naturelle dans le pétrole brut.

Ces polluants dont l'origine principale est l'industrie, se retrouvent dans de nombreux sites de transformation de produits pétroliers ou de charbons. Par exemple c'est le cas d'anciens centres de traitement et de conservation du bois [12; 13] contaminés par de la créosote (constituée à 85% d'HAPs) et également des anciens sites d'usines à gaz où les HAPs sont les polluants majoritaires [14]. Ils sont également présents dans les gaz d'échappement des véhicules. De ce fait les HAPs se trouvent actuellement répandus dans tous les compartiments de notre écosystème.

Tableau 6 : Formules chimiques

Le naphthalène : $C_{10}H_8$	Le phénanthrène : $C_{14}H_{10}$
	

Le naphthalène et le phénanthrène sont constitués uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène. Ce sont des molécules planes de 2 et 3 cycles aromatiques sans groupes fonctionnels. Ces 2 molécules sont apolaires, hydrophobes et non ionisables. De part sa structure moléculaire, le naphthalène est proche des composés aromatiques volatils ou semi-volatils (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylène ou BTEX).

Les caractéristiques physiques et chimiques du naphthalène et du phénanthrène sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 7 : caractéristiques physico-chimiques du naphthalène et phénanthrène

	Naphtalène	Phénanthrène
Poids moléculaire (g/mol)	128.2	178
Masse volumique (g/cm ³) T = 20°C	0.96	0.98
Point de fusion (°C) sous Patm	80.5	101
Point d'ébullition (°C) sous Patm	218.9	340
Solubilités dans l'eau pure (mg/l) (T = 20°C)	31.7	1.4
Coefficient de partage Octanol-eau : LogK _{ow} (T = 20°C)	3.32	4.46
Coefficient de partage Carbone organique-eau logK _{oc} (T = 20°C)	3.1	5.8

La solubilité des HAPs dépend directement du nombre de noyaux aromatiques. Ainsi la solubilité des HAPs ayant plus de 4 noyaux aromatiques ne dépasse pas 0,1 mg/l.

Le naphthalène est la molécule la plus soluble de la famille des HAPs, cependant sa solubilité est nettement plus faible que celle du benzène (1780 mg/l) mais 25 fois supérieure à celle du phénanthrène (1,4 mg/l).

Le naphthalène est le plus volatil des HAPs. Il contribue fortement à l'odeur caractéristique des goudrons et peut être présent à des teneurs non négligeables dans l'air à proximité de sites pollués par du goudron de houille ou par de la créosote. Étant donné sa volatilité, le naphthalène est un polluant de l'air. La volatilité des HAPs ayant plus de 2 cycles est négligeable. Il faut remarquer que le phénanthrène est beaucoup moins volatil que le naphthalène.

b) LE PENTACHLOROPHENOL (PCP)

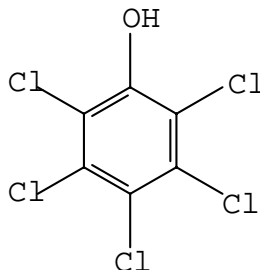
Le pentachlorophénol est un fongicide utilisé depuis les années 30 en agriculture et dans l'industrie pour le traitement du bois et des peintures. Son large spectre d'utilisation fait qu'il est responsable d'une importante pollution diffuse dans la plupart des compartiments de notre écosystème. Pour cette raison, le pentachlorophénol fait partie des listes de polluants prioritaires publiées par l'EPA aux Etats-Unis [15] et l'Organisation Mondiale de la Santé [16].

Le pentachlorophénol est une molécule toxique non seulement vis-à-vis des organismes inférieurs mais aussi vis-à-vis des organismes supérieurs et de l'homme [17]. Sa production représente un réel danger pour le monde vivant, notamment en raison des impuretés qui lui sont associées lors du processus de fabrication, les dioxines et furanes (< 1%) et phénols faiblement chlorés (< 3-10%). Actuellement, son usage est interdit en France.

Ses caractéristiques physico-chimiques en font une molécule modèle pour l'étude du comportement des molécules ionisables (acide faible) dans les sols.

Le PCP est un représentant de la famille des phénols et des chlorophénols [18] qui sont des molécules responsables de nombreux cas de pollutions.

Tableau 8 : Formule chimique

Formule brute :	Formule développée :
C ₆ Cl ₅ OH	

Le PCP est une molécule ionisable : acide faible. Son état moléculaire est lié au pH de la solution. Ainsi certaines des propriétés physico-chimiques de ce composé chlorophénolé varient en fonction de son état d'ionisation ce qui explique les variations des résultats des différents paramètres cités dans la littérature. Les principales caractéristiques du pentachlorophénol sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 9 : Caractéristiques physico-chimiques du pentachlorophénol

Poids moléculaire (g/mol)	266.3
Point de fusion (°C) sous Patm	191
Point d'ébullition (°C) sous Patm	309
Densité (T = 20°C) (g/cm ³)	1,78
Pression de vapeur (mm Hg) 20°C	1 ,7.10 ⁻⁵
Solubilité S dans l'eau pure (mg/l) :	
0°C	2
20°C	14
30°C	20
Constante de dissociation : pK _a (T = 20°C)	5.9 4.75
Coefficients de partage (T = 20°C)	
pK _{ow}	4.07-5.0
pK _{oc}	2.95 à 4.52
pH = 4	4.3
pH = 5	4.0
pH = 6	3.0
pH > 7	2.6

La solubilité du PCP dans l'eau dépend essentiellement du pH [19], ainsi la solubilité du PCP augmente avec le pH : Le PCP est plus soluble dans l'eau sous forme ionisée.

Il a été constaté par Fabre [19] que la solubilisation du PCP dans l'eau distillée est très lente : stabilisation au bout d'une semaine.

La présence de 5 atomes de chlore rend cette molécule très hydrophobe. Deux relations mathématiques empiriques distinctes [20] permettent de représenter l'évolution de la solubilité du PCP en fonction du pH :

- la première allant jusqu'à un pH correspondant au pK_a du PCP :

$$S = 3,386.10^{0.12pH}$$

- et la seconde lorsque le pH est au dessus du pK_a :

$$S = 0,25976.10^{0.3514pH}$$

Lorsque le pH de la solution est de 6,7, le PCP est ionisé à 99% car le pK_a est de l'ordre de 4,7 [21].

La force ionique de la solution influence l'état d'ionisation du PCP et donc sa solubilité [22].

La constante de dissociation du PCP dépend ainsi de la température. Les constantes physico-chimiques les plus utilisées sont notées dans le tableau de valeurs.

Nous synthétisons, à l'aide du tableau proposé dans la partie bibliographique, les principales caractéristiques des polluants organiques choisis (tableau 10).

c) TABLEAU SYNTHETIQUE DES CARACTERISTIQUES DES POLLUANTS ORGANIQUES SOLIDIFIES

Tableau 10 : Tableau Synthétique des caractéristiques des polluants organiques solidifiés

Nom	Formule moléculaire	Structure moléculaire				Volatilité	Solubilité	Réactivité chimique		Biodégradabilité
		Π	Aromatique	Polaire	Ionique			Hydrolyse	Oxydation	
Naphtalène	C ₁₀ H ₈	Pas isolés	2 systèmes conjugués	Non	Non	Grande	31,7 mg/l eau 20°C	Non	Non en conditions normales	Oui
Phénanthrène	C ₁₄ H ₁₀	Pas isolés	3 systèmes conjugués disposés en angle	Non	Non	Moyenne	1,3 mg/l eau 20°C	Non	Non en conditions normales	Oui
PCP	C ₆ Cl ₅ OH	Pas isolés	1 système conjugué avec les électrons P de Cl et O	Oui	Non	Faible	14 mg/l eau 20°C	Oui	Non en conditions normales	Non

2. MATERIAUX ETUDIES

Pour faciliter la meilleure connaissance des caractéristiques des matériaux, la mise au point des outils expérimentaux (tests) et l'appréhension des phénomènes majeurs, nous avons utilisé comme polluants des produits purs (98 – 99%).

Pour la mise au point des formulations des matériaux, les objectifs suivants ont été considérés :

- □ réalisation d'un matériau contenant une quantité de polluant suffisante pour le suivi expérimental de la lixiviation,
- □ fabrication d'un matériau avec de bonnes caractéristiques physico-chimiques,
- □ obtention d'un produit final homogène et ayant une bonne reproductibilité.

Les différents constituants des matériaux mis en œuvre sont:

- □ le liant : un ciment Portland artificiel: CPA-CEM I,
- □ le sable normalisé CEN EN 196-1,
- □ les polluants organiques : naphthalène, phénanthrène et pentachlorophénol, qui sont des produits purs de laboratoire,
- □ l'eau déminéralisée.

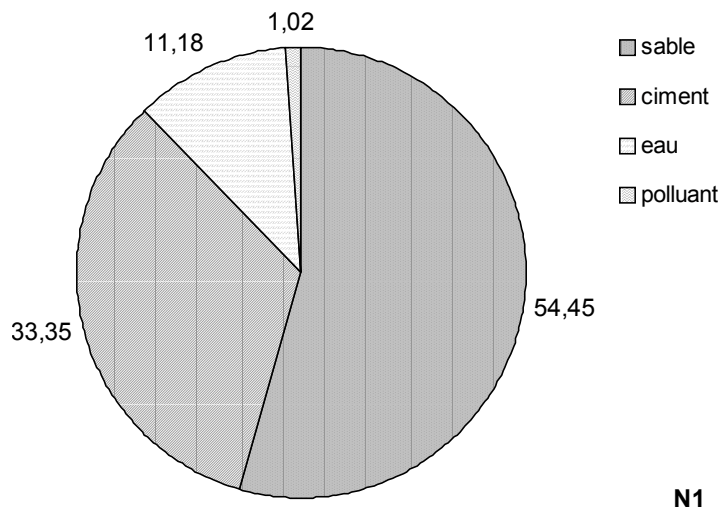
De nombreux essais préliminaires ont été faits afin de pouvoir sélectionner les formulations de nos quatre matrices. Au départ les formulations des quatre matériaux sont basées sur les formulations des matériaux réalisés dans notre laboratoire [23] et des modifications ont été apportées. Les premiers matériaux réalisés présentaient tous un ratio E/C compris entre 0,3 et 0,4. Rapidement pour le matériau contenant le pentachlorophénol, il a été observé que ce ratio E/C ne convenait pas. La teneur en eau a été augmentée pour des raisons de prise.

a) COMPOSITION DES MATERIAUX CONTENANT DU NAPHTALENE

Le naphthalène est le polluant organique qui a été suivi à deux niveaux de substitution dans les matériaux :

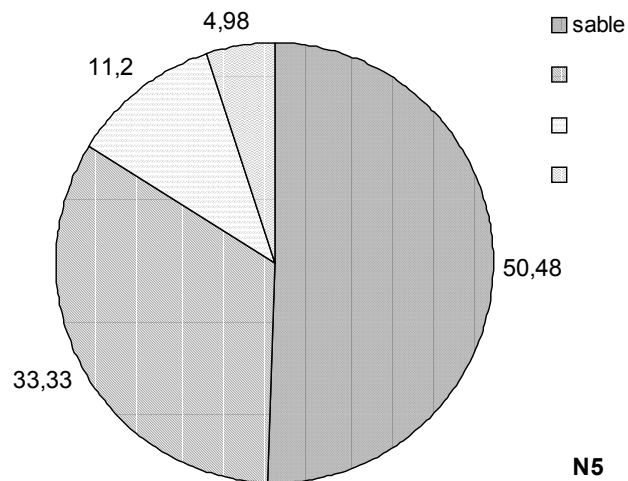
- 1%, noté N1,
- 5%, noté N5.

x **Matériau N1 contenant 1% de naphthalène**



**Pourcentage en poids
rapport E/C = 0.335
Figure 21**

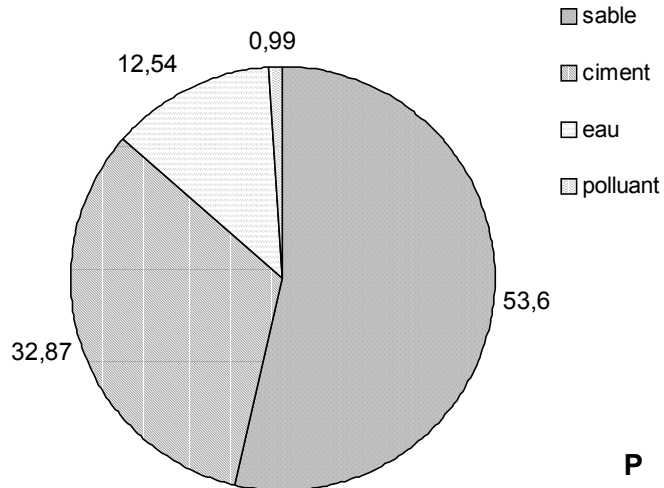
x **Matériau N5 contenant 5% de naphthalène**



**Pourcentage en poids
rapport E/C = 0.336
Figure 22**

b) COMPOSITION DU MATERIAU CONTENANT DU PHENANTHRENE

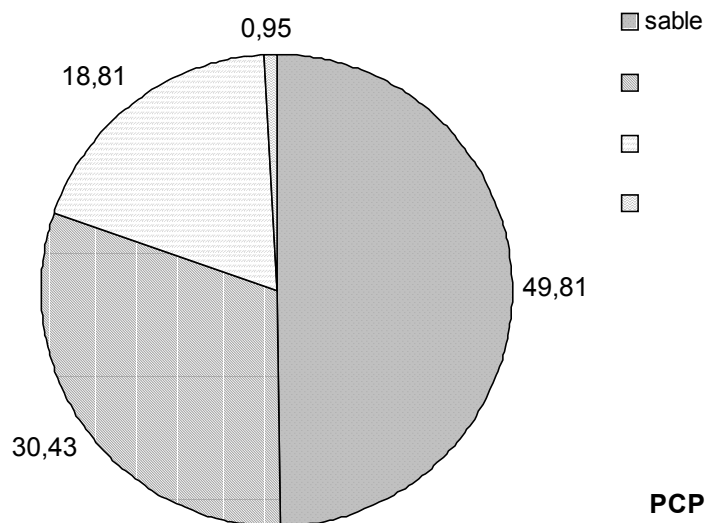
× **Matériau P contenant 1% de phénanthrène**



**Pourcentage en poids
rapport E/C = 0.381
Figure 23**

c) COMPOSITION DU MATERIAU CONTENANT DU PENTACHLOROPHENOL

× **Matériau PCP contenant 1% de pentachlorophénol**



**Pourcentage en poids
rapport E/C = 0.618
Figure 24**

3. REALISATION DES MATERIAUX

a) FABRICATION

Chaque formulation a été préparée par gâchée de 2,5 ou 5 kg dans un malaxeur.

Les produits ont été introduits dans l'ordre suivant:

Sable, Polluant organique, Ciment, Eau, selon le protocole suivant :

- malaxage du sable et du polluant (poudre) à vitesse moyenne afin d'obtenir un mélange homogène,
- ajout du ciment,
- malaxage pendant quelques minutes,
- ajout de l'eau,
- malaxage rapide pendant plusieurs minutes,
- arrêt pour racler le fond du malaxeur à l'aide d'une spatule,
- reprise du malaxage pendant plusieurs minutes,
- introduction rapide dans les moules.

b) CONDITIONNEMENT

Tous les matériaux ont été mis dans des moules en PP (polypropylène) de 7,5*9*17 cm³ ou 10*11*22 cm³ afin de constituer des blocs monolithiques après l'hydratation du liant.

Les moules ont été stockés à l'abri de la lumière, à température ambiante (23±3 °C) et à humidité constante (en atmosphère saturée en eau) pendant 28 jours.

c) PREPARATION DES EPROUVETTES MONOLITHIQUES (4*4*4 CM³)

Les cubes monolithiques sont obtenus par tronçonnage à sec des blocs. Les chutes (essentiellement la partie du matériau en contact avec les parois des moules) ne sont pas conservées (adsorption du polluant organique sur les parois du contenant).

4. TECHNIQUES D'ANALYSE UTILISEES POUR LES LIXIVIATS

Les composés organiques sont souvent très délicats à conserver à cause de leurs caractéristiques.

- Réactivité physico-chimique : oxydo-réduction, hydrolyse, complexation, ...
- Photo-sensibilité
- Biodégradation
- Transfert interphasique : adsorption/désorption, volatilisation, floculation, ...

Il faut noter que ces processus ont des cinétiques spécifiques, dépendant de la température. Il est donc préférable d'éviter le stockage prolongé et bien maîtriser les conditions de stockage.

a) SPECTROSCOPIE D'ÉMISSION ATOMIQUE A PLASMA INDUCTIF (ICP-AES)

Cette technique est utilisée pour l'analyse des éléments inorganiques (dans notre cas calcium, sodium et potassium). Cette technique est polyvalente et sensible. Tout élément est émissif par excitation lorsqu'il est porté à une température suffisamment élevée (≈ 8000 K). L'étude spectrale des échantillons repose sur la mesure du rayonnement émis. L'échantillon à analyser est nébulisé dans un plasma d'argon entretenu par induction électromagnétique. L'intensité du rayonnement émis selon la longueur d'onde correspondant à l'élément à doser, permet la détermination de la concentration dans l'échantillon. Les spectromètres actuels s'articulent autour de trois composantes :

- le dispositif chargé de porter l'échantillon à une température suffisante,
- l'optique, comportant un mono ou polychromateur, qui constitue le cœur de ces appareils,
- l'informatique nécessaire au pilotage de l'ensemble.

Les analyses par ICP-AES ont été réalisées dans les laboratoires de l'APAVE.

b) CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE HAUTE PERFORMANCE (CLHP)

L'analyse des 3 polluants (naphtalène, phénanthrène et pentachlorophénol) en solution est effectuée par chromatographie liquide haute performance (CLHP), phase inverse, en condition isocratique. L'appareillage est composé d'une monopompe LC-6A Shimadzu et d'un détecteur UV-Visible SPD-6A Shimadzu, équipé d'une lampe à deutérium. La cellule optique du détecteur a un volume de 8 μ l. L'injection de l'échantillon (utilisation d'une microsiringue) se fait par l'intermédiaire d'une vanne Rhéodyne mode 7010 possédant une boucle d'injection de 20 μ l. L'appareil est muni d'une précolonne du type Kromasil C18, de 3 cm de long. Les analyses sont faites dans les conditions suivantes :

- colonne Kromasil C18, de longueur 25 cm, 5 mm d'épaisseur de film et 100 Å de diamètre des particules,
- phase éluante constituée d'un mélange
 - acétonitrile/eau (80/20 % en volume) pour le naphtalène et le phénanthrène
 - méthanol/eau (70/30 % en volume) pour le pentachlorophénol
- débit d'élution : 1 ml/min-1
- détection à $\lambda = 209$ nm pour le naphtalène
 $\lambda = 250$ nm pour le phénanthrène
 $\lambda = 254$ nm pour le pentachlorophénol

***Remarque :** Avant l'analyse, les échantillons doivent être centrifugés (si nécessaire) pour ne pas obturer la colonne et le pH des lixiviats doit être ramené entre 6 et 8 pour ne pas détériorer la colonne. Les lixiviats ne peuvent pas être conservés plus de 24h avant analyse de la teneur en organique.*

c) CHROMATOGRAPHIE IONIQUE (DIONEX)

C'est une méthode appliquée de chromatographie en phase liquide où les concentrations de certains anions en solution sont mesurés après le passage de la solution dans une colonne. Les ions ou composés polaires présents dans l'échantillon sont entraînés par la phase mobile (éluant) constituée d'une solution de carbonate (Na_2CO_3) et d'hydrogencarbonate (NaHCO_3) de sodium. Ils sont séparés par l'effet de leurs interactions avec les sites ioniques de la phase stationnaire (résine échangeuse d'ions) de la colonne. A la sortie de la colonne, une cellule de conductivité électrique permet la détection des espèces ioniques à analyser. Le temps de rétention à l'intérieur de la colonne est spécifique à chaque espèce ionique. Les variations de conductivité de la solution sortant de la colonne (en fonction du temps de rétention) sont enregistrées en temps réel par un intégrateur qui fournit un chromatogramme formé de pics correspondant à l'ordre des anions fixés dans la cellule. La concentration de chaque espèce recherchée est ainsi déterminée, sachant qu'elle est proportionnelle à l'aire du pic correspondant.

Toutes les analyses concernant les anions (chlorures et sulfates) ont été réalisées au LTA.

B. DESCRIPTION DES PROCEDURES EXPERIMENTALES UTILISEES POUR L'ETUDE DU COMPORTEMENT A LA LIXIVIATION ("BOITE A OUTILS")

Remarques : Les tests décrits dans ce chapitre sont largement inspirés de la "boîte à outils" de la lixiviation élaborée pour les matériaux poreux monolithiques contenant des polluants inorganiques. L'analyse critique des résultats obtenus par leur application aux matériaux contenant des polluants organiques devra permettre l'amélioration des protocoles et la proposition de tests spécifiques et complémentaires.

1. TENEUR EN EAU DES MATERIAUX

La détermination du taux d'humidité ou teneur en eau du matériau permet le calcul de la masse sèche des différents échantillons. L'étape de séchage des éprouvettes soumises aux tests de lixiviation pouvant entraîner des transformations physico-chimiques (ex : volatilisation, oxydation, carbonatation) sera ainsi supprimée.

a) PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Le principe de ce test est de sécher à l'étuve (à une température donnée) un échantillon de masse connue de matériau humide (m_0) jusqu'à ce que la masse soit constante (m_f). L'échantillon est pesé régulièrement pendant plusieurs jours afin d'observer l'évolution de la masse. La teneur en eau est obtenue grâce à la relation suivante entre la masse humide (m_0) et la masse sèche (m_f) :

$$\text{taux d' humidité (\%)} = \frac{m_0 - m_f}{m_0} * 100$$

b) OBSERVATIONS

Étant donné la présence en composés organiques dans les matériaux et leur volatilité, il est probable qu'une partie des composés organiques se soit volatilisée. Le test a été réalisé en parallèle sur deux échantillons du même matériau dans une étuve à 55 et 105°C et dans un dessiccateur à température ambiante. Les résultats obtenus donnent des indications sur le choix de l'une ou l'autre des conditions (températures) pour la détermination du taux d'humidité du matériau.

c) EXPRESSION DES RESULTATS

Le résultat du test est le taux d'humidité obtenu dans certaines conditions opératoires. On peut également représenter graphiquement la dynamique du séchage.

2. TEST POUR L'ETUDE DE L'INFLUENCE DU PH SUR LA SOLUBILISATION DES ESPECES (TYPE CNA)

Le test est appliqué en vue de l'évaluation de la disponibilité des polluants en fonction du pH de la solution en contact avec le matériau broyé en conditions stationnaires.

a) PRINCIPE

Le principe de ce test pour les composés organiques est basé sur le principe de la norme WG6 CEN TC 292/N 148 en cours de finalisation. Le matériau broyé est mis en contact avec des solutions contenant des quantités d'acide ou de base données pour un ratio Liquide/Solide fixé, permettant d'atteindre à l'équilibre les pH de la gamme considérée ($3 < \text{pH} < 14$).

Remarque : le choix de l'acide doit prendre en compte les propriétés physico-chimiques des polluants organiques et notamment leur réactivité spécifique. Ainsi, dans certains cas, l'acide nitrique peut ne pas être indiqué.

b) TITRATION PRELIMINAIRE

Cette étape permet d'estimer les quantités d'acide (ou de base) à ajouter à l'eau déminéralisée pour obtenir le pH souhaité en fin de mise en contact. A une masse connue de matériau broyé (20 g de matériau sec), un volume d'eau déminéralisée est ajouté afin d'avoir un ratio initial L/S = 10 L/kg de matériau sec. Le test est réalisé sous agitation magnétique continue dans un récipient fermé. Des volumes d'acide déterminés sont ajoutés toutes les heures. La valeur du pH est notée avant chaque ajout. Lorsque le plus bas pH est atteint, la titration s'arrête. La courbe du pH en fonction de la quantité d'acide ajoutée peut-être tracée.

La titration préliminaire peut avoir le rôle de validation de la méthode et des conditions expérimentales choisies : l'apparition de réactions violentes, dégazement, etc., et doit déterminer l'arrêt immédiat de l'expérimentation et conduire à des modifications du protocole opératoire.

c) PROTOCOLE EXPERIMENTAL

La procédure consiste en un suivi des mises en contact en parallèle d'échantillons du matériau broyé étudié avec des solutions acides de concentrations différentes, à l'abri de l'air et à température ambiante (23 ± 3 °C).

Le matériau, non séché mais d'humidité connue, est broyé à une granulométrie inférieure à 1 mm.

Le ratio Liquide (en L)/Solide (en kg sec) = 10 L/kg.

Le pH naturel du matériau est obtenu en mettant un échantillon en contact avec de l'eau déminéralisée.

Pour les autres points, les solutions acides sont obtenues avec de l'acide nitrique (HNO_3) 4M.

L'ajout de la quantité d'acide au matériau se fait en une seule fois. Le pH est mesuré au bout de 7 jours, quand l'état stationnaire est atteint.

Le test se déroule sous agitation mécanique continue par retournements (10 retournements par minute) des flacons en verre avec des bouchons ayant un joint en Téflon.

A la fin du temps, les solutions sont séparées en 4 parties selon le mode opératoire défini (voir TLM).

d) EXPRESSION DES RESULTATS

Un fichier type de saisie des données expérimentales est utilisé. Le tableau des résultats permet le calcul du nombre d'équivalents H^+ ajouté pour 1 gramme de matériau sec afin d'atteindre la valeur finale du pH de la solution.

Sur la représentation graphique du pouvoir basique du matériau en fonction de la quantité d'acide ajoutée figurent :

- en abscisse : les quantités d'acide (en équivalent H^+) ajoutés pour 1 gramme de matériau sec. Le point 0 représente le cas de la solution naturelle : eau déminéralisée en contact avec le matériau (sans ajout d'acide)
- en ordonnée : les valeurs du pH

La pente de l'évolution du pH en fonction des quantités d'acide ajoutées caractérise le comportement acido-basique du matériau. Le pouvoir tampon est défini par une pente très faible, voir nulle de la dépendance pH/ajout de réactif.

La capacité de neutralisation acide (ou le pouvoir acide) du matériau peut être définie par la quantité d'acide nécessaire pour atteindre un niveau de pH donné en conditions stationnaires.

Les modifications importantes de la pente du pH signifient des transformations physico-chimiques quantitatives du matériau et la fin de consommation d'une espèce acido-basique (chaux dans le cas d'une chute intervenant à des valeurs de pH inférieure à 12, calcite pour des valeurs inférieures à 7).

e) ÉTUDE DE LA VARIATION DE LA SOLUBILISATION EN FONCTION DU PH

Deux types de graphiques de variation de la solubilisation pour chaque espèce suivie sont proposés :

① La représentation de la variation de la concentration (mg/l), échelle linéaire, en fonction du pH de la solution (en abscisse).

Sur ce graphique figure le pH naturel du matériau dans les conditions du test ainsi que les limites de détection et de quantification de l'espèce, données par la technique analytique utilisée.

② La représentation de la variation de la concentration (mg/l), échelle logarithmique, en fonction du pH de la solution.

Ce type de représentation graphique, utilisant les échelles linéaires, permet de mieux rendre compte de la stabilité du matériau à des agressions acides de faible intensité et de relativiser les niveaux de disponibilité (l'échelle log est très utile pour observer des tendances globales).

Ces deux modes de représentation présentent les spécificités suivantes :

- bonne vision de la tendance générale,
- lecture directe de la dépendance au pH donc comparaison possible avec la littérature,

- meilleure relativisation entre les valeurs faibles et fortes (échelle linéaire),
- visualisation des réponses aux agressions acides.

3. ESTIMATION DE LA COMPOSITION DE L'EAU DES PORES

La méthode de caractérisation de l'eau des pores, utilisée par les laboratoires de caractérisation des matériaux à base de liants hydrauliques de l'industrie des ciments, (mortier, bétons, etc.) fait appel, le plus souvent, à des extractions à très hautes pressions, dans des installations spéciales. Nous proposons par ce test l'estimation de la composition initiale du système poreux saturé en eau par l'extrapolation vers les faibles ratios liquide/solide équivalents à la porosité connectée accessible à l'eau.

a) PRINCIPE

Le test est réalisé par la mise en contact en parallèle de plusieurs échantillon de matériau broyé avec des volumes décroissants d'eau déminéralisée.

L'analyse des paramètres physico-chimiques des éluats permet de déterminer la tendance de leur variation en fonction de la diminution du ratio liquide/solide.

L'estimation préalable de la porosité ouverte à l'eau du matériau est réalisée à partir de la Capacité d'Absorption en Eau (CAE).

La CAE est déterminée par la différence entre la masse du matériau saturée en eau (déterminée par le TLM) et la masse sèche du matériau.

La CAE de chaque éprouvette se détermine par :

$$CAE (\%) = \frac{100}{ms} (m + p + fs - ms)$$

où ms = masse sèche de l'éprouvette

p = masse des précipités dans l'éluat

fs = masse des solubles dans l'éluat

m = masse de l'éprouvette saturée en eau

L'estimation de la porosité à l'eau, notée ξ , du matériau saturé se calcule de la façon suivante :

$$\xi (\%) = CAE (\%) \cdot \text{densité sèche du matériau (g/ml)}$$

b) PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Le matériau est broyé afin d'avoir une granulométrie inférieure à 1 mm, mais en évitant le séchage, surtout dans le cas des matériaux réactifs.

Le temps de contact avec l'atmosphère lors du broyage est réduit au maximum.

La caractérisation de l'eau des pores s'obtient suite à une série de lixiviations pratiquées avec des rapports décroissants Liquide/Solide (L/S).

Les échantillons de matériau broyé, allant jusqu'à 100 g, sont mis en contact avec des quantités différentes d'eau déminéralisée. Des ratios différents L/S sont obtenus. Dans cette étude, les ratios L/S proposés sont : 10, 8, 6, 4, 2 et 1.

Le temps de contact L/S est de 7 jours. Les récipients sont en verre (voir dans le TLM remarque sur l'influence du matériau), le bouchon possède un joint en Téflon.

Les flacons sont agités mécaniquement par retournement (10 retournements par minute). La température est celle l'ambiante ($23\pm 3^{\circ}\text{C}$).

De même que pour les TLM, les lixiviats sont séparés en 4 parties et ensuite analysés selon les mêmes procédures.

L'eau des pores est une solution très concentrée en espèces solubles notamment en alcalins. Les résultats du test sont les dépendances expérimentales des paramètres suivis en fonction du ratio L/S et les résultats d'extrapolation pour le volume poreux.

4. TEST DE LIXIVIATION SUR MONOLITHE (TLM)

L'objectif du test est l'étude du relargage des polluants contenus dans un monolithe poreux avec renouvellement périodique de la solution en contact avec le matériau.

Selon les conditions mises en œuvre, ce test peut permettre également la simulation du comportement en scénario du matériau.

a) PRINCIPE

Le processus du relargage des solutés dépend des propriétés physico-chimiques des espèces, de celles de la matrice poreuse et des conditions expérimentales du test.

Un bloc de monolithe de dimensions connues est mis en contact avec une solution de lixiviation de volume fixe. Le lixiviant est renouvelé à des durées de contact fixées pour pouvoir déterminer l'intensité et la dynamique de relargage de certains éléments par l'analyse des éluats (= lixiviats) obtenus.

Le TLM est un test important pour la caractérisation du comportement à la lixiviation des matériaux monolithiques au cours du temps. L'interprétation des résultats nécessite la mise en place d'un modèle de transfert de matière. L'identification des principaux mécanismes de transfert en solution et leur interprétation permettront la prévision du comportement à la lixiviation à un horizon de temps désiré.

b) PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Les cubes monolithiques à lixivier sont obtenus par tronçonnage à sec du matériau en l'état (non séché), dépoussiérés et caractérisés du point de vue de leurs dimensions et de leur poids. Ils sont de taille $4.4.4\text{ cm}^3$.

Un cube monolithique est mis en contact avec de l'eau déminéralisée (un lixiviant spécifique du scénario peut-être choisi) de façon à avoir un ratio $L/S = 10\text{ cm}(\text{cm}^3/\text{cm}^2)$. Pour chaque matériau, le test a été réalisé sur les 2 cubes en parallèle. Les cubes sont placés chacun dans des flacons en verre avec des bouchons ayant des joints en Téflon, sur des baguettes en verre pour permettre au lixiviant de circuler librement. Le transfert de matière peut ainsi s'effectuer par toutes les faces du cube.

***Remarque** : la nature du matériau du récipient peut influencer sur les résultats du test. Ainsi, si un flacon en plastique peut favoriser l'adsorption des polluants organiques sur les parois, un flacon en verre peut interagir avec l'éluat alcalin et ceci en fonction des conditions expérimentales (l'alcalinité de l'éluat, la composition du verre, etc.). Par conséquent, des précautions expérimentales doivent être prises en accord avec les objectifs suivis.*

Les flacons sont fermés avec soin afin d'éviter l'évaporation des solutions, la volatilisation des composés organiques et l'entrée d'air (qui entraîne différents processus physico-chimiques sur la lixiviation comme, par exemple, la carbonatation).

La température n'est pas contrôlée : elle est celle ambiante (23 ± 3 °C).

Le test est réalisé à l'abri de la lumière.

Le rythme des changements des solutions est imposé par les temps de contact éprouvette/solution (par exemple : 3 heures, 5 heures, 16 heures, 1 jour, 2 jours, 3 jours, 4 jours, 7 jours, 14 jours, 21 jours, 28 jours...). Ce processus de lixiviation n'est pas réalisé sous agitation continue. Cependant avant chaque récupération du lixiviant, les solutions sont homogénéisées.

Un nombre connu de solution de lixiviation à caractériser par les paramètres physico-chimique (pH et conductivité) et leur composition est ainsi obtenu.

La succession des étapes de lixiviation ne peut être interrompue.

A chaque renouvellement de la solution de lixiviation, le temps de contact des cubes avec l'air est réduit au minimum et les opérations à prévoir sont les suivantes :

- Si on suit la CAE en même temps, l'éprouvette est soigneusement sortie du récipient, égoutté sur toutes ses faces sur un papier filtre, pesée et réintroduite dans le récipient de lixiviation.

***Remarque** : En fonction du contenu et des caractéristiques des polluants organiques suivis, cette étape pourrait introduire des erreurs expérimentales importantes et devrait être limitée.*

- La solution de lixiviation, après agitation est récupérée.
- Le nouveau volume de lixiviant est ajouté, le récipient est refermé et la nouvelle séquence de lixiviation commence.

Les lixiviats sont séparés en 4 parties :

- **Partie 1** pour l'analyse des composés organiques : la solution est centrifugée puis amenée à la zone de pH 6-8 par acidification à l'acide nitrique (0.1 N) si nécessaire. L'analyse est faite à l'HPLC Shimadzu immédiatement.
- **Partie 2** pour l'analyse des espèces inorganiques (Calcium, Sodium et Potassium) : la solution est filtrée à $0,45 \mu\text{m}$ puis acidifiée (HNO_3 70%) jusqu'à pH = 2 avant analyse à l'ICP-AES.
- **Partie 3** pour l'analyse des anions par chromatographie ionique (Chlorures et Sulfates) : la solution est filtrée à $0,45 \mu\text{m}$.
- **Partie 4** pour la mesure du pH et de la conductivité.

Les solutions de lixiviation sont gardées à l'abri de l'air, de la lumière et au froid, pour éviter la bio-évolution.

c) EXPRESSION DES RESULTATS

Un fichier EXCEL proposé pour la saisie des données expérimentales et la présentation graphique des résultats de lixiviation a été élaboré.

La feuille de saisie contient toutes les informations expérimentales nécessaires à la caractérisation physique des éprouvettes, du lixiviant et des conditions expérimentales de déroulement du test. Elle contient également les résultats des mesures des paramètres physico-chimiques (pH et conductivité) et les résultats des dosages analytiques des espèces organiques, des cations et des anions dans les éluats.

Une feuille de présentation graphique des résultats concerne la dynamique des paramètres physico-chimiques : pH et conductivité à chaque séquence de lixiviation.

Les feuilles suivantes concernent chaque élément à part. Le tableau permet le suivi à chaque séquence de lixiviation et en cumulé des masses relarguées, exprimées en densité de surface (mg/m^2) et par rapport à la masse sèche de l'éprouvette (mg/kg) ainsi que le flux moyen de chaque période de lixiviation ($\text{mg}/\text{m}^2.\text{s}$).

Quatre représentations graphiques sont proposées :

- 1) L'évolution de la concentration (mg/l) en fin de chaque séquence de lixiviation (représentation linéaire).
- 2) La représentation de la masse surfacique cumulée (mg/m^2) en fonction du temps de lixiviation.
- 3) La représentation de la masse cumulée (mg/kg) lors de lixiviations successives permettant de relativiser le relargage par rapport au contenu total ou à la fraction maximale mobilisable.
- 4) La représentation logarithmique du flux moyen relargué en fonction de la période quadratique (T_i) de lixiviation.

5. TEST POUR L'ETUDE DE L'INFLUENCE DU CO-SOLVANT SUR LA SOLUBILISATION DES POLLUANTS (TICS)

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

a) PRINCIPE DU TEST

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

La granulométrie, le ratio liquide/solide et le temps de contact sont choisis pour atteindre l'état stationnaire. Les conditions d'agitation et thermiques dans lesquelles le test est réalisé sont également connues et gardées constantes.

Le choix du co-solvant est également très important. Nous avons proposé celui du méthanol, car, en effet, le méthanol, solvant très utilisé, a une très grande miscibilité avec l'eau. On

réduit ainsi la possibilité d'obtenir des systèmes liquides multiphasiques, qui, dans un premier temps, est plutôt un avantage expérimental.

Nous avons choisi de ne pas imposer ou contrôler le pH lors du test.

Les résultats du test sont les pH des solutions et les concentrations stationnaires des espèces organiques suivies (mg/l) exprimées en fonction du contenu (% volumique) de méthanol.

b) PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Le broyage du matériau est mené dans des conditions à limiter au maximum le contact air/matériau pour limiter ainsi les processus physico-chimiques qui peuvent l'accompagner (oxydo-réduction, volatilisation, carbonatation, etc...). Il est préférable d'éviter le séchage, notamment celui par apport thermique important.

Nous pensons qu'une granulométrie inférieure à 1mm est suffisante pour obtenir des conditions stationnaires en phase liquide au bout de 7 jours de contact solide/liquide.

La procédure consiste en un suivi des mises en contact en parallèle d'échantillons du matériau broyé avec des solutions de méthanol de concentrations différentes et inférieures à 10% volumiques.

Les solutions mises en contact avec le matériau broyé sont obtenues à partir de l'eau déminéralisée et du méthanol, par exemple, par dosage volumique.

Il est souhaitable que le volume de méthanol soit situé entre 0% (le comportement à l'eau déminéralisée est étudié lors du test CNA) et 10% (au delà, on considère qu'il n'intervient plus comme co-solvant mais comme solvant).

Le temps de contact est de 7 jours.

L'humidité du matériau étant connue, le ratio liquide/solide sec (mg/l) est de 10.

La température ambiante est suivie car des variations significatives sont à éviter.

Les flacons sont en verre. L'agitation, continue, se réalise par retournement (10 retournements par minute) pendant toute la durée du test.

À la fin du test, les solutions obtenues sont analysées chimiquement après détermination du pH. Plusieurs options sont alors possibles :

- Si des variations jugées significatives sont observées entre les pH des différentes solutions, des dosages complets peuvent être demandés. Alors on sépare les solutions en trois parties et on suit le protocole déjà présenté pour l'analyse des polluants organiques, des cations et respectivement des anions (test TLM).
- Si les variations de pH entre les différents éluats sont peu significatives, on peut alors considérer que le contenu en méthanol a pu avoir une faible influence sur la solubilisation des espèces minérales et seul le dosage des polluants organiques sera réalisé.

c) EXPRESSION DES RESULTATS

L'application de la procédure permet le suivi de l'influence de la concentration en co-solvant (dans le cas présenté, il s'agit de méthanol) sur :

- le pH des éluats,
- la concentration du polluant organique suivi,

- et éventuellement, la concentration des espèces minérales majeures contenues et suivies en lixiviation.

Deux types de présentation des données sont rendus :

- les tableaux des résultats expérimentaux,
- les représentations graphiques. Sur la représentation graphique des résultats du test figurent :
 - en abscisse : les volumes de méthanol contenus dans 100 ml d'éluat (ou composition volumique % y compris le point sans co-solvant, 0%). L'échelle proposée est linéaire.
 - en ordonnée : les valeurs des paramètres suivis dans les éluats : pH, concentrations. En fonction du comportement observé, l'ordonnée peut être en échelle logarithmique ou linéaire.

Peuvent également figurer en ordonnée le contenu total de l'espèce (par exemple en mg/l) tenant compte du rapport L/S = 10 choisi pour le test, ainsi que la limite de détection ou de quantification de l'espèce.

Cette représentation permet de rendre compte de l'influence du co-solvant sur la solubilisation du polluant organique et, éventuellement, d'identifier les tendances générales de comportement.

6. TEST DE BIODEGRADATION SUR MONOLITHE

Les matériaux utilisés ou stockés sont soumis à des agressions biologiques. Les micro-organismes responsables de ces phénomènes peuvent provenir de l'environnement direct du matériau ou du matériau lui-même. Les agressions du à la biodétérioration sont susceptibles de modifier les qualités des matériaux. Des méthodes d'investigation ont été mises au point pour évaluer la résistance des matériaux aux agents biologiques.

Il existe deux catégories de tests d'évaluation de la biodétérioration :

- les tests sur milieu de culture solide,
- les tests de simulation en environnement contrôlé.

a) TESTS SUR MILIEU DE CULTURE SOLIDE

Ils sont très simples à mettre en œuvre. Le matériau est mis en contact avec une microflore dans un environnement artificiel. En général ces tests sont réalisés sur un milieu solide gélosé. L'altération va dépendre de la nature de l'inoculum, des conditions d'incubation et de la composition du milieu de culture.

× Nature de l'inoculum

Il y a le choix parmi trois cas de figure :

- souche pure,
- mélange de souches pures,
- microflore complexe.

× **Les conditions d'incubation**

Elles dépendent du type d'inoculum utilisé. Elles sont choisies pour favoriser la croissance des micro-organismes et optimiser la biodétérioration.

Plusieurs critères sont distingués :

- durée de l'incubation : 21 jours dans la plupart des cas,
- température : 25-30°C,
- lumière (si micro-organismes phototrophes) ou obscurité (si micro-organismes chimiotrophes),
- pH du milieu : 6,5-7,
- culture sur milieu solide ou liquide.

***Remarque :** dans la plupart des cas, les échantillons sont testés sous forme de blocs de 5 cm de côté environ ou de cylindre de 5 cm de diamètre. Les dimensions des échantillons dépendent des déterminations que l'on veut effectuer après l'action des micro-organismes.*

× **Composition des milieux de culture**

La biodétérioration des matériaux dépend des nutriments dont vont disposer les micro-organismes pour assurer leur croissance.

- Sels minéraux : ils peuvent influencer la migration des éléments du matériaux dans le milieu.
- Source de carbone : dans la plupart des tests, aucun substrat carboné n'est ajouté au milieu.

× **Conclusion**

Ces tests simples présentent deux défauts :

- ① Les tests normalisés ont tous été conçus afin d'évaluer l'effet des micro-organismes sur les matériaux plastiques. Ils apparaissent mal adaptés pour évaluer les déchets solidifiés.

Par conséquent, il faut d'une part choisir un inoculum adapté à ce type de matériau, et d'autre part faire des essais en présence d'une source de carbone organique.

- ② En outre ces tests simulent mal les véritables conditions d'exposition des matériaux dans l'environnement.

b) PARAMETRES D'ÉVALUATION DE LA BIODEGRADATION

Pour tous les types de tests mis en œuvre, la biodégradation des déchets solidifiés a été évalué par le suivi de plusieurs paramètres choisis en fonction du matériel dont disposait le laboratoire.

- Analyse visuelle de la croissance des micro-organismes sur les échantillons.
- Perte de masse.

- Relargage des polluants.
- Analyse du COT.
- Dosage des métaux.

c) OBJECTIF DES TESTS SUR MILIEU DE CULTURE SOLIDE

Ces tests ont pour but de mettre en évidence la capacité des déchets solidifiés à supporter la croissance des micro-organismes de la microflore du sol (comestibilité) ou au contraire à l'inhiber (activité fongistatique).

× Principe

Les deux déchets solidifiés sélectionnés pour l'étude sont exposés aux micro-organismes de la microflore du sol pendant des durées déterminées et dans des conditions de température et d'humidité fixées. Les déchets et les milieux de culture sont ensuite examinés visuellement pour évaluer l'intensité de la croissance des micro-organismes.

Pour ces deux tests, l'inoculum utilisé est un extrait de sol contenant une microflore complexe.

× Préparation des échantillons de déchets

Les déchets solidifiés sont testés sous deux formes :

- matériau finement broyé, soit incorporé dans le milieu gélosé en surfusion, soit déposé sur la gélose solidifiée,
- échantillon sous forme de parallépipède de 3 cm de côté et environ 0,3 cm d'épaisseur. L'échantillon est posé sur la gélose, après solidification de celle-ci.

***Remarque :** Les échantillons sont tous stérilisés à l'autoclave à 105°C pendant 20 minutes.*

× Milieux de culture

Les milieux de culture sont sélectionnés suivants les objectifs visés.

× Ensemencement des milieux

Chaque boîte de Petri est inoculée après la solidification du milieu gélosé et dépôt de l'échantillon. D'autre part la viabilité et le dénombrement des micro-organismes se développant sur les milieux sans déchets sont suivis parallèlement aux essais. Chaque essai est mené en triple exemplaire. L'incubation est faite à 30°C et dans l'obscurité. L'incubation dure 21 jours.

C. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans le tableau suivant, nous détaillons, matériau par matériau, le contenu de l'ensemble du programme expérimental.

Tableau 11 : Planning expérimental réalisé dans la phase actuelle du contrat

Tests	N1	N5	P	PCP
Contenu total	×	×	×	×
Humidité	×	×	×	×
Influence du pH sur la solubilisation	×	×	×	×
Eau des Pores			×	×
Lixiviation sur monolithe	×	×	×	×
Influence du co-solvant sur la solubilisation			×	

Dans cette partie du rapport nous présentons les principaux résultats expérimentaux.

Nous présentons successivement, matériau par matériau, les principaux résultats obtenus par l'application des outils de caractérisation retenus.

Enfin, des comparaisons sont réalisées entre le comportement des mêmes espèces pour les différents matériaux étudiés de la façon suivante :

- la caractérisation des quatre matériaux, selon leur humidité et contenu total,
- l'étude du comportement à la lixiviation des matériaux en fonction du polluant organique contenu.

1. TENEUR EN EAU DES MATERIAUX

La teneur en eau a été déterminée à température ambiante ($23 \pm 3^\circ\text{C}$) en dessiccateur et en étuve atmosphérique, à 55 et 105°C pour les matériaux contenant du naphthalène (1 et 5%) et du phénanthrène. Pour le matériau contenant du pentachlorophénol (PCP), elle n'a été réalisée qu'à température ambiante ($23 \pm 3^\circ\text{C}$) en dessiccateur et en étuve à 105°C. Les résultats obtenus permettent une comparaison des méthodes de détermination de la teneur en eau utilisées. Les blocs démoulés des matériaux N1 et N5 ont été coupés en trois parties : partie du bas, du milieu et du haut, afin d'observer l'homogénéité du matériau pour la teneur en eau.

× **Matériau contenant 1% de naphtalène**

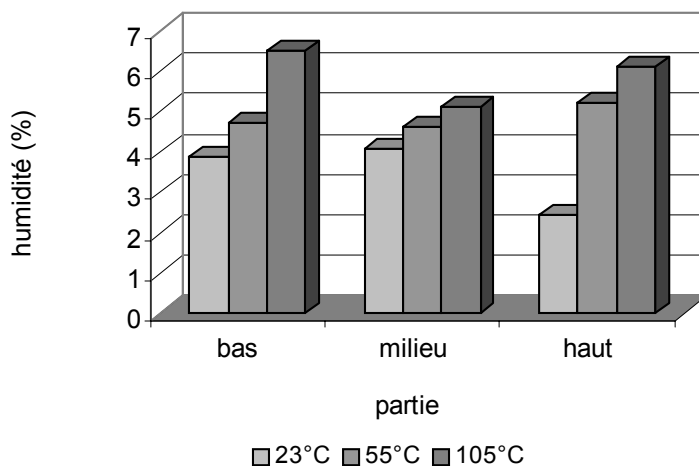


Figure 25 : teneur en eau pour la matrice N1

La "teneur en eau" varie relativement peu entre 55° et 105°C et est supérieure à celle obtenue à température ambiante. Quant aux différents échantillons étudiés, les différences des résultats en fonction de la position de l'échantillon dans le matériau sont faibles (matériaux homogènes).

× **Matériau contenant 5% de naphtalène**

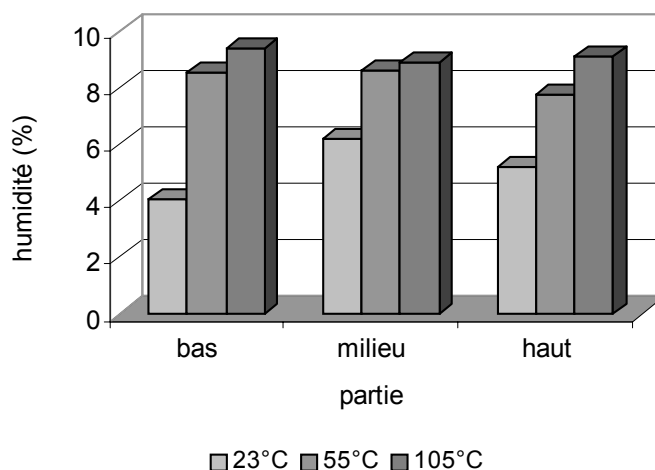


Figure 26 : teneur en eau pour la matrice N5

Pour la matrice N5, la valeur déterminée pour la teneur en eau varie peu entre 55° et 105°C et est supérieure de celle à température ambiante (d'environ 2 fois). Ceci est constaté quelque soit la partie du matériau étudié.

x **Matériau contenant 1% de phénanthrène**

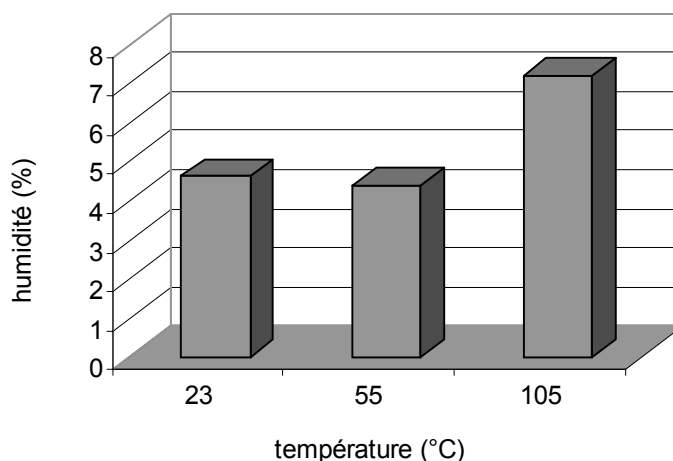


Figure 27 : teneur en eau pour la matrice P

Pour la matrice P, la teneur en eau est équivalente à température ambiante et à 55°C mais est plus élevée à 105°C. Il est fort probable qu'à 105°C des hydrates soient décomposés mais aussi que du phénanthrène se soit volatilisé.

x **Matériau contenant 1% de pentachlorophénol**

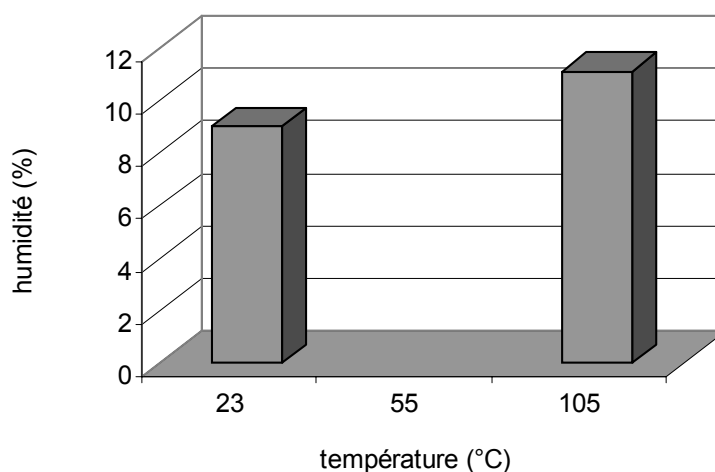


Figure 28 : teneur en eau pour la matrice PCP

La teneur en eau à 105°C est supérieure à celle obtenue à température ambiante.

La différence entre les résultats obtenus par les différentes méthodes de détermination de la teneur en eau est importante. Celle-ci peut être partiellement expliquée par l'intensité différente du séchage en fonction des conditions thermiques :

- par l'évaporation partielle (volatilisation) du polluant (notamment pour le naphthalène), d'importance différente suivant les conditions de l'expérience et le contenu en polluant volatilisable.

- De même à haute température, certains hydrates du ciment sont détruits, libérant ainsi de l'eau liée, non prise en compte pour la détermination normale du taux d'humidité et les composés organiques peuvent être volatilisés.
- Le phénomène de carbonatation en atmosphère non contrôlée résulte de la réaction de l'hydroxyde de calcium avec le dioxyde de carbone suivant la réaction : $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, augmentant ainsi la masse de l'échantillon étudié.

Ces processus concurrents ont lieu simultanément avec des intensités et des cinétiques différentes.

D'après les résultats obtenus, il apparaît que la "teneur en eau" déterminée à 105°C est toujours supérieure à celles à température ambiante et à 55°C. Ceci est dû aussi à l'augmentation du phénomène de volatilisation des composés organiques.

Vu la complexité des phénomènes et notamment les problèmes de volatilisation, nous avons retenu pour nos matériaux la teneur en eau obtenue dans le dessiccateur, à température ambiante.

En conclusion, les teneurs en eau retenues et utilisées pour la suite du programme sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 12 : Teneur en eau des matériaux

Matériaux	Humidité, %
N1	4
N5	5
P	5
PCP	9

2. DETERMINATION DU CONTENU TOTAL

Le contenu total en composés inorganiques (calcium, sodium et potassium) a été déterminé selon la norme française NFX 31-151, en choisissant la mise en solution par attaque aux acides chlorhydrique et nitrique (méthode dite à l'eau régale).

Les contenus dans les matériaux secs obtenus après analyses à l'ICP (composés inorganiques) et à l'HPLC (pour les composés organiques) sont les donnés ci-après :

Tableau 13 : Contenus totaux en espèces organiques et inorganiques pour les matériaux étudiés

	Calcium (g/kg)	Sodium (mg/kg)	Potassium (mg/kg)	naphtalène, phénanthrène ou pentachlorophénol (mg/kg)
N1	177	708	673	11423
N5	176	690	743	36548
P	164	689	658	8206
PCP				1260

Pour les matrices N1, N5 et P, les contenus totaux en calcium, sodium et potassium sont très proches.

La matrice N5 présente un contenu total en naphtalène inférieur à la quantité introduite (50 g/kg). Ce résultat pourrait se justifier par une volatilisation relativement plus importante du naphtalène, lors de la fabrication du matériau.

La matrice P a une quantité en phénanthrène inférieure à celle introduite (10 g/kg).

Pour la matrice PCP, la quantité dosée de pentachlorophénol est 8 fois inférieure à la quantité introduite (10 g/kg). La différence est difficilement explicable (transformation physico-chimique, volatilisation, erreurs analytiques...).

3. ESTIMATION DE LA PERTE DE MASSE PAR VOLATILISATION

Le but de cette expérimentation est suivre la perte de masse par volatilisation la volatilité des polluants purs (perte de masse) en fonction du temps, dans des conditions normales d'exposition : température et pression ambiantes, renouvellement faible et continu de l'air.

Le produit étudié, déposé dans une coupelle en verre, est placé sous la hotte, à température ambiante (23 ± 3 °C). Toutes les 24 heures, l'échantillon est pesé.

Les résultats sont exprimés en pourcentage de masse encore présente dans la coupelle, en fonction du temps de contact avec l'air.

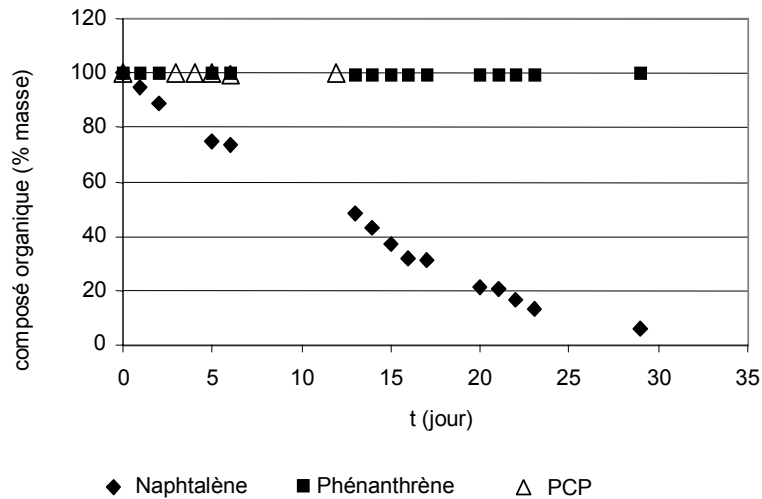


Figure 29: Volatilisation du naphtalène, phénanthrène et pentachlorophénol en fonction du temps

D'après la figure 29, le naphtalène est très volatil. La moitié du naphtalène est volatilisé au bout de 13 jours. Le phénanthrène et le pentachlorophénol ont des volatilités beaucoup plus faibles.

Les résultats confirment que des précautions expérimentales particulières doivent être prises lors des tests pratiqués sur les matériaux contenant du naphtalène pour limiter l'effet de la volatilisation.

4. MATERIAUX CONTENANT LE NAPHTALENE (N1 ET N5)

Pour les matériaux N1 et N5, le test de solubilisation en fonction du pH et le test de lixiviation sur monolithe ont été réalisés. Les résultats de ces tests sont présentés ci-après.

a) ETUDE DE L'INFLUENCE DU PH SUR LA SOLUBILISATION (TEST CNA)

La sensibilité du matériau à une agression acide peut être caractérisée par sa capacité de neutralisation acide. La solubilisation du polluant contenu dans la matrice peut également dépendre du pH. Le test utilisé pour ce double objectif est le test de Capacité de Neutralisation Acide (CNA).

L'influence de la teneur en naphtalène dans la matrice a été étudiée, d'une part, sur la capacité de la matrice à neutraliser l'acide, d'autre part, sur le relargage des espèces inorganiques et sur la solubilisation du polluant. Les notations utilisées dans la représentation graphique des résultats, sont les suivantes :

SN1 : test effectué sur la matrice N1

SN5 : test effectué sur la matrice N5

× **Evolution du pH en fonction de la quantité d'acide ajoutée**

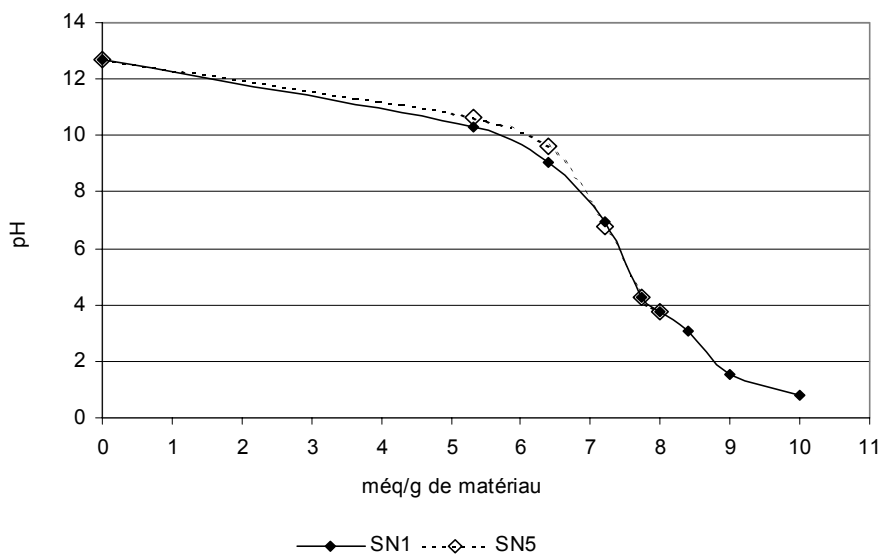


Figure 30 : Courbes de capacité de neutralisation acide pour les matériaux N1 et N5

Les deux matrices présentent des réponses similaires à l'ajout d'acide (figure 30), ce qui permet de conclure que la teneur en polluant (1% ou 5% naphthalène) n'influence pas beaucoup la capacité du matériau à neutraliser l'acide. Cependant il est observé une faible différence entre les réponses des deux matériaux dans la région de pH 12-8 qui pourrait être expliqués par des modifications dans les processus d'hydratation des deux matériaux en fonction de la quantité de polluant organique.

× **Solubilisation des cations (calcium, sodium et potassium)**

Les figures 31, 32 et 33 présentent la solubilisation du calcium, sodium et potassium en fonction du pH et de la teneur en naphthalène dans la matrice.

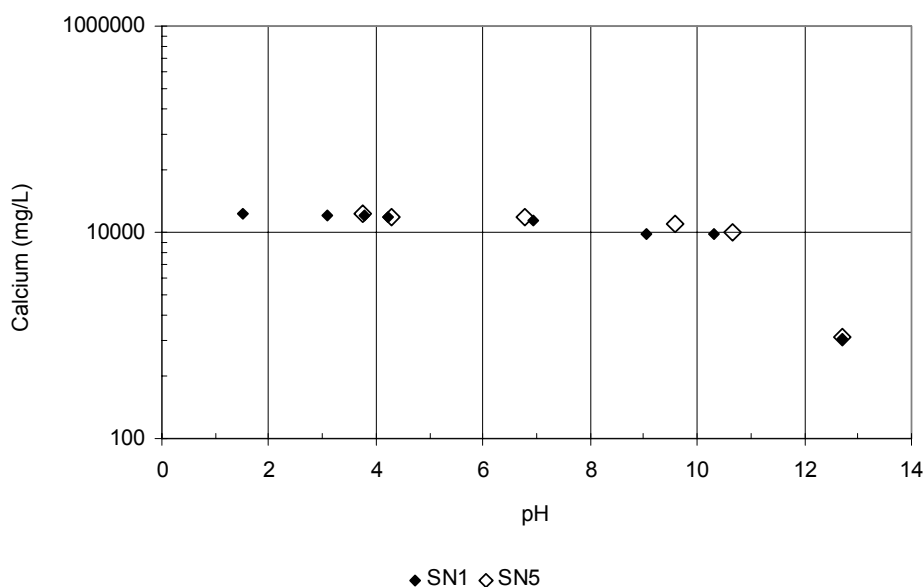


Figure 31 : Solubilisation du calcium en fonction du pH

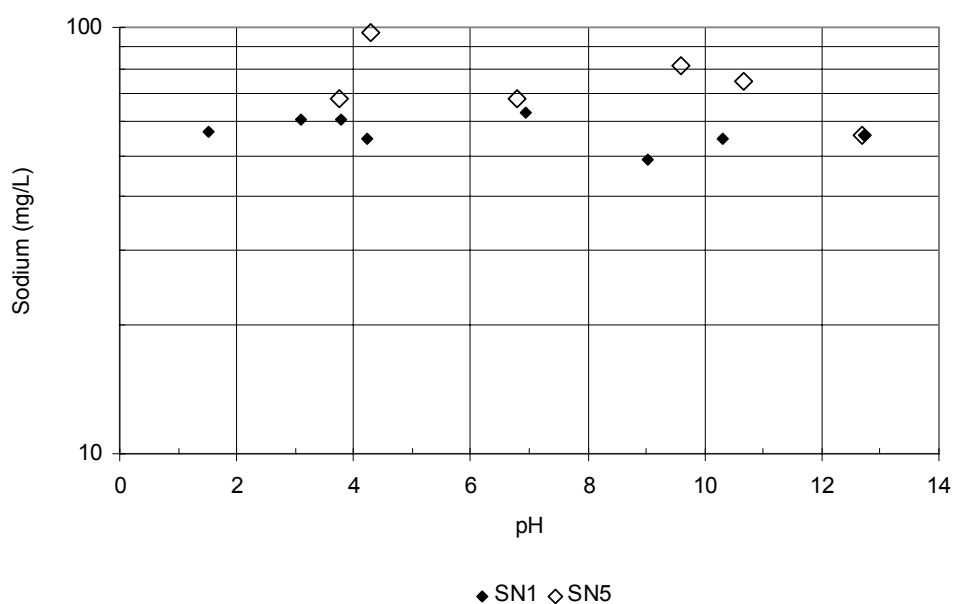


Figure 32 : Solubilisation du sodium en fonction du pH

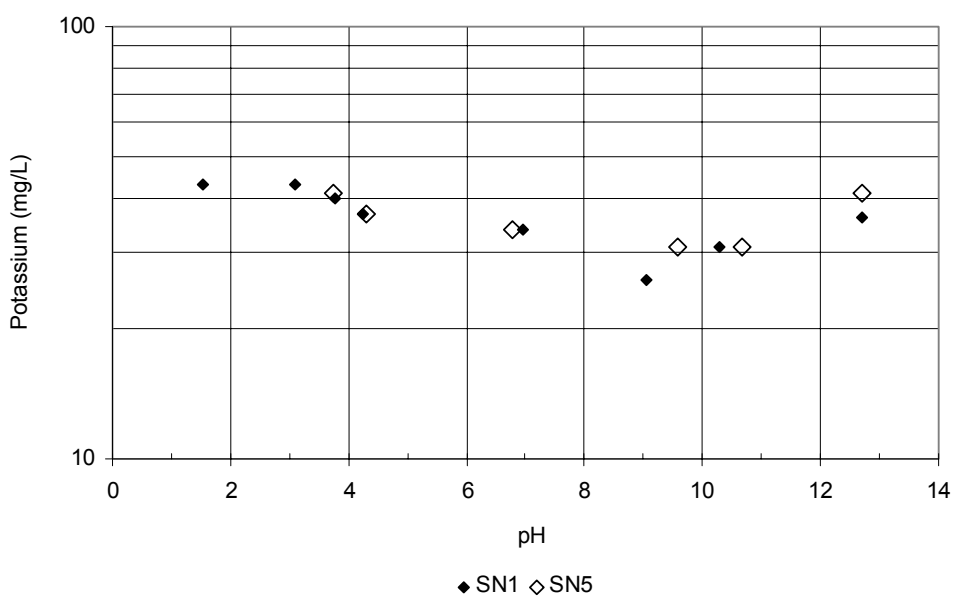


Figure 33 : Solubilisation du potassium en fonction du pH

× **Influence du contenu en naphthalène**

Pour les trois cations analysés, la teneur en naphthalène de la matrice poreuse n'a pas d'influence importante sur leur solubilisation (figure 31 - 32). On observe que le niveau de solubilisation du Na est légèrement supérieur pour N5.

× Influence du pH

La solubilisation du calcium (figure 31) augmente quand le pH diminue très rapidement de pH 12,6 à pH 10 puis elle se stabilise à 15 g/L (soit 90% du contenu total en calcium) pour les pH acides.

La solubilisation du sodium (figure 32), espèce très soluble, ne dépend pas du pH. La quantité relarguée au cours de ce test est en moyenne de 650 mg/kg, ce qui correspond à 95% du contenu total en sodium.

La solubilisation du potassium (figure 33) ne semble pas dépendre du pH. La quantité relarguée au cours de ce test est en moyenne de 360 mg/kg. Cela représente 50% du contenu total en potassium des matrices N1 et N5.

En conclusion, les espèces inorganiques suivies montrent des comportements "classiques", non influencés par la teneur du polluant organique.

× Solubilisation du naphthalène en fonction du pH

L'approche pragmatique de la solubilisation du naphthalène (considéré stable par rapport à l'acide nitrique) en fonction du pH a été faite selon le même protocole opératoire, qui intègre des paramètres largement définis :

- température non rigoureusement constante,
- test effectué en présence de CO₂ atmosphérique,
- présence d'une répartition granulométrique (jusqu'à 1 mm) etc...

La figure 34 compare la solubilisation du naphthalène en fonction du pH pour les deux teneurs en polluants dans le matériau (naphthalène 1 et 5%).

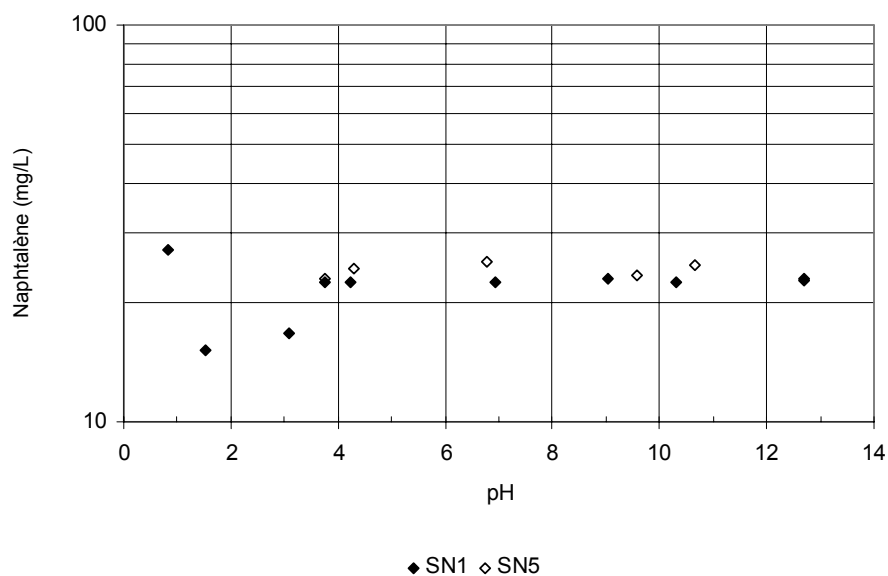


Figure 34 : Solubilisation du naphthalène en fonction du pH

La solubilisation du naphthalène ne dépend pratiquement pas du pH. De même la teneur en naphthalène dans la matrice n'influence pratiquement pas sa solubilisation par le matériau. Même si sur la figure 34, la solubilité du naphthalène est légèrement supérieure pour la matrice N5, la différence reste inférieure à 10%, correspondant aux erreurs liées à l'analyse [25].

La concentration du naphthalène est de l'ordre de 25 mg/l (31,7 mg/l dans l'eau pure à 20°C). la majeure partie du naphthalène contenu dans les matériaux reste non solubilisé.

Il semble donc que les conditions du test assurent la "saturation" de la solution en naphthalène. Le niveau de solubilisation est proche de la solubilité dans l'eau pure, malgré la force ionique importante, surtout à pH faibles.

× Solubilisation des anions (chlorures et sulfates)

Dans la figure 35 et la figure 36, nous présentons les résultats du suivi des concentrations des anions dans les solutions du test ANC appliqué aux matériaux N1 et N5.

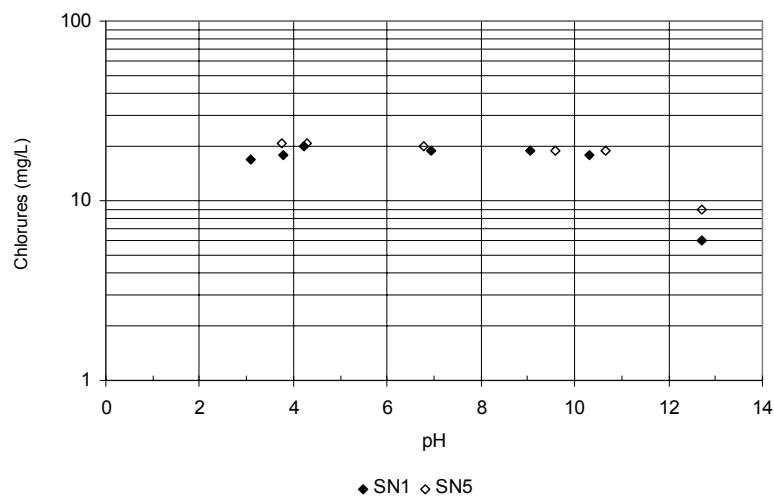


Figure 35 : Solubilisation des chlorures en fonction du pH

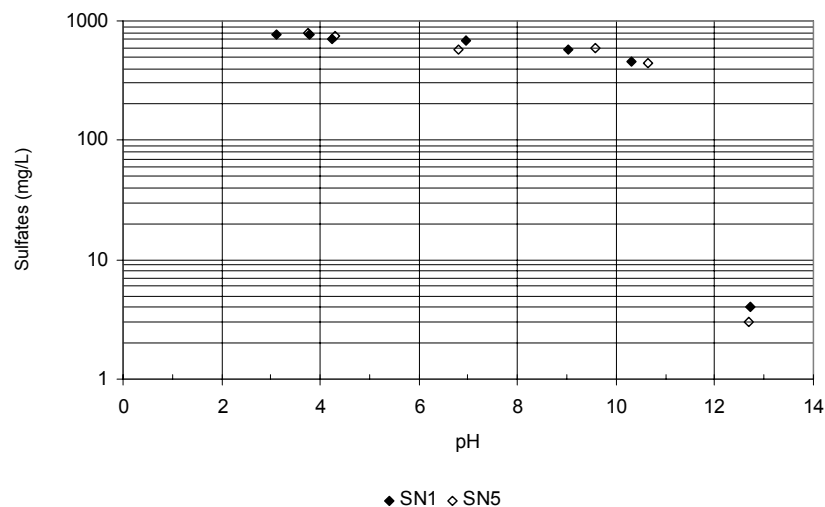


Figure 36 : Solubilisation des sulfates en fonction du pH

D'après les résultats expérimentaux, la teneur en naphthalène dans la matrice n'a pas d'influence notable sur le niveau de solubilisation des chlorures et sulfates.

Le relargage des chlorures (figure 35) augmente quand le pH diminue. Il augmente rapidement de pH 12,6 à pH 10 puis il se stabilise autour de 20 mg/l.

De même, le relargage des sulfates (figure 36) augmente rapidement de pH 12,6 à pH 9 puis doucement jusqu'aux pH très acides. Pour des pH supérieurs à 12, la solubilisation des sulfates est très faible (3-4 mg/l) alors que pour des pH acides, les valeurs des concentrations des sulfates vont jusqu'à 900 mg/l.

En conclusion, les deux matériaux contenant du naphthalène à 1% et respectivement 5% montrent des comportements acido-basiques et de solubilisation des espèces suivies (cations, anions et naphthalène) très proches, souvent identiques.

Il apparaît donc que :

- le naphthalène influe peu, dans les conditions de concentrations étudiées, sur les propriétés intrinsèques du matériau, tel son pouvoir acido-basique et la solubilisation des espèces suivies,
- La solubilisation du naphthalène n'est plus influencée par le pH des solutions.

b) ETUDE DU COMPORTEMENT A LA LIXIVIATION (TLM)

L'application du test TLM a été réalisée en accord avec le protocole décrit précédemment. Le test a été réalisé en parallèle sur deux éprouvettes obtenues par tronçonnage à sec. Nous présentons par la suite graphiquement les principaux résultats expérimentaux.

× Évolution du pH en fonction du temps

Lors d'une lixiviation à l'eau distillée, c'est le matériau qui impose les conditions de pH dans l'éluat.

Les renouvellements des lixiviats pour la matrice N1 se sont effectués aux horaires suivants : 3, 5, 16, 24, 48 heures, 3, 4, 7 jours, 2, 3, 4 semaines, 20 jours et 57 jours.

Les renouvellements des lixiviats pour la matrice N5 se sont effectués aux horaires suivants : 3, 5, 16, 24 heures, 3, 4, 5, 7, 14, 29 et 57 jours.

Une bonne reproductibilité du pH des lixiviats a été obtenue comme le montre la figure 37. Jusqu'à $t = 432h$, aucune différence n'est notée entre le pH des solutions de lixiviation pour le matériau contenant 5% de naphthalène et le matériau contenant 1% de naphthalène.

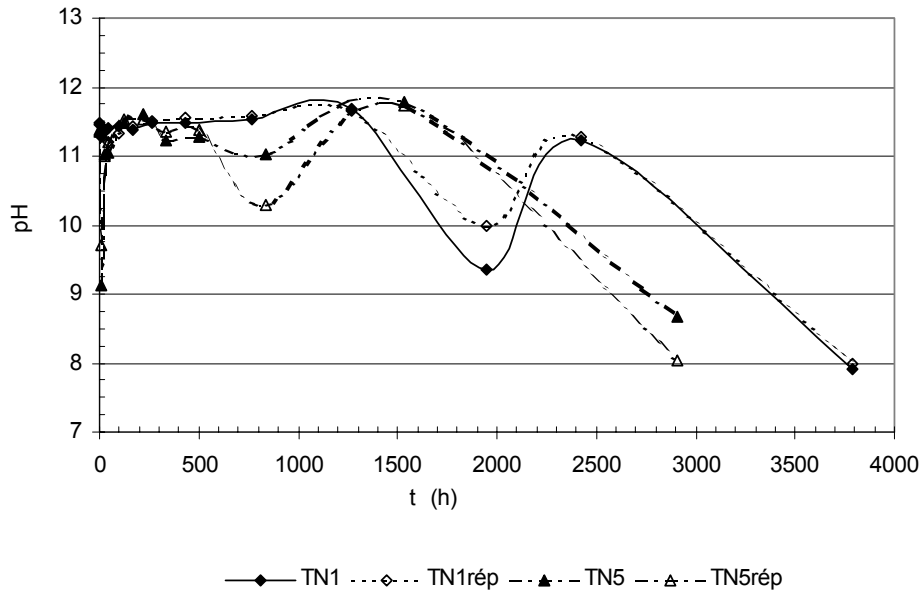


Figure 37 : Évolution du pH en fonction du temps

Un point en dessous de pH 10 est observé pour TN5 et TN5rép à t = 8 et 840 h. L'hypothèse de la carbonatation de la solution de lixiviation traduite par une chute du pH est à exclure car les réacteurs ont été vérifiés régulièrement. A partir de t = 840 h, le pH des lixiviats N1 et N5 ne varie pas de la même façon. Après une longue période (57 jours) de lixiviation, la diminution du pH est observée pour les deux matériaux.

× **Comportement à la lixiviation des espèces chimiques**

Les résultats de l'application du TLM aux matériaux étudiés sont présentés dans les graphiques suivants :

- évolution de la concentration finale (mg/l) de chaque séquence de lixiviation en fonction du temps de lixiviation du matériau (temps cumulé, h),
- évolution de la masse cumulée lixiviée (mg/kg, masse sèche) en fonction du temps de lixiviation (temps cumulé, h),
- évolution de la masse cumulée surfacique (mg/m²) en fonction du temps de lixiviation (temps cumulé, h),
- évolution du flux lixivié de l'espèce suivie (mg/m² s⁻¹) en fonction du temps quadratique T_i . Le temps quadratique est défini par l'équation suivante :

$$T_i = \left(\frac{\sqrt{t_i} + \sqrt{t_{i-1}}}{2} \right)^2$$

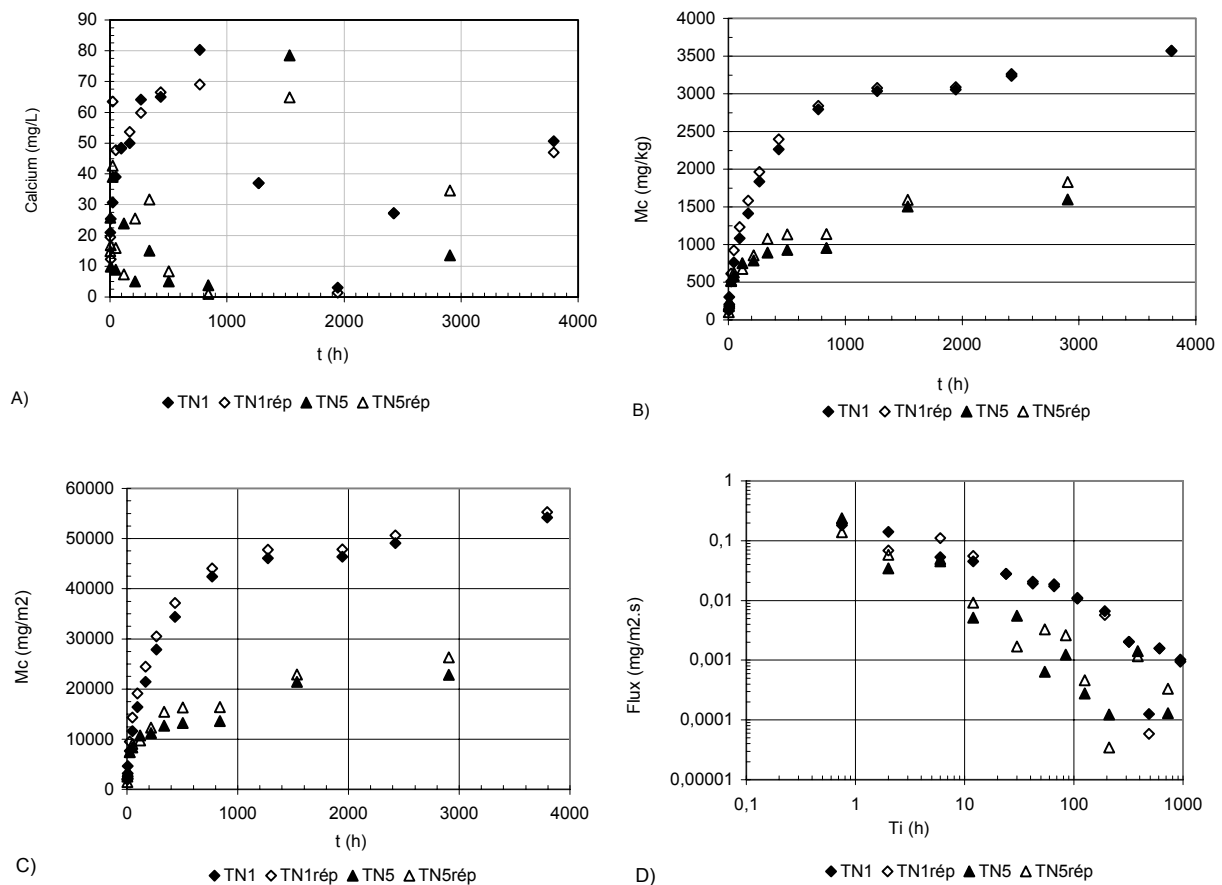
Où t_{i-1} et t_i sont les temps du début et de la fin de la de la séquence de lixiviation.

× **Relargage du calcium**

Les niveaux de concentration de calcium sont bien différents entre les lixiviats N1 et N5.

Une excellente reproductibilité est observée (figure 38 A) pour les réplicats de la matrice N1. Pour les réplicats de la matrice N5, jusqu'à t = 840 h, la reproductibilité est bonne puis des différences de concentration apparaissent entre TN5 et TN5rép.

Les concentrations en calcium (figure 38 A) des éluats des réplicats TN1 et TN1rép et respectivement TN5 et TN5rép sont très inférieures (50 à 100 fois) aux concentrations en calcium des éluats du test de solubilisation en fonction du pH (figure 31).



**Figure 38 : A) Concentration en calcium
 B) masse cumulée relarguée (mg/kg) en fonction du temps
 C) masse cumulée relarguée (mg/m²) de calcium en fonction du temps
 D) flux de calcium en fonction du temps quadratique**

Sur la figure 38 B et C, jusqu'à $t = 48$ h, les matrices N1 et N5 relarguent la même masse cumulée de calcium. A partir de $t = 48$ h, la matrice N1 relargue 2 fois plus que la matrice N5.

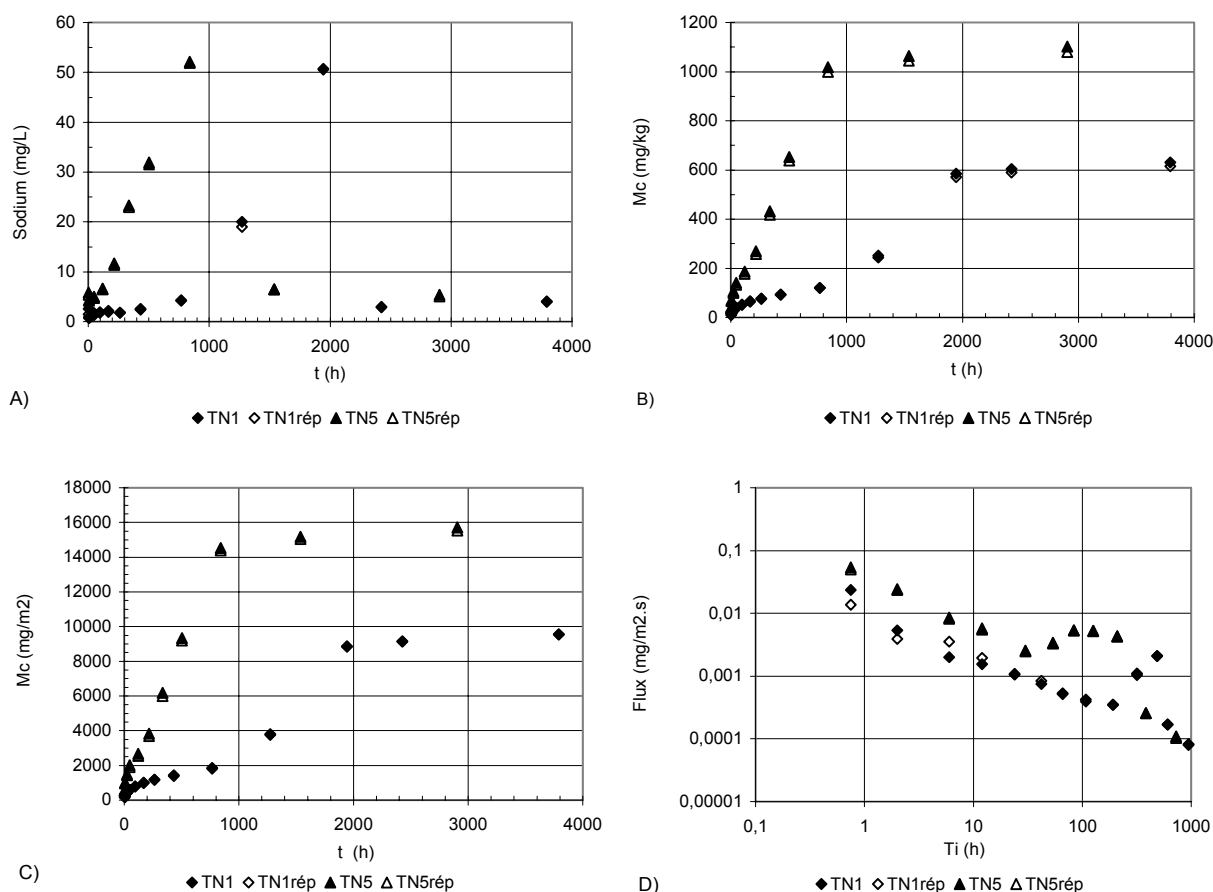
La matrice N1 relargue 2 % du contenu total en calcium et la matrice N5, 1 %.

Le calcium est relargué rapidement pour la matrice N1 jusqu'à $t = 768$ h puis le relargage diminue et un plateau est observé entre $t = 768$ et 1944 h. Après 1944 h, il semble que le calcium soit à nouveau relargué. Pour la matrice N5, le calcium est relargué principalement jusqu'à $t = 216$ h. Un plateau est observé entre 216 et 840 h puis le relargage du calcium reprend de façon importante.

La teneur en polluant organique semble jouer un rôle : plus la matrice contient de naphthalène, moins elle relargue de calcium et plus elle relargue du Na.

× Relargage du sodium

Les concentrations en sodium des éluats des matrices N1 et respectivement N5 sont très différentes (figure 39 A). La reproductibilité des réplicats de chaque matrice est excellente. Les concentrations en sodium pour les matrices N1 et N5 sont légèrement inférieures à celles obtenues dans le test de solubilisation en fonction du pH (figure 32).



**Figure 39 : A) Concentration en sodium
 B) masse cumulée relarguée (mg/kg) en fonction du temps
 C) masse cumulée relarguée (mg/m²) de sodium en fonction du temps
 D) flux de sodium en fonction du temps quadratique**

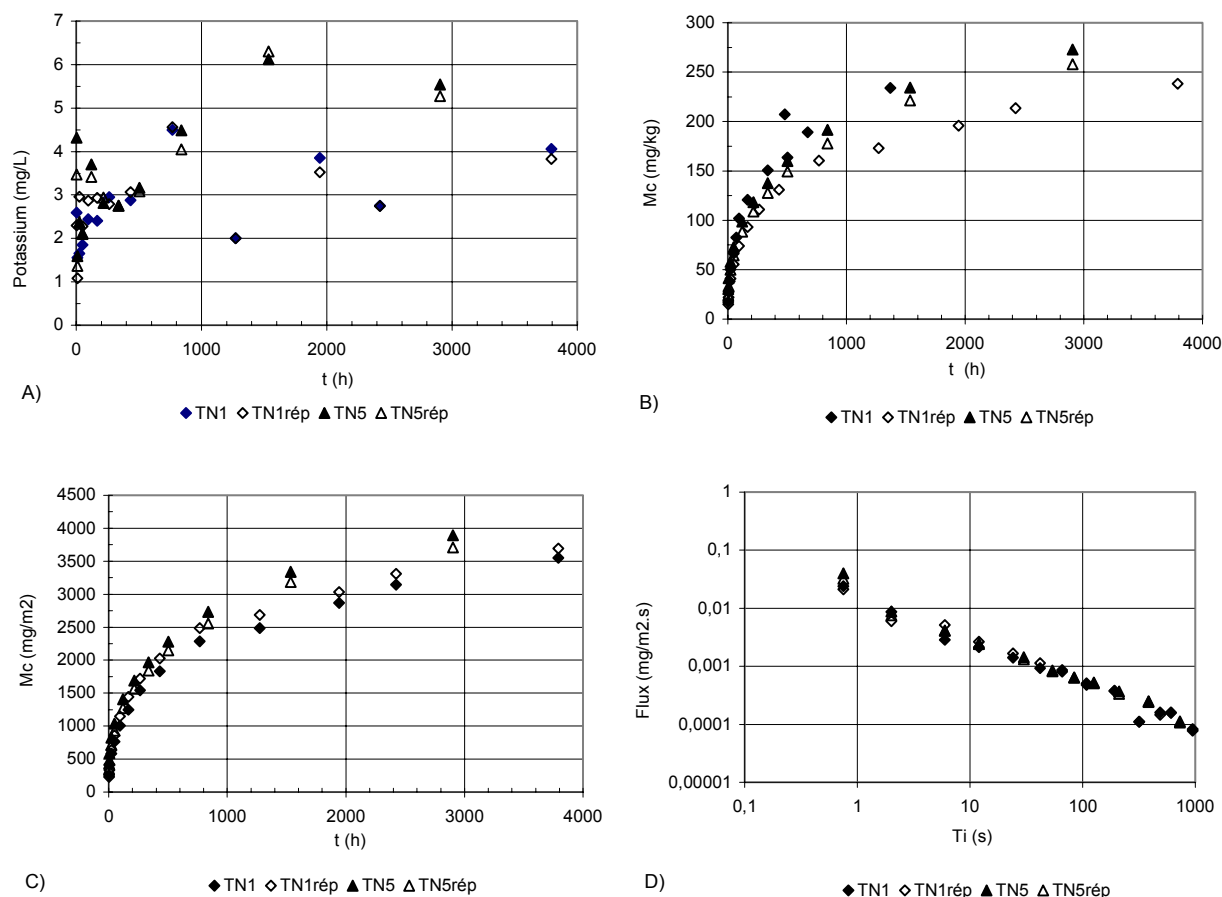
La masse cumulée relarguée (figure 39 B et C) montre que la matrice N5 relargue 1,5 fois plus de sodium que la matrice N1. La masse cumulée relarguée par la matrice N1 correspond à 90 % du contenu total en sodium. La masse cumulée relarguée de sodium de la matrice N1 tend vers un plateau à partir de $t = 1944$ h. Ceci est légèrement observable pour la matrice N5 à partir de $t = 840$ h.

La matrice N5 relargue 160 % du contenu total analysé en sodium. Des vérifications sont en cours pour trouver un explication du phénomène (erreurs analytiques, corrosion du verre du réacteur de lixiviation).

La teneur en polluant influence le relargage du sodium : plus la proportion de naphthalène est élevée, plus le relargage du sodium est important.

× Relargage du potassium en fonction du temps

Les réplicats des deux matrices (N1 et N5) présentent une bonne reproductibilité pour les concentrations en potassium dans les éluats (figure 40 A).



**Figure 40 : A) Concentration en potassium
B) masse cumulée relarguée (mg/kg) en fonction du temps
C) masse cumulée relarguée (mg/m²) de potassium en fonction du temps
D) flux de potassium en fonction du temps quadratique**

Concernant la masse cumulée relarguée de potassium (figure 40 B et C), les matrices N1 et N5 présentent la même allure de courbe et les résultats sont similaires. La teneur en naphthalène n'influence pas la masse cumulée relarguée (figure 40 B) de potassium et le flux est identique (figure 40 D). Jusqu'à $t = 840$ h, la reproductibilité des résultats est excellente. A partir de $t = 840$ h, la matrice N5 relargue légèrement plus que la matrice N1.

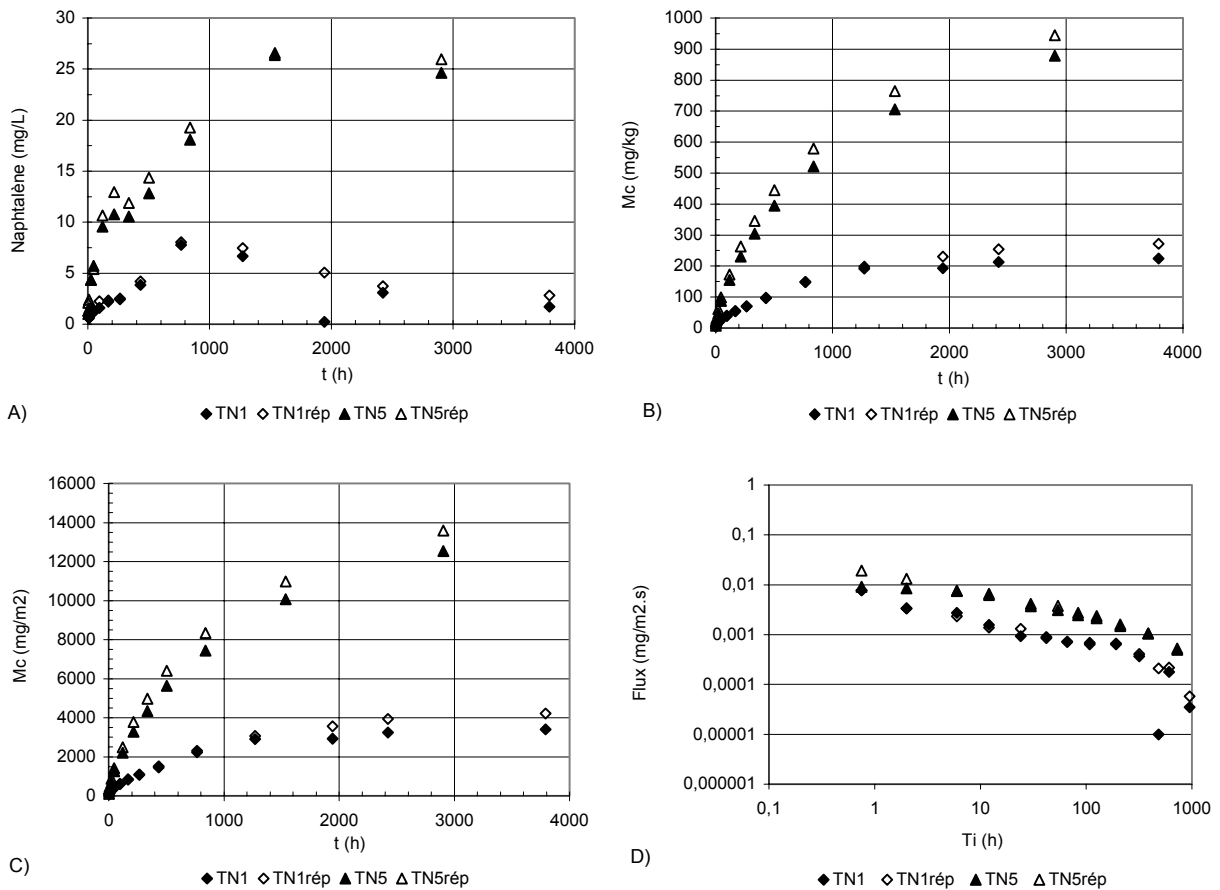
La matrice N1 et N5 relargue 35 % du contenu total en potassium.

La masse cumulée de potassium relarguée augmente régulièrement avec une dynamique qui diminue en fin de suivi expérimental.

× Relargage du naphthalène en fonction du temps

Les concentrations en naphthalène (figure 41 A) sont très différentes suivant que la matrice contient 1 ou 5 % de naphthalène. Les éluats de la matrice N5 ont des concentrations en naphthalène (jusqu'à 20 fois) supérieures à celles des éluats de la matrice N1. La teneur en naphthalène a donc une influence sur son relargage en fonction du temps.

On observe, pour les deux derniers lixiviats du matériau TN5, que la concentration de naphthalène en solution est celle de la CNA : 25 mg/l. Le transfert est donc contrôlé par la saturation de la solution.



**Figure 41: A) Concentration en naphthalène
 B) masse cumulée relarguée (mg/kg) en fonction du temps
 C) masse cumulée relarguée (mg/m²) de naphthalène en fonction du temps
 D) flux de naphthalène en fonction du temps**

La masse cumulée relarguée de naphthalène (figure 41 B et C) de la matrice N5 est 4 fois supérieure à celle de la matrice N1. La matrice N1 (figure 41 B et C) relargue 2 % du contenu total en naphthalène et la matrice N5 relargue 2,5 % du contenu total mais son relargage est contrôlé pour certaines séquences par la saturation de la solution.

× Relargage des chlorures et sulfates en fonction du temps

Les concentrations en chlorures et sulfates analysées dans les lixiviats sont inférieures aux seuils de détection des méthodes utilisés.

5. MATERIAUX CONTENANT LE PHENANTHRENE (P)

Le matériau contenant 1% de phénanthrène a été soumis au programme expérimental suivant :

- l'influence du pH sur la solubilisation, test de l'eau des pores, test de lixiviation sur monolithe,
- un essai concernant l'influence du co-solvant sur la solubilisation a été également réalisé.

Les principaux résultats expérimentaux sont présentés (graphiquement) par la suite.

a) INFLUENCE DU pH SUR LA SOLUBILISATION (TEST CNA)

× Évolution du pH en fonction de la quantité d'acide ajoutée

Le pH de la solution en équilibre avec le matériau broyé (figure 42) diminue très lentement et d'une façon continue jusqu'à pH = 10, malgré un fort ajout d'acide (6 méq/g). Puis, entre l'ajout de 6 à 8 méq/g, il diminue rapidement passant de 10 à 4. Un petit plateau est observable à pH 7.

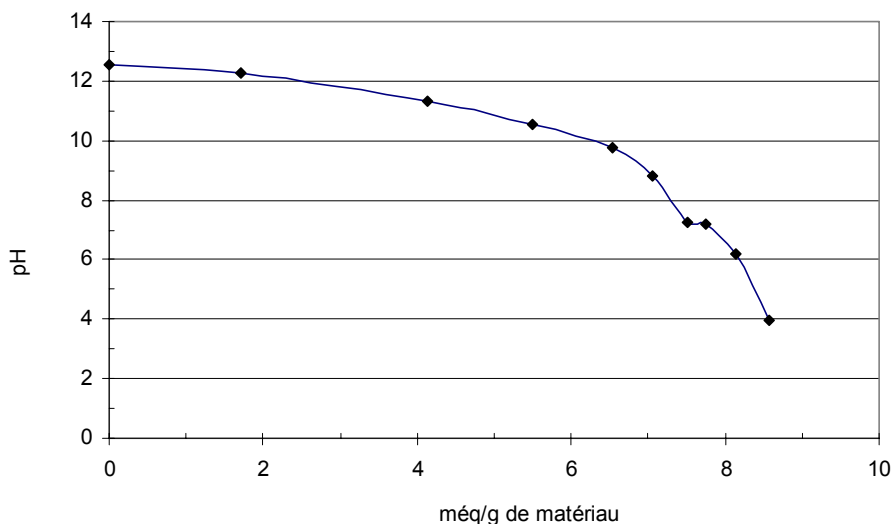


Figure 42 : pH en fonction de la quantité d'acide ajoutée

Le matériau P semble avoir un pouvoir alcalin légèrement supérieur à N1.

× Solubilisation des cations (calcium, sodium et potassium)

Les figures 43, 44 et 45 montrent l'influence du pH sur la solubilisation du calcium, sodium et potassium.

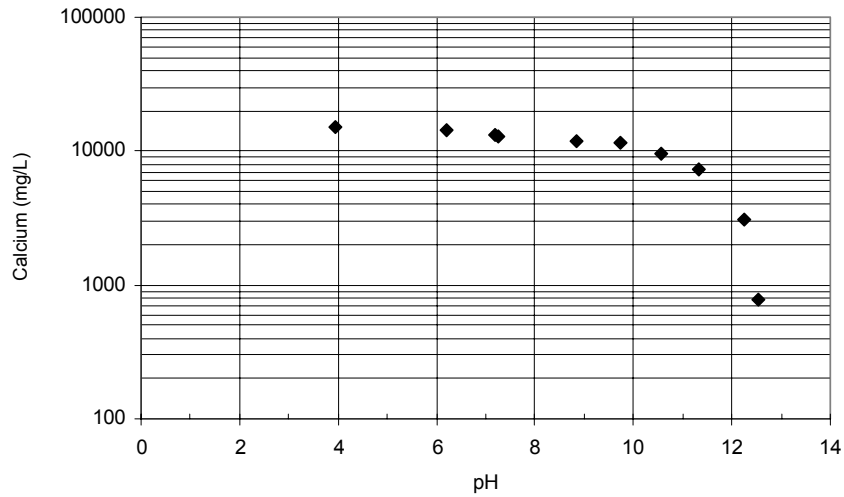


Figure 43 : Solubilisation du calcium en fonction du pH

La solubilisation du calcium (figure 43) augmente quand le pH diminue. Il augmente très rapidement entre pH 12,6 et 10 (de 800 à 10000 mg/l) et très doucement entre pH 10 et 4.

Ainsi, 95% du contenu total est solubilisé à pH = 4.

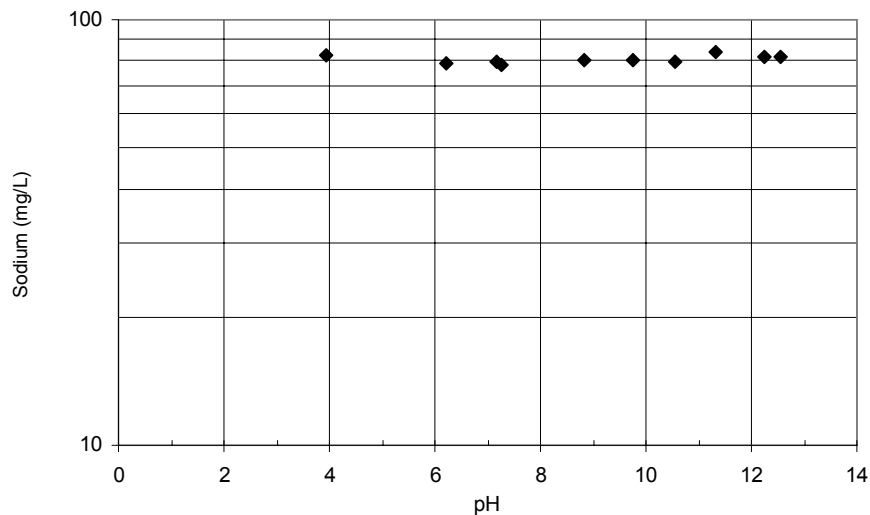


Figure 44 : Solubilisation du sodium en fonction du pH

La solubilisation du sodium (figure 44) ne dépend pas du pH. La quantité solubilisée ne varie pas quelque soit le pH. La quantité moyenne solubilisée est de 800 mg/kg, ce qui dépasse faiblement le contenu total en sodium déterminé dans le matériau P.

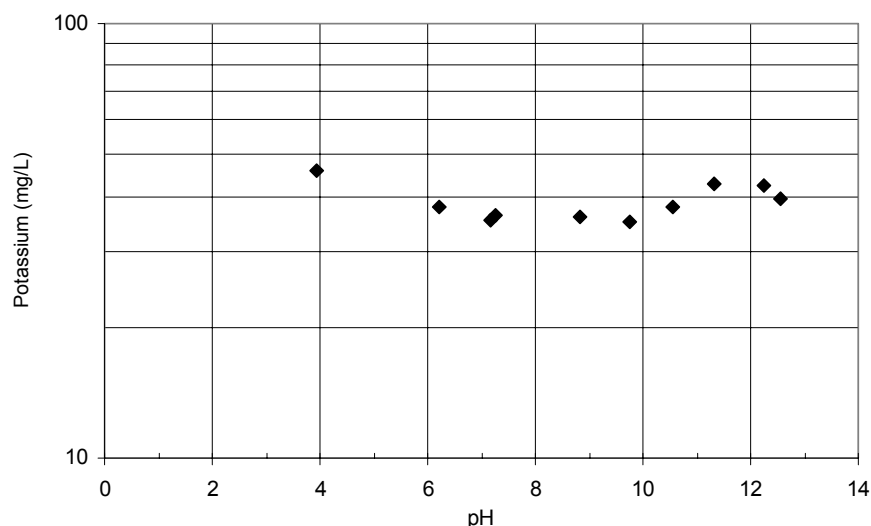


Figure 45 : Solubilisation du potassium en fonction du temps

La solubilité du potassium (figure 45) ne semble pas dépendre du pH (40 ± 4 mg/l). Une légère diminution de la solubilité est cependant visible entre pH 6 et 10. Ce phénomène a été aussi observé pour les matrices N1 et N5. La quantité moyenne solubilisée est de 400 mg/kg, elle correspond à 60 % du contenu total en potassium du matériau.

En conclusion, on retrouve les mêmes comportements "classiques" de ces espèces.

× **Solubilisation du phénanthrène**

L'évolution de la concentration en phénanthrène dans les différents lixiviats est représentée en fonction de leur pH.

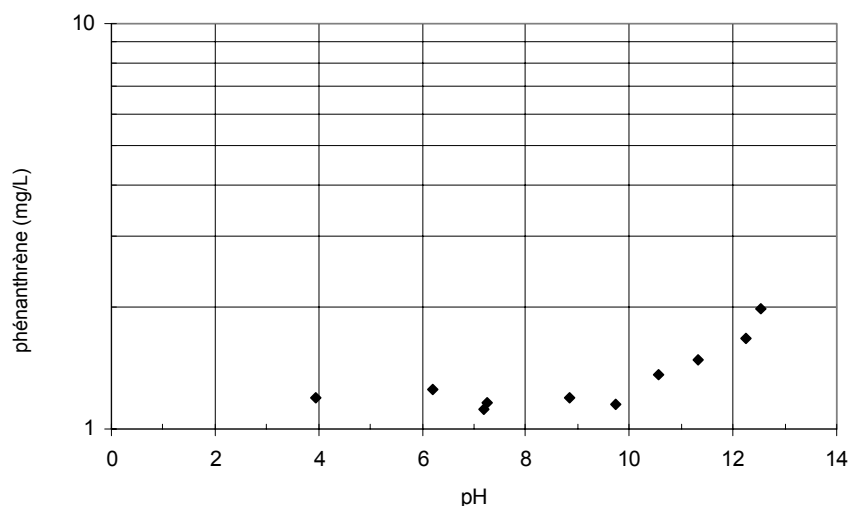


Figure 46 : Solubilisation du phénanthrène en fonction du pH

D'après la figure 46, la solubilisation du phénanthrène varie faiblement en fonction du pH. Entre pH 4 et 10, la solubilisation du phénanthrène est inchangée. Une augmentation de la solubilisation du phénanthrène est observée entre pH 10 et 12,6.

Le phénanthrène apparaît plus soluble en milieu basique (pH > 10) d'environ 2 fois.

La solubilité dans l'eau pure du phénanthrène, à 20°C, est donnée dans la littérature à 1,4 mg/l. A pH \approx 12,6, nous observons une solubilisation de l'ordre de 2 mg/l.

× Solubilisation des anions

La solubilisation des chlorures (figure 47) varie en fonction du pH dans la région très alcaline.

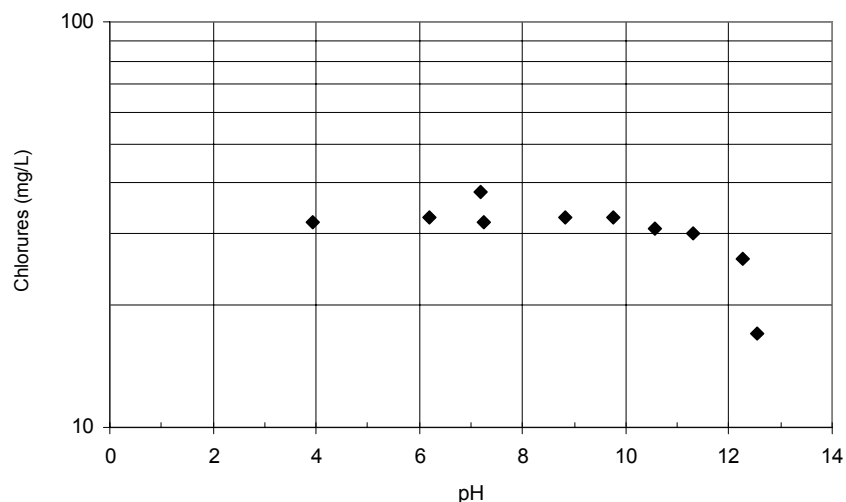


Figure 47 : Solubilisation des chlorures en fonction du pH

De pH 12,6 à 11, la solubilisation des chlorures augmente rapidement puis un plateau est atteint à pH 10 jusqu'à pH 4. La concentration en chlorure y est de 30 mg/l.

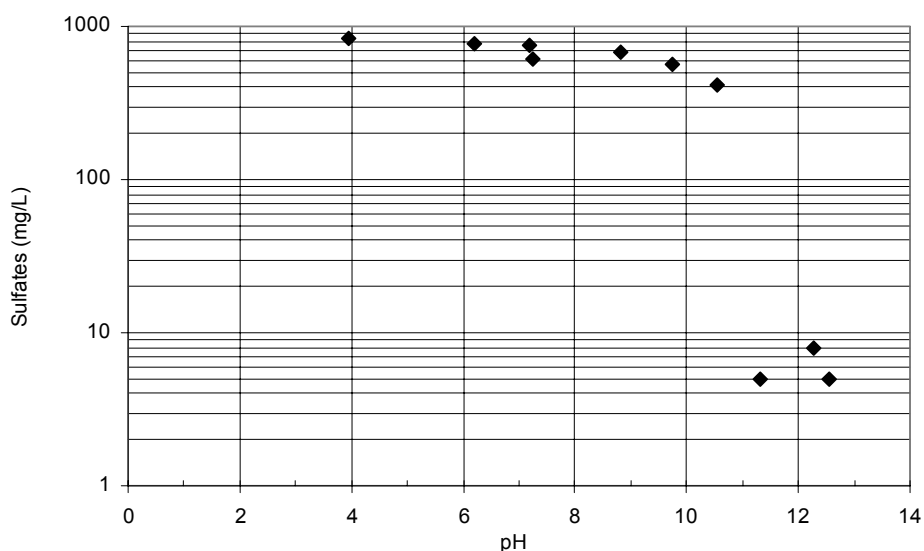


Figure 48 : Solubilisation des sulfates en fonction du pH

La solubilisation des sulfates (figure 48) varie également en fonction du pH dans la région très alcaline. La solubilisation des sulfates augmente des pH basiques vers les pH acides : elle passe de 6 à 400 mg/l entre pH 12,4 et 10, pour augmenter ensuite lentement et se fixer autour de 800mg/l.

b) ESTIMATION DE LA COMPOSITION DE L'EAU DES PORES

Le protocole opératoire appliqué a été décrit précédemment. Le test de l'Eau des Pores est réalisé sur deux séries d'échantillons pour les ratio L/S suivants : 1, 2, 4, 6, 8 et 10.

× Évolution du pH en fonction du ratio Liquide/Solide

Les deux séries du test réalisé montrent une très faible variation du pH en fonction des ratio L/S réalisés. Une série donne un pH d'environ 12,7 et l'autre d'environ 12,9.

× Solubilisation des cations (calcium, sodium et potassium)

Les concentrations du calcium, sodium et potassium (en mg/l) (figure 49 – figure 51) dans l'eau des pores en fonction du ratio L/S sont présentés ci dessous.

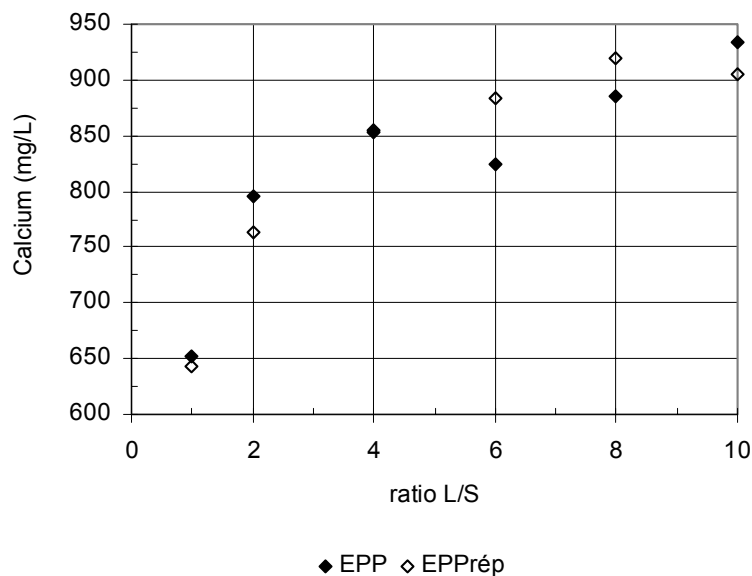


Figure 49 : Solubilisation du calcium en fonction du ratio L/S

Le relargage du calcium (figure 49) augmente avec le ratio L/S. Il passe de 650 mg/l pour L/S = 1 à 930 mg/l pour L/S = 10. Une très bonne reproductibilité est observée pour les deux répliqués. La quantité de calcium relarguée en moyenne de 4500 mg/kg correspond à 3% du contenu total en calcium de la matrice P.

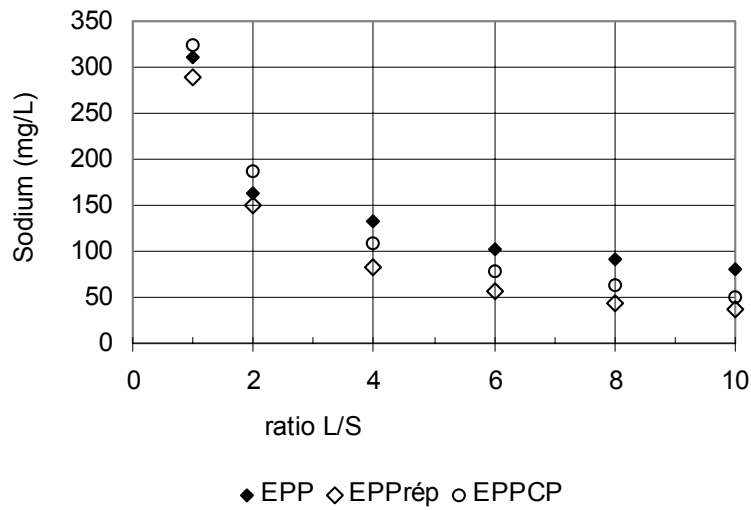


Figure 50 : Solubilisation du sodium en fonction du ratio L/S

Le relargage du sodium (figure 50) varie en fonction du ratio L/S. Il diminue quand le ratio L/S augmente. Entre L/S = 1 et L/S = 4, le relargage du sodium passe de 300 à 80 mg/l. Pour L/S = 1, il y a 50 % du contenu total en sodium qui est relargué alors que pour L/S = 10, il y a 90 % du contenu total. La reproductibilité des résultats est moins bonne pour les L/S plus grands.

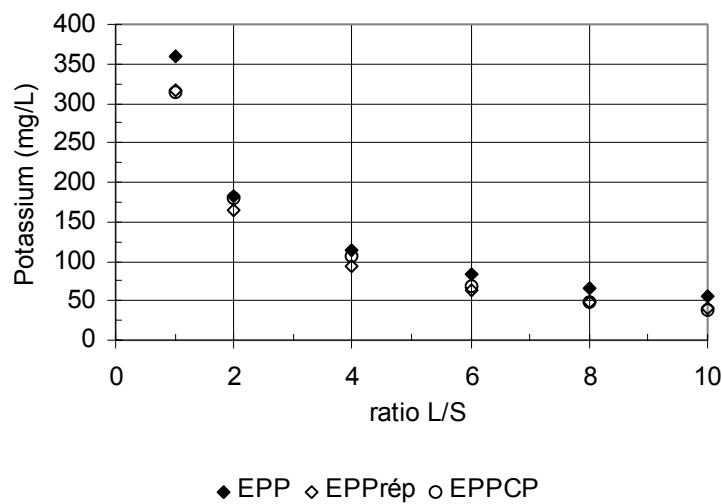


Figure 51 : Relargage du potassium en fonction du ratio L/S

De même que le sodium, le relargage du potassium (figure 51) varie en fonction du ratio L/S. Le relargage du potassium diminue de L/S = 1 à 10. A L/S = 1, il y a 55 % du contenu total en potassium qui est relargué. Pour L/S = 10, il y a 75 % du potassium qui est relargué. La reproductibilité des résultats est bonne.

En conclusion, les expérimentations confirment le comportement connu de ces espèces pour ce type de test appliqué aux matériaux à base de liants hydrauliques.

× Solubilisation du phénanthrène dans l'eau des pores

Dans la figure suivante nous présentons la variation de la concentration du phénanthrène dans les solutions obtenues à différents ratios L/S.

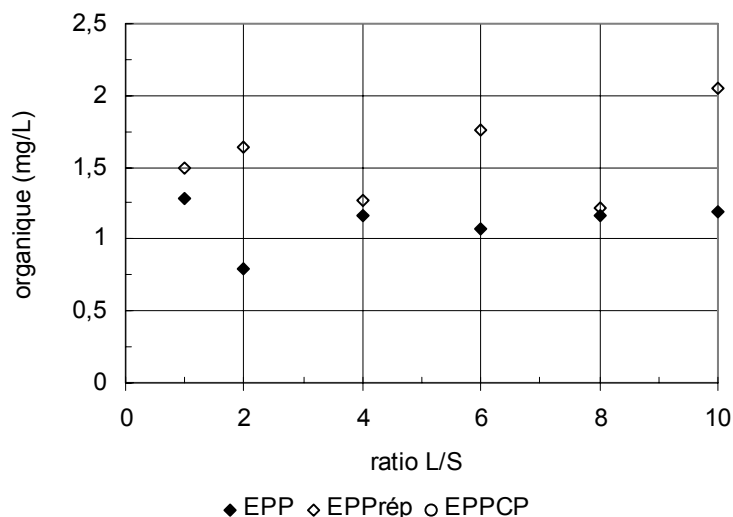


Figure 52 : Solubilisation du phénanthrène en fonction du ratio L/S

La solubilisation du phénanthrène (figure 52) ne semble pas varier selon une loi simple en fonction du ratio L/S. On pourrait plutôt accepter son indépendance par rapport au L/S. Des différences apparaissent pour les deux séries de détermination. Mais les erreurs d'analyse, l'hétérogénéité du matériau peuvent expliquer ces différences.

On note également que le niveau de solubilisation observé est très proche de celui de la CNA.

× Solubilisation des anions

Selon le graphique ci-dessous, la solubilisation des chlorures varie avec le ratio L/S.

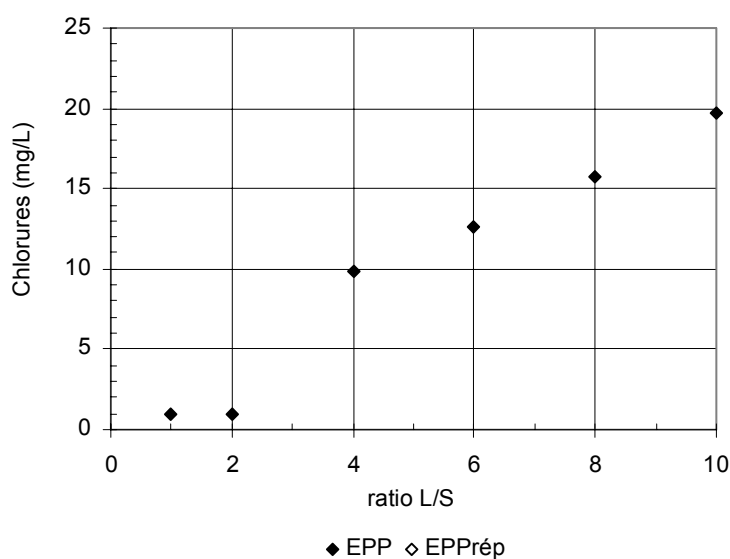


Figure 53 : Solubilisation des chlorures en fonction du ratio L/S

La solubilisation des chlorures (figure 53) est beaucoup plus faible que celle des alcalins, d'environ 10 fois. Plus le ratio L/S est grand, plus la solubilisation est importante : de 1mg/l) L/S =1 et 2, elle augmente de 20 mg/l pour L/S = 10.

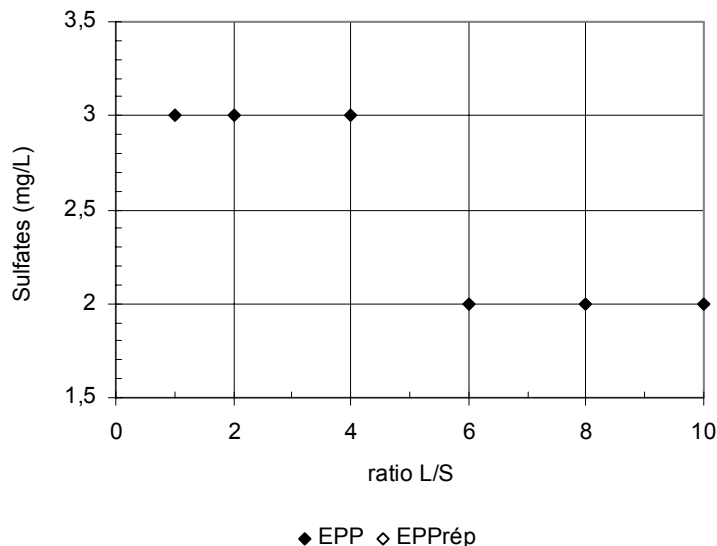


Figure 54 : Solubilisation des sulfates en fonction du ratio L/S

La solubilisation très faible des sulfates (figure 54) présente 2 plateaux avec des valeurs très proches (2 et 3 mg/l).

c) ÉTUDE DU COMPORTEMENT A LA LIXIVIATION. TEST TLM

Le test TLM a été réalisé sur deux cubes en parallèle, selon le protocole opératoire décrit précédemment.

Les renouvellements ont été effectués après les temps de contact suivants : 3, 5, 16, 24, 48 heures, 3, 4, 10 jours, 2, 3, semaines et 60 jours.

× Évolution du pH en fonction du temps

La figure 55 présente l'évolution du pH des éluats en fin de période de contact (à l'occasion du renouvellement).

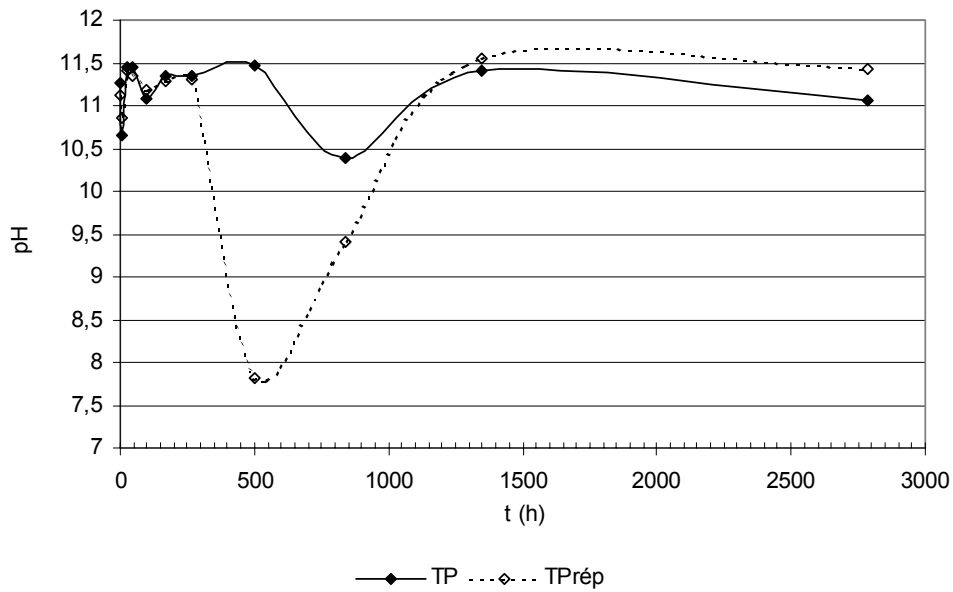


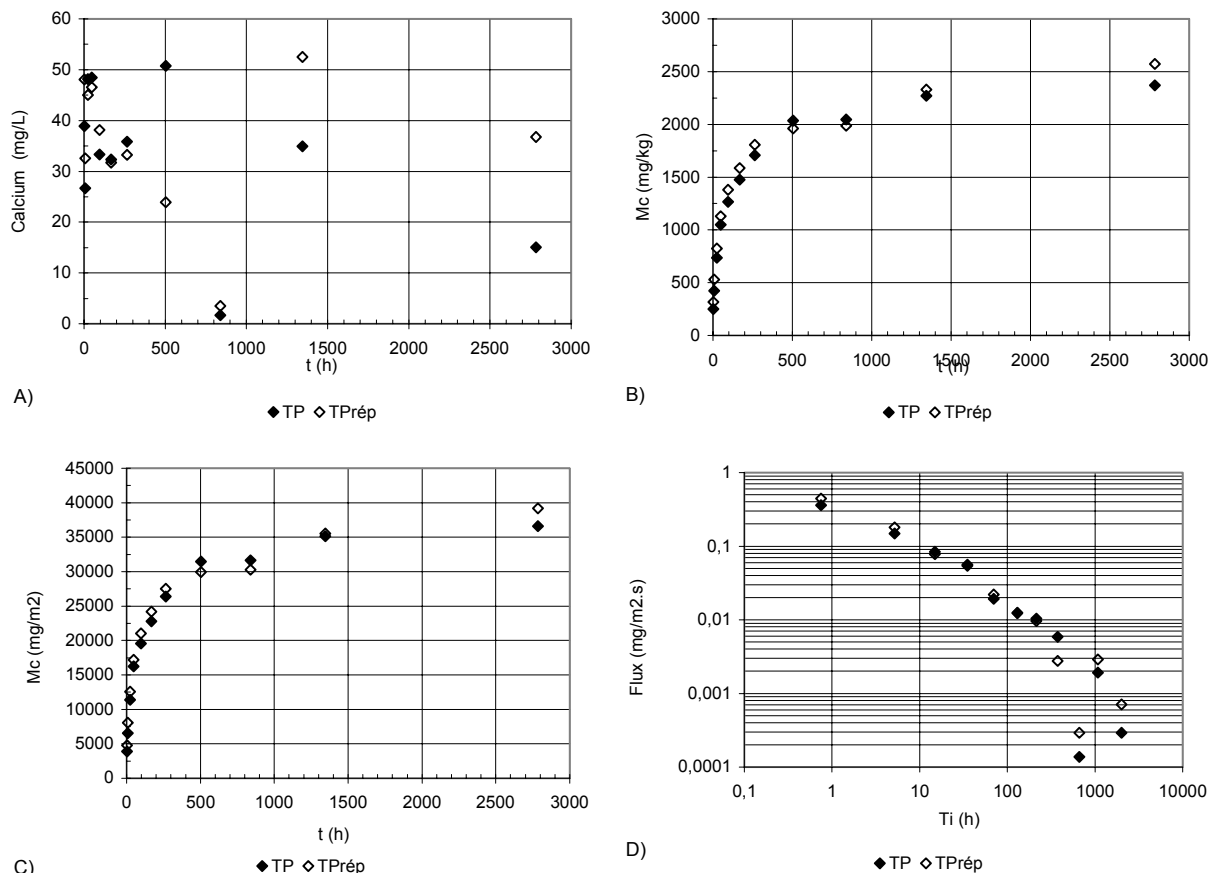
Figure 55 : Évolution du pH en fonction du temps

Les deux essais présentent une bonne reproductibilité au niveau du pH, à l'exception d'une période située entre 500 et 1000 heures de lixiviation.

On note le comportement alcalin des matériaux : pH supérieur à 11.

× **Comportement à la lixiviation des espèces inorganiques**

Le relargage du calcium pour les matériaux P (deux éprouvettes) est présenté dans les graphiques suivants.



**Figure 56 : A) Concentration en calcium
 B) masse cumulée relarguée (mg/kg) de calcium en fonction du temps
 C) Masse cumulée de calcium (mg/m²) en fonction du temps
 D) flux du calcium en fonction du temps quadratique**

Les concentrations en calcium des éluats sont bien inférieures (15 à 20 fois) aux niveaux observés, pour le même pH, dans le test CNA. Les réplicats présentent une bonne reproductibilité des concentrations en calcium dans les éluats (figure 56 A) à l'exception des points à $t = 504, 1344$ et 2784 h.

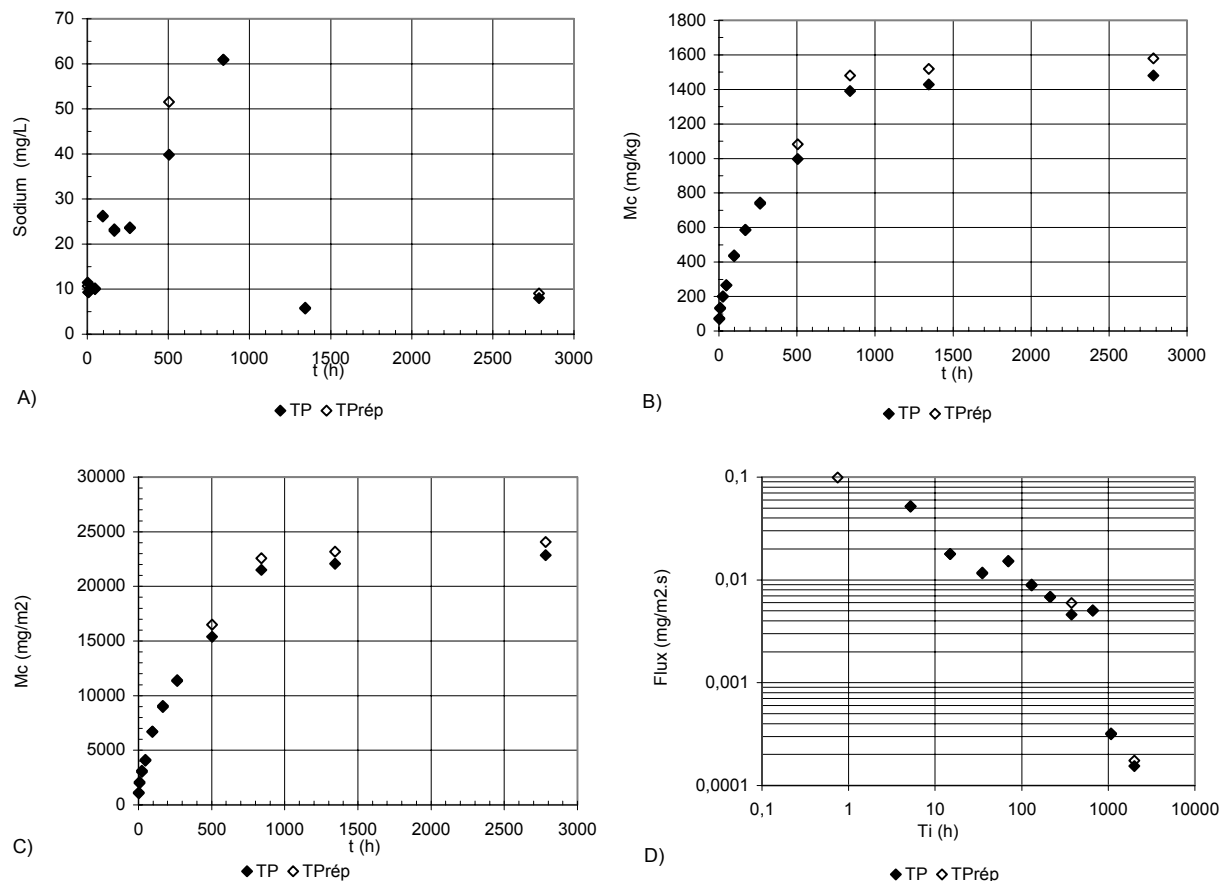
La masse cumulée relarguée de calcium augmente rapidement jusqu'à $t = 264$ h puis un plateau est observé. Les deux réplicats relarguent 1,5 % du contenu total en calcium.

La différence de masse cumulée relarguée entre les deux réplicats est très faible (5 %).

L'évolution des flux du calcium (figure 56 D) pour les deux éprouvettes traduit les observations précédentes. On observe que l'intensité du flux diminue de plus de 1000 fois pendant le temps du suivi.

× Relargage du sodium

Le comportement du sodium est présenté selon les mêmes types de graphiques.



**Figure 57 : A) Concentration en sodium
B) masse cumulée relarguée (mg/kg) de sodium en fonction du temps
C) masse cumulée relarguée (mg/m²) de sodium en fonction du temps
D) flux du sodium en fonction du temps quadratique**

Les réplicats TP et Tprép présentent une très bonne reproductibilité pour les deux séries de lixiviats (concentration de sodium dans les éluats figure 57 A).

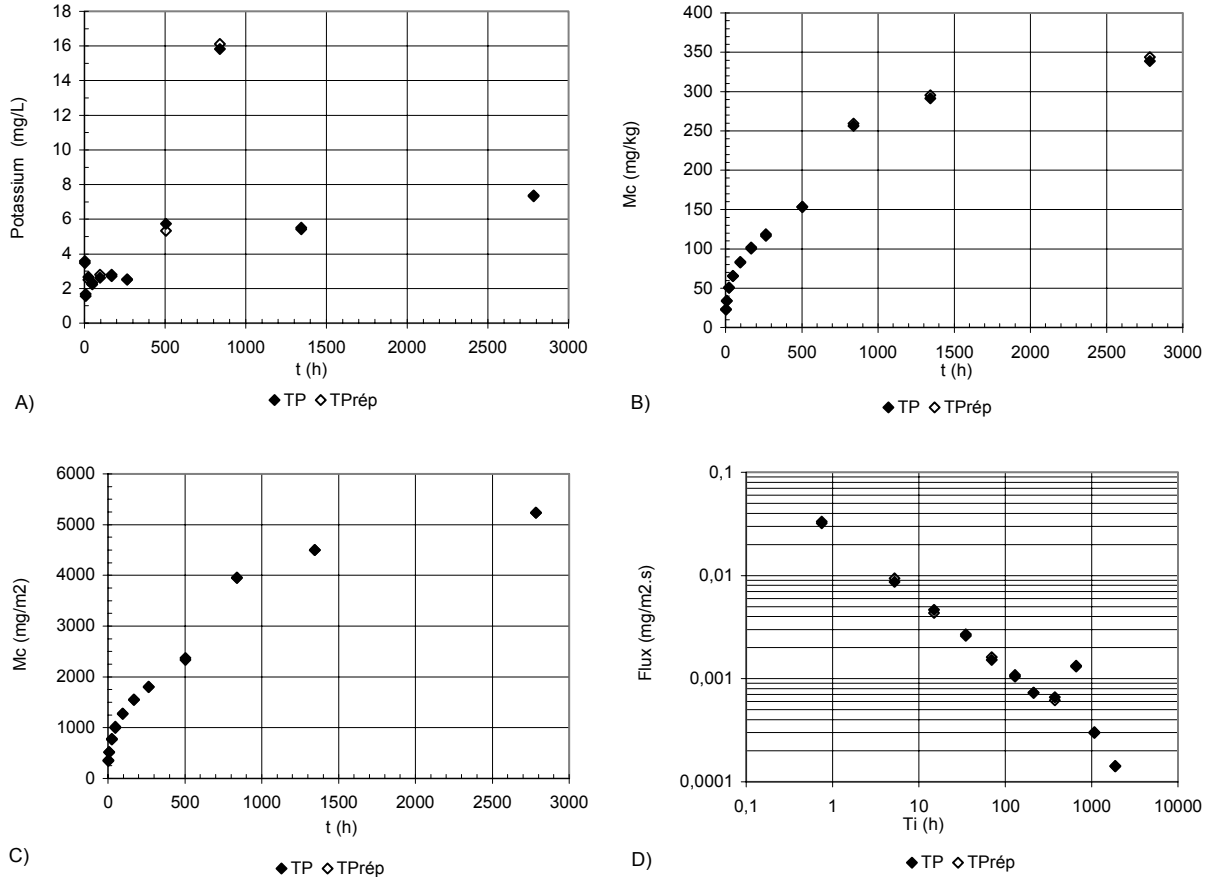
Cette reproductibilité excellente est observée aussi au niveau de la masse cumulée relarguée (figure 57 B). Jusqu'à environ 1000 heures de lixiviation, la matrice P relargue beaucoup de sodium. Ensuite, un plateau est observé. A la fin du suivi, la quantité de sodium relarguée dépasse le contenu total analysé (d'environ 2 fois).

La différence de relargage entre les deux éprouvettes est d'environ 5%.

Les flux (figure 57 D) montrent une très bonne reproductibilité pour les deux essais menés en parallèle. La diminution du flux est d'environ mille fois entre le début et la fin du suivi expérimental.

× Relargage du potassium

Le comportement du potassium est très reproductible dans le suivi des lixiviations.



**Figure 58 : A) Concentration en potassium
B) masse cumulée relarguée (mg/kg) en fonction du temps
C) masse cumulée relarguée (mg/m²) de potassium en fonction du temps
D) flux du potassium en fonction du temps quadratique**

Comme pour le comportement du sodium, la concentration en potassium des éluats atteint un maximum à $t = 840$ h.

Ceci est également observable au niveau de la dynamique de la masse cumulée relarguée (figure 58 B). La masse cumulée relarguée de potassium est de l'ordre de 340 mg de potassium/kg de matériau (soit 50 % du contenu total) à la fin du suivi expérimental (120 jours de lixiviation).

Comme pour le cas du sodium, les concentrations en K des lixiviats sont largement inférieures aux niveaux observés lors des tests de CNA.

Jusqu'à $t = 504$ h, le relargage du potassium augmente de façon constante. Entre $t = 504$ et 840 h, le relargage du potassium connaît un saut pour ralentir ensuite.

Les deux flux, pratiquement superposés, montrent une diminution de pente $-0,5$, avec un point excentré (840 heures).

× Comportement du phénanthrène

La lixiviation du phénanthrène est présentée selon les mêmes graphiques.

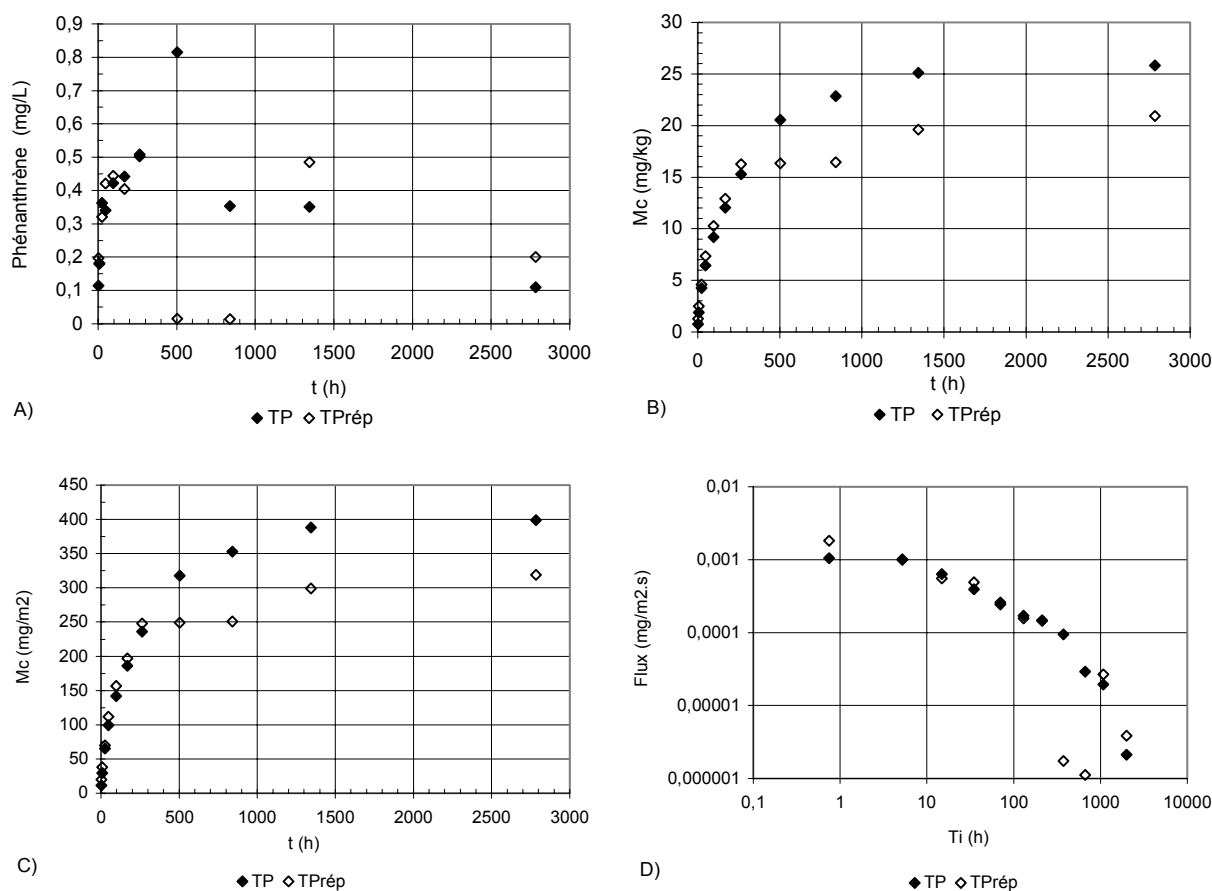


Figure 59 : A) Concentration en phénanthrène

B) masse cumulée relarguée (mg/kg) en fonction du temps

C) masse cumulée relarguée (mg/m²) de phénanthrène en fonction du temps

D) flux du phénanthrène en fonction du temps quadratique

Les concentrations en phénanthrène sont inférieures aux niveaux observés lors de la CNA (de 2 à 5 fois). Jusqu'à $t = 168$ h, une bonne reproductibilité de la concentration en phénanthrène est observée (figure 59 A). A partir de $t = 168$ h, des différences sont observables. Par exemple, à $t = 504$ h, Tprép présente une concentration en phénanthrène pratiquement nulle (0,01 mg/l) alors que TP a une concentration en phénanthrène élevée (0,81 mg/l). Cette différence peut être due à l'inhomogénéité du matériau.

Au niveau de la masse cumulée relarguée (figure 59 B), les deux répliqués présentent la même allure de courbe. Jusqu'à $t = 264$ h, les masses cumulées relarguées sont très proches. Ensuite, la différence augmente pour atteindre, à $t = 2784$ h, 5 mg/kg. La matrice P relargue 23 mg de phénanthrène par kg de matériau, ce qui correspond à 0,3 % du contenu total en phénanthrène.

Le relargage cumulé du phénanthrène augmente de façon régulière au cours du temps.

Le flux de phénanthrène lixivié diminue moins vite que celui des alcalins par exemple, entre le début et la fin du suivi expérimental (d'environ 100 fois).

× Relargage des chlorures et sulfates

Les résultats des dosages analytiques des anions suivis dans les éluats montrent que leur lixiviation est très faible (niveaux inférieurs aux limites de détection).

En conclusion, il apparaît que le comportement du phénanthrène est peu influencé par le matériau et les conditions de lixiviation qu'il impose (pH). Son relargage, étudié par le TLM, diminue mais moins nettement que celui des alcalins.

6. MATERIAU CONTENANT LE PENTACHLOROPHENOL (PCP)

Les tests suivants ont été réalisés sur le matériau PCP : test de solubilisation en fonction du pH, test de l'eau des pores et test de lixiviation sur monolithe. Les résultats de ces trois tests sont présentés ci-après.

Il faut noter la persistance de problèmes analytiques quant au dosage chromatographique du PCP dans les lixiviats obtenus.

a) ETUDE DE L'INFLUENCE DU pH SUR LA SOLUBILISATION DES ESPECES (CNA)

L'application du test permet de suivre le comportement acido-basique du matériau, notamment sa capacité de neutraliser l'acide ajouté.

× Évolution du pH en fonction de la quantité d'acide ajoutée

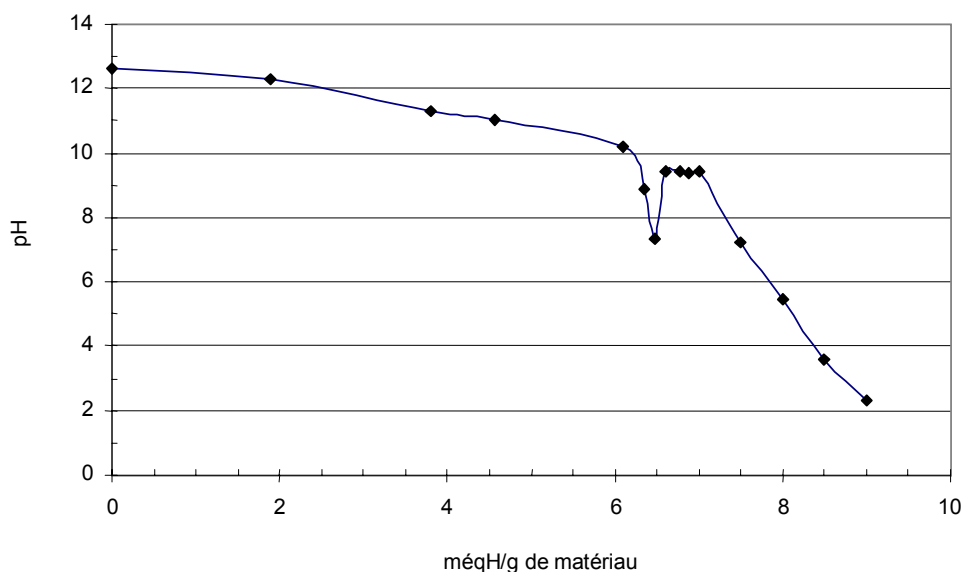


Figure 60 : Variation du pH en fonction de la quantité d'acide ajoutée

Le pH (figure 60) diminue très lentement pour l'ajout de 0 à 6 méq d'acide/g de matériau. Un point du pH est inférieur à 8 pour 6,42 méqH/g puis le pH remonte. Un plateau est observé à pH 9 entre 6,57 et 7,5 méqH/g. Par rapport aux matériaux présentés précédemment, ce comportement est spécifique.

En effet, le PCP est un acide organique (relativement faible) qui se trouve sous forme anionique dans le milieu très alcalin de la matrice poreuse. Le déplacement de la forme phénolat en phénol pourrait être à l'origine de l'apparition du plateau expérimentalement observée à pH 9.

× **Solubilisation des espèces cationiques (calcium, sodium et potassium)**

Les concentrations des espèces suivantes : calcium, sodium et potassium en fonction de la quantité d'acide ajoutée sont présentées dans les figures suivantes.

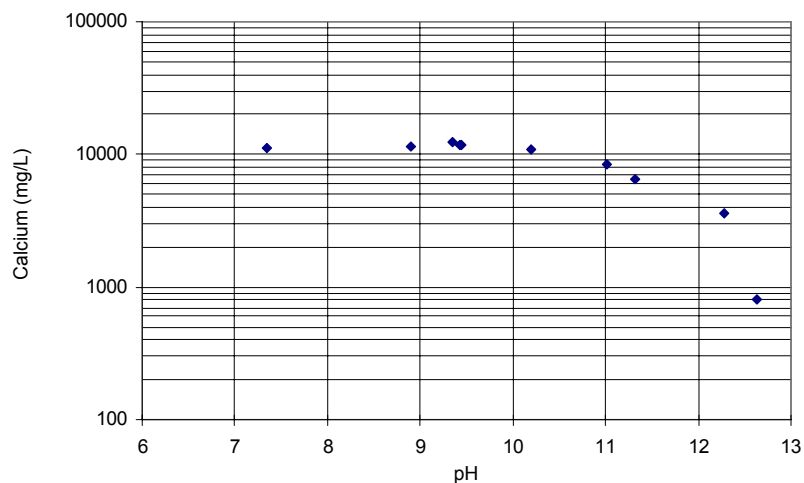


Figure 61 : Solubilisation du calcium en fonction du pH

La solubilisation du calcium (figure 61) varie en fonction du pH de la même manière que pour les autres matériaux. Elle augmente quand le pH diminue : de 800 mg/l à pH 12,6 elle augmente jusqu'à 12000 mg/l pour un pH de 7.

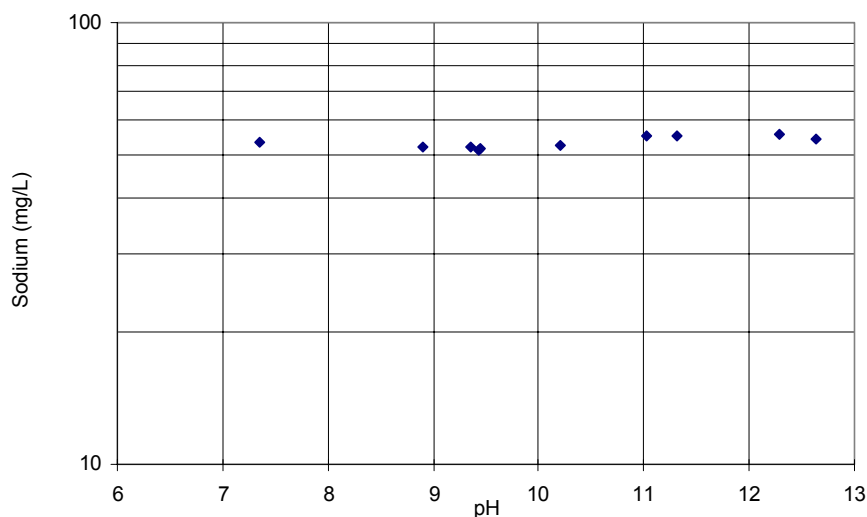


Figure 62 : Solubilisation du sodium en fonction du pH

La solubilisation du sodium (figure 62) ne varie pas en fonction du pH. Elle reste relativement stable (en moyenne 55 mg/l) quelque soit le pH. Le niveau de solubilisation est plus faible que celui obtenu pour le matériau P (80 mg/l).

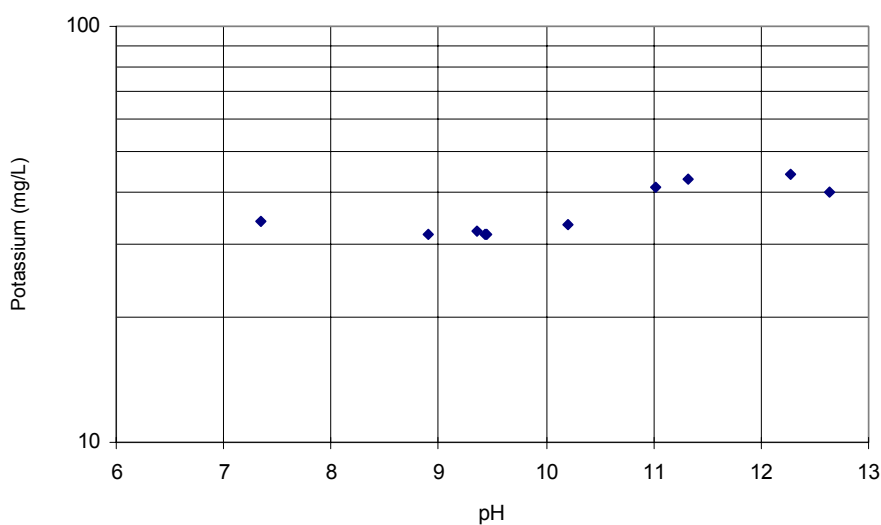


Figure 63 : Solubilisation du potassium en fonction du pH

Si la solubilisation du potassium (figure 63) semble varier légèrement en fonction du pH, elle reste du même ordre que pour le matériau P (par exemple, 30 à 40 mg/l).

× **Solubilisation du pentachlorophénol**

Les difficultés analytiques n'ont pas permis d'observer l'effet du pH sur la solubilisation du PCP.

b) ESTIMATION DE LA COMPOSITION INITIALE DE L'EAU DES PORES

Le test a été réalisé pour les mêmes ratios L/S que précédemment (matériau P).

Le pH de la solution (12,6) de lixiviation de la matrice PCP ne montre pas une variation significative en fonction du ratio L/S.

× Solubilisation des espèces inorganiques (calcium, sodium et potassium)

Les concentrations du calcium, sodium et potassium des éluats obtenus pour les différents ratios L/S sont présentées dans les figures suivantes.

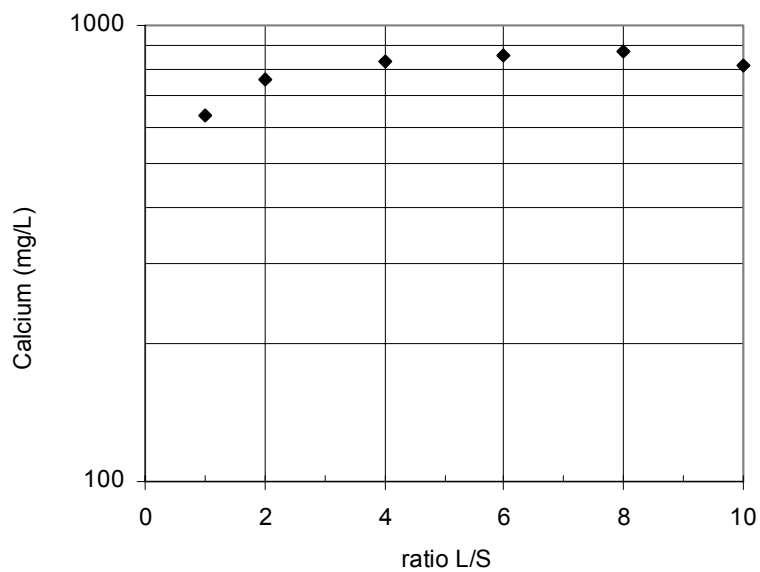


Figure 64 : Relargage du calcium en fonction du ratio L/S

Le relargage du calcium (figure 64) diminue faiblement avec la diminution du ratio L/S. Il a la même allure que celui observé dans le cas de la matrice P.

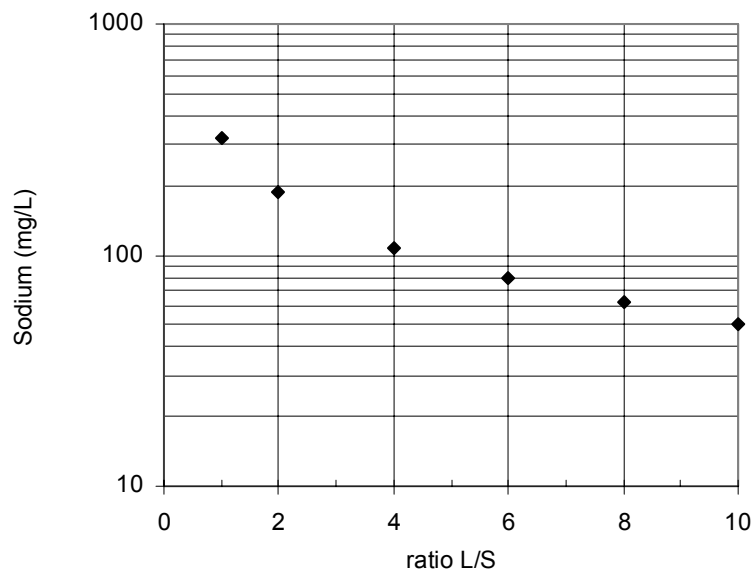


Figure 65 : Relargage du sodium en fonction du ratio L/S

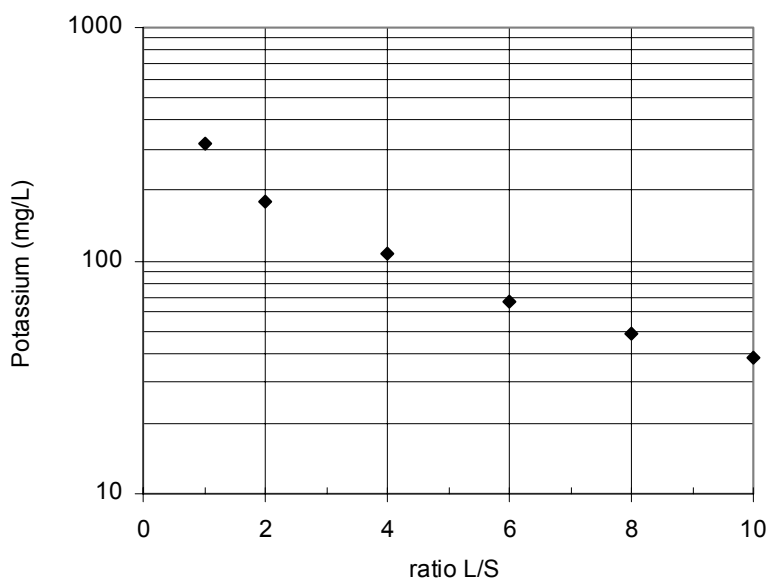


Figure 66 : Relargage du potassium en fonction du ratio L/S

Les concentrations de sodium (figure 65) et de potassium (figure 66) ont la même allure pour les matériaux P et PCP. Leur relargage dépend du ratio L/S. Plus le ratio L/S augmente, moins le sodium et le potassium sont solubilisés.

Par ailleurs les valeurs des concentrations en sodium et en potassium sont très proches.

× Disponibilité du pentachlorophénol

La concentration en PCP n'a pas pu être déterminée.

c) ÉTUDE DU COMPORTEMENT A LA LIXIVIATION. TEST TLM

Le protocole opératoire appliqué a été décrit précédemment. Le test a été réalisé en parallèle sur deux éprouvettes.

Les renouvellements des lixiviats ont été effectués après les temps de contact suivants : 3, 5, 16, 24 heures, 3, 4, 5, 7 jours et 2 semaines.

× Évolution du pH en fonction du temps

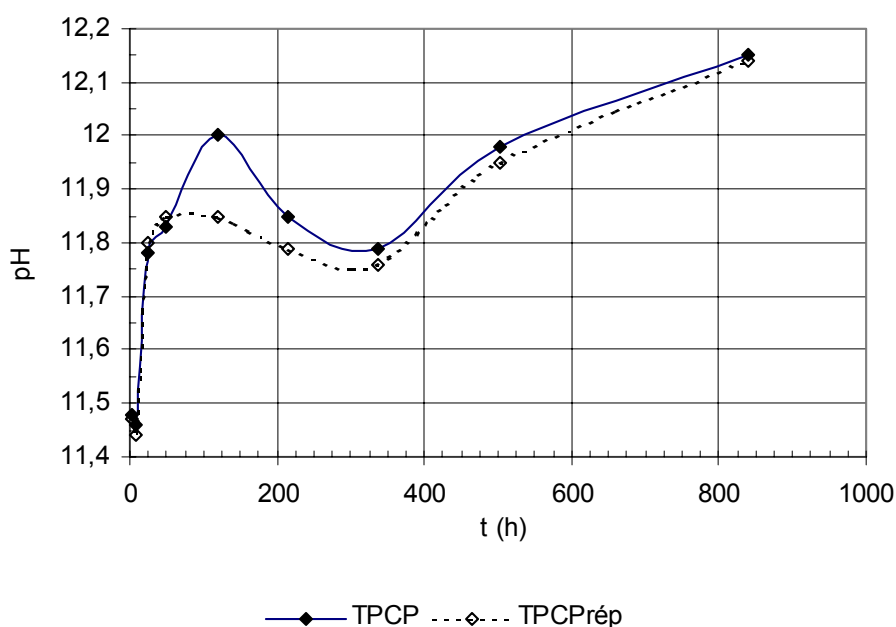


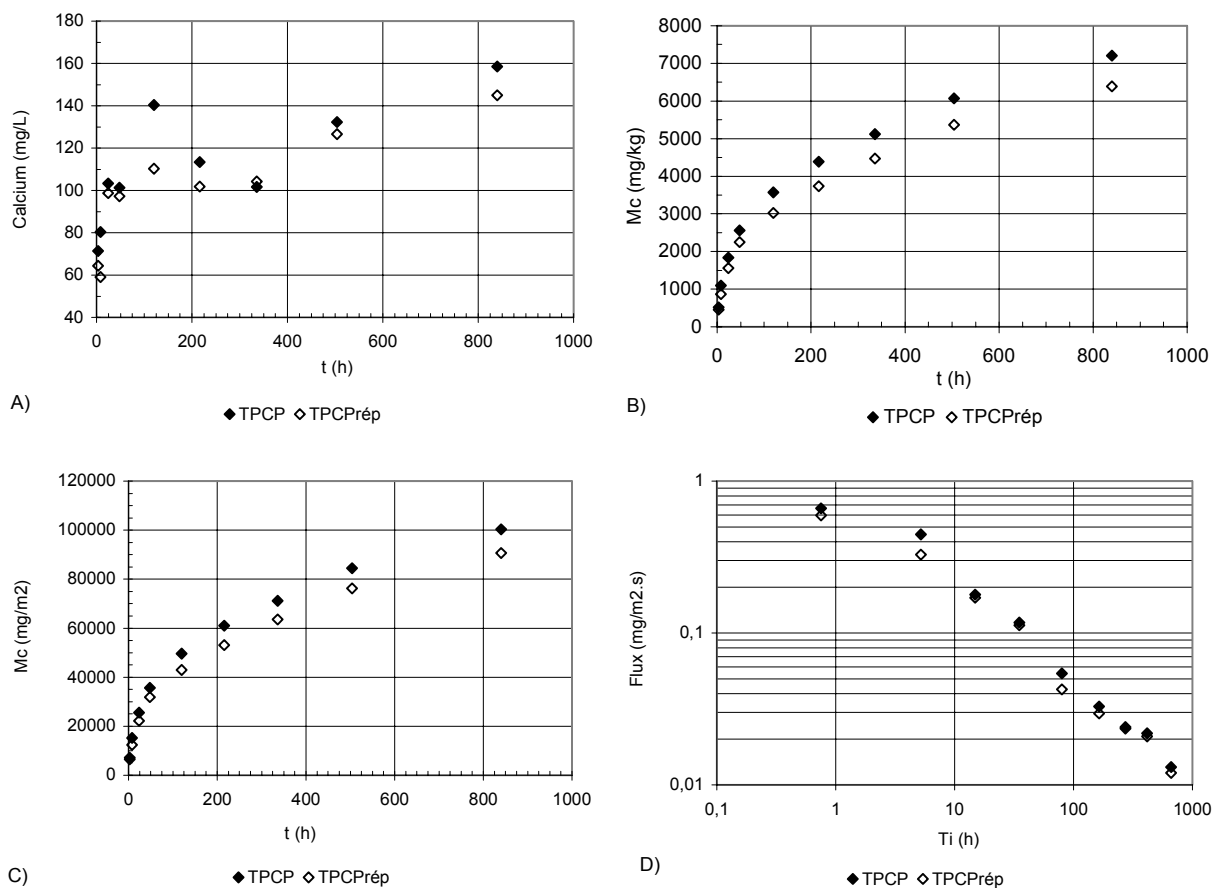
Figure 67 : Évolution du pH en fonction du temps

On note l'alcalinité des éluats, plus importants pour le matériau PCP que pour P.

Le pH des deux réplicats (figure 67) est quasiment identique sauf à t = 180 h où un écart (0,15 unités) est observé. Depuis le début du test, le pH des deux réplicats augmente régulièrement pour dépasser après 840 heures le pH 12.

x Comportement à la lixiviation des cations

• Relargage du calcium



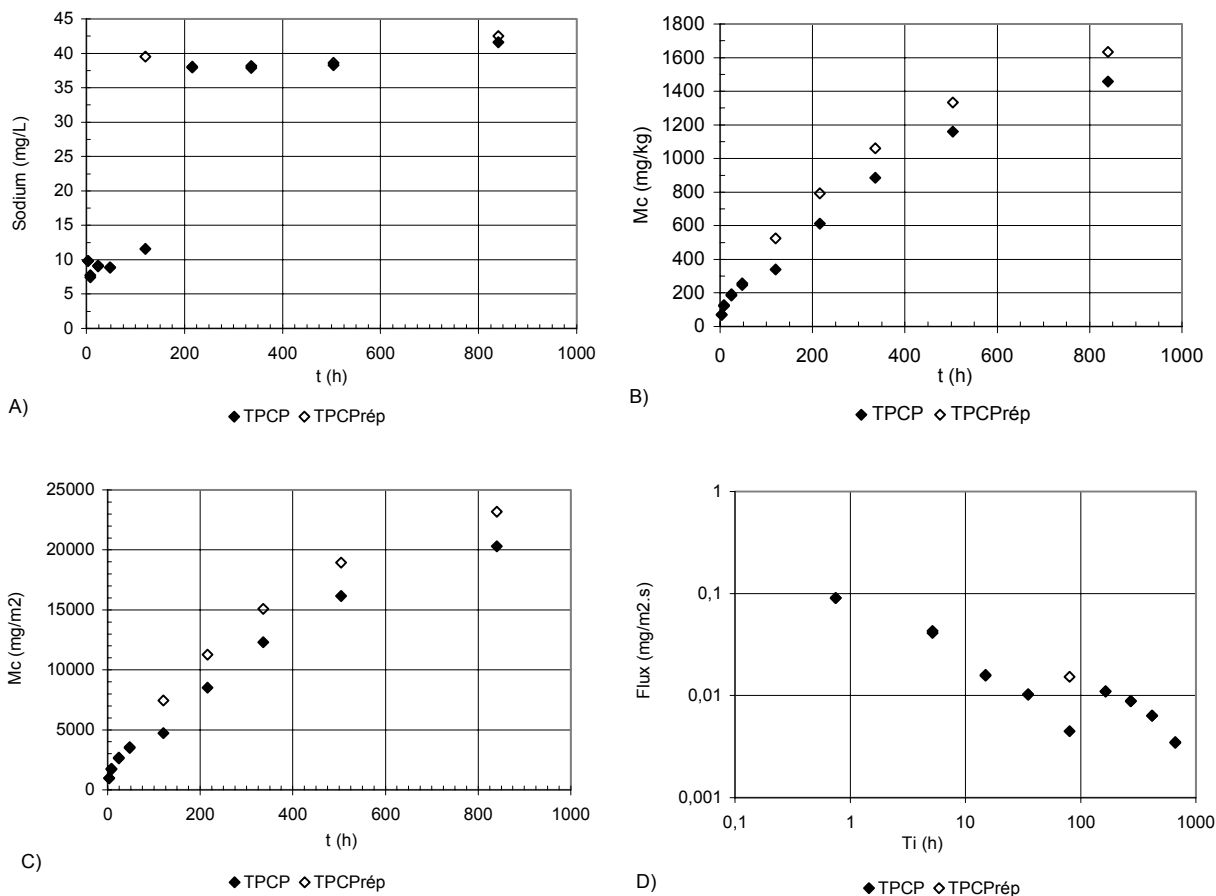
**Figure 68 : A) Concentration en calcium et
B) masse cumulée relarguée (mg/kg) en fonction du temps
C) masse cumulée relarguée (mg/m²) de calcium en fonction du temps
D) flux du calcium en fonction du temps quadratique**

Les concentrations en calcium des deux répliqués de la matrice PCP présentent une bonne reproductibilité générale (figure 68 A). Par rapport au test de solubilisation (figure 61), les concentrations en calcium obtenues lors du TLM sont 10 fois inférieures.

La masse cumulée relarguée de calcium (figure 68 B) suit la même évolution pour TPCP et TPCPrép. La légère différence de l'ordre de 10% peut être due soit à l'inhomogénéité du matériau soit à des erreurs d'analyses. En effet, la représentation des flux montrent plus particulièrement que deux séquences de lixiviation sont à l'origine de ces différences.

• Relargage du sodium

La concentration en sodium des éluats reste inférieure à celle observée lors de la CNA.



**Figure 69 : A) Concentration en sodium
 B) masse cumulée relarguée (mg/kg) de sodium en fonction du temps
 C) masse cumulée relarguée (mg/m²) de sodium en fonction du temps
 D) flux du sodium en fonction du temps quadratique**

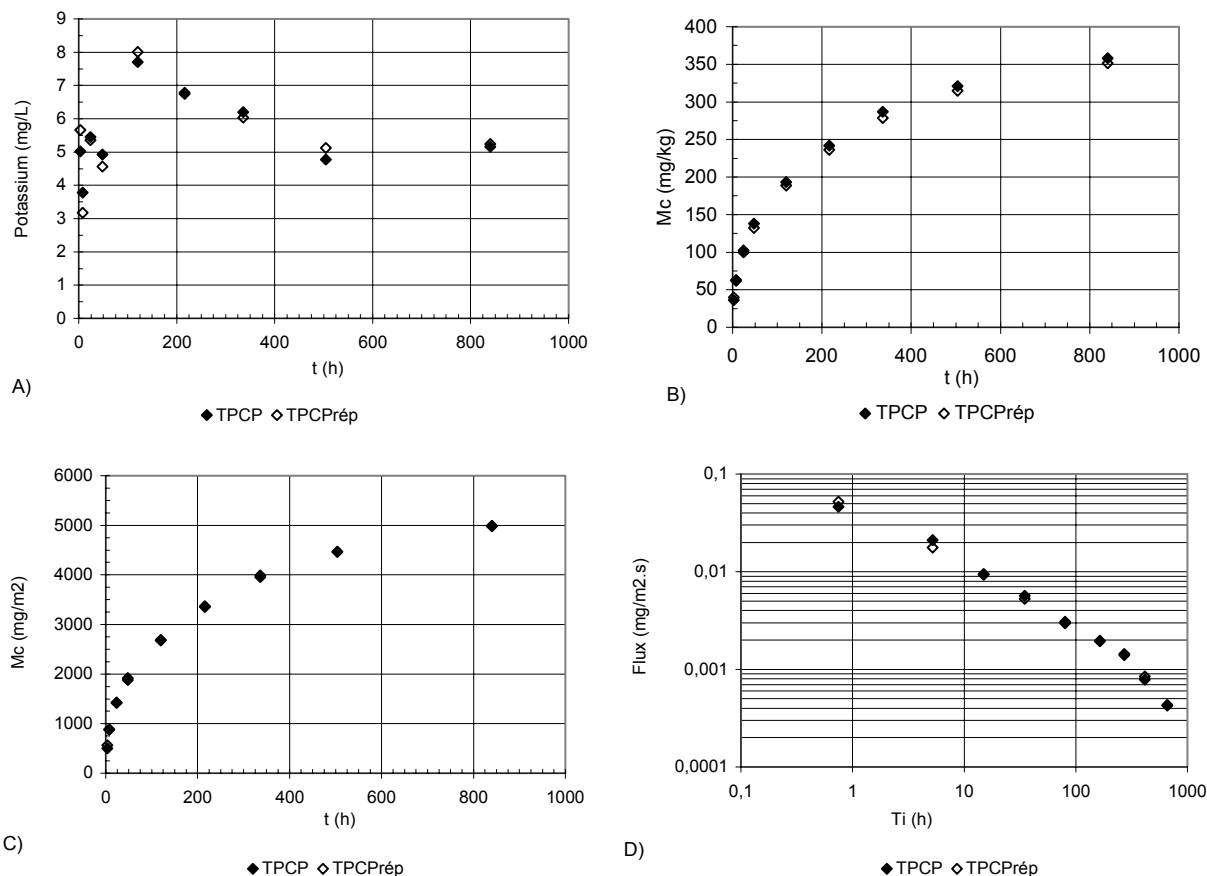
La reproductibilité des deux séries de lixiviations pour les concentrations en sodium (figure 69 A) est bonne. Jusqu'à $t = 48$ h, la concentration en sodium est faible (autour de 10 mg/l) puis elle augmente pour atteindre les 40 mg/l pour une éprouvette et ensuite pour la deuxième. C'est ce "retard" en relargage qui explique la différence de comportement observée dans les représentations suivantes (masse cumulée et respectivement flux).

La masse cumulée relarguée de sodium (figure 69 B) présente la même allure pour TPCP et TPCPrép. TPCPrép relargue plus de sodium que TPCP de 10% environ.

Le relargage du sodium augmente de façon régulière (le suivi expérimental est moins long que pour les autres matériaux).

- **Relargage du potassium**

La concentration en potassium dans les éluats est bien inférieure à celle observée dans les tests CNA.



**Figure 70 : A) Concentration en potassium
 B) masse cumulée relarguée (mg/kg) de potassium en fonction du temps
 C) masse cumulée relarguée (mg/m²) de potassium en fonction du temps
 D) flux du potassium en fonction du temps quadratique**

L'évolution des concentrations dans les lixiviats sont très proches dans les deux séries de lixiviation.

Ainsi, la masse cumulée relarguée (figure 70 B) est identique pour les réplicats TPCP et TPCPrép.

Le relargage continue : la dynamique du flux reste très proche de la pente $-0,5$, jusqu'à la fin du suivi expérimental.

Le relargage des anions et du pentachlorophénol n'a pas pu être suivi (problèmes de dosage analytique).

Les résultats obtenus pour le comportement du matériau PCP (essentiellement le suivi des cations) montrent un comportement proche des autres matériaux. Cependant, le polluant organique étudié ici a certaines caractéristiques physico-chimiques qui laissent supposer un comportement caractéristique lors de la lixiviation. Seul le comportement acido-basique du matériau le confirme partiellement, car le suivi analytique spécifique du PCP dans les éluats n'a pas été encore mis au point dans notre laboratoire.

7. COMPARAISON DES REPONSES DES MATERIAUX CONTENANT DES POLLUANTS ORGANIQUES AUX TESTS DE LIXIVIATION APPLIQUES.

Rappel :

Trois polluants organiques, le naphthalène, le phénanthrène et le pentachlorophénol, ont été solidifiés à l'aide de ciment Portland.

Quatre matériaux, deux contenant du naphthalène à 1% (N1) et respectivement 5% (N5) et les deux autres 1% de phénanthrène (P) et respectivement 1% de pentachlorophénol (PCP) ont été obtenus selon la même formulation.

L'étude des quatre matériaux avec les objectifs de caractériser :

- l'influence du pH sur la solubilisation des espèces contenues dans les matériaux,
- la composition de la solution du système poreux saturé des matériaux (eau des pores),
- le comportement à la lixiviation à l'eau déminéralisée des matériaux monolithiques,

a été réalisée selon les mêmes protocoles opératoires.

C'est ainsi que nous proposons la confrontation des résultats obtenus par l'application de la même procédure sur les matériaux à l'aide d'une seule représentation graphique pour chacun des paramètres suivis.

Il a été prouvé, lors de la présentation détaillée du programme expérimental, que la reproductibilité des résultats expérimentaux est très bonne. Pour cette raison et pour faciliter la lecture des graphiques nous avons choisi de représenter une seule série de données expérimentales considérée représentative de chacun des matériaux.

Nous pouvons donc comparer sur les mêmes graphiques :

- l'influence des différents polluants organiques et
- l'influence de deux niveaux de substitution d'un même polluant organique, à savoir le naphthalène à 1% et 5%.

a) POUVOIR BASIQUE DES MATERIAUX : EVOLUTION DU PH EN FONCTION DE LA QUANTITE D'ACIDE NITRIQUE (HNO_3) AJOUTEE.

La figure suivante présente la réponse, en terme de pH, des matériaux broyés en contact avec les quantités différentes d'acide nitrique (még/g matériau sec).

Il faut noter que les conditions thermodynamiques ne sont pas réunies pour que l'acide nitrique puisse agir, par exemple, comme agent de nitrification des HAPs.

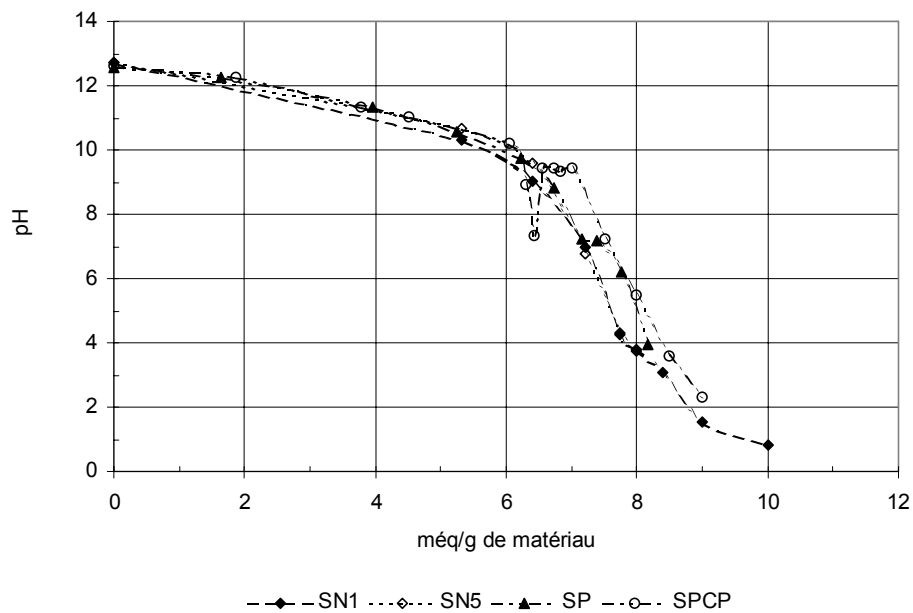


Figure 71 : Comportement acido-basique des matériaux étudiés

Le pH naturel des 4 matrices est pratiquement identique (12,55 pour P, 12,6 pour PCP et 12,7 pour N1 et N5), la nature du polluant n'a donc pas d'influence sur le pH naturel de la matrice.

La teneur en naphthalène (1 et 5%) dans la matrice n'influence pas la capacité du matériau à neutraliser l'acide.

De même, la nature du polluant (naphthalène, phénanthrène et pentachlorophénol) n'influence pas de manière significative la capacité de la matrice à neutraliser l'acide.

Cependant, quelques différences peuvent être notées. Ainsi, la matrice P se différencie des 3 autres pour des quantités d'acide ajoutées supérieure à 7 még/g jusqu'à 8 még/g où le pH est plus élevé que pour les matrices N1 et N5.

Le matériau contenant le pentachlorophénol (PCP), qui est un acide organique faible avec un pKa de 5,9, a un comportement légèrement différent. Ainsi, un "plateau" significatif d'un pouvoir tampon du matériau est observé au pH 9. Ceci pourrait être relié à la forme anionique majoritaire dans laquelle se trouverait le radical organique dans la solution des pores.

b) SOLUBILISATION DES ESPECES EN FONCTION DU PH (TEST CNA)

× Cations

Dans les trois graphiques suivants, nous présentons l'évolution des concentrations (mg/l) en calcium, sodium et potassium dans les différentes solutions stationnaires (pH entre 1 et 13).

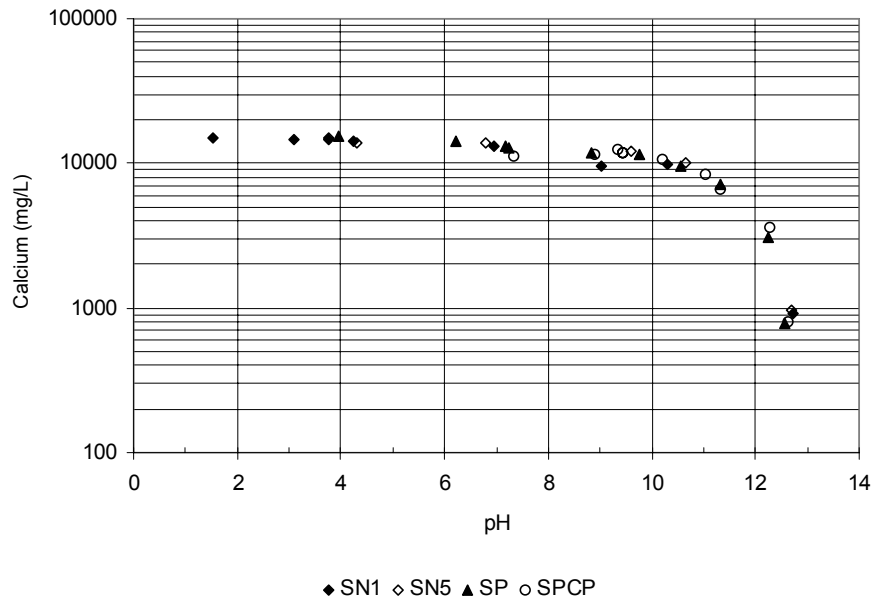


Figure 72 : Solubilisation du calcium en fonction du pH

La solubilisation du calcium en fonction du pH (figure 72) a la même allure pour les quatre matériaux (N1, N5, P et PCP) étudiés. Les quatre matrices solubilisent les mêmes quantités de calcium. La nature du polluant et la teneur en polluant (naphtalène 1 et 5%) n'influent pas significativement sur le solubilisation du calcium en fonction du pH.

La solubilisation observée pour le calcium dépend du pH en accord avec son comportement connu. De pH 12,6 à 10, la quantité de calcium solubilisée passe de 700 à 10000 mg/l. Ensuite elle passe à 15000 mg/l.

En conclusion, la solubilisation du calcium pour les quatre matériaux est contrôlée par le pH des solutions, en accord avec le comportement acido-basique similaire des quatre matériaux.

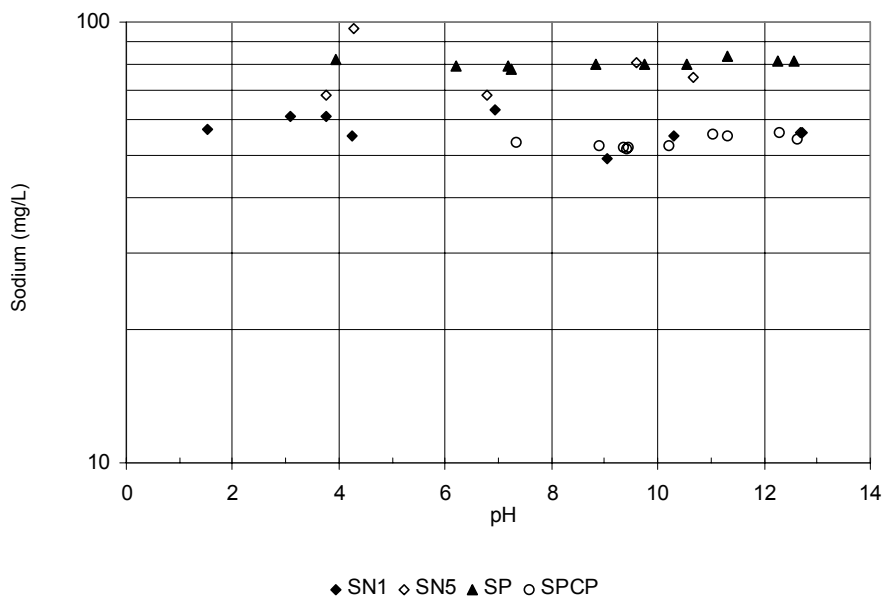


Figure 73 : Solubilisation du sodium en fonction du pH

La solubilisation du sodium (figure 73) ne dépend pratiquement pas du pH pour les mêmes matériaux.

Le graphique montre une légère influence du polluant et de la teneur en polluant organique (naphtalène 1 et 5%) sur la solubilisation du sodium. Ainsi deux niveaux de solubilisation semblent s'identifier, surtout pour les pH très basiques :

- les matrices N1 et PCP présentent les mêmes quantités de sodium solubilisées,
- les matrices N5 et P solubilisent plus de sodium que les matrices N1 et PCP. Cette différence est d'environ 40 %.

Pour la même quantité de polluant, la matrice contenant du phénanthrène relargue plus de sodium que les matrices contenant du naphtalène et du pentachlorophénol.

En conclusion, la plus forte concentration en naphtalène et respectivement l'hydrocarbure aromatique le plus grand (P) augmentent le niveau de solubilisation du sodium dans la zone des pH alcalins.

Quand l'attaque acide devient plus significative et donc l'intégrité du matériau est affectée, cette différence de solubilisation tend à diminuer.

On rappelle ici que le sodium est souvent utilisé comme un traceur pour l'étude de la lixiviation. Son rôle comme indicateur de l'influence éventuelle du polluant organique dans le processus d'hydratation du ciment reste à confirmer.

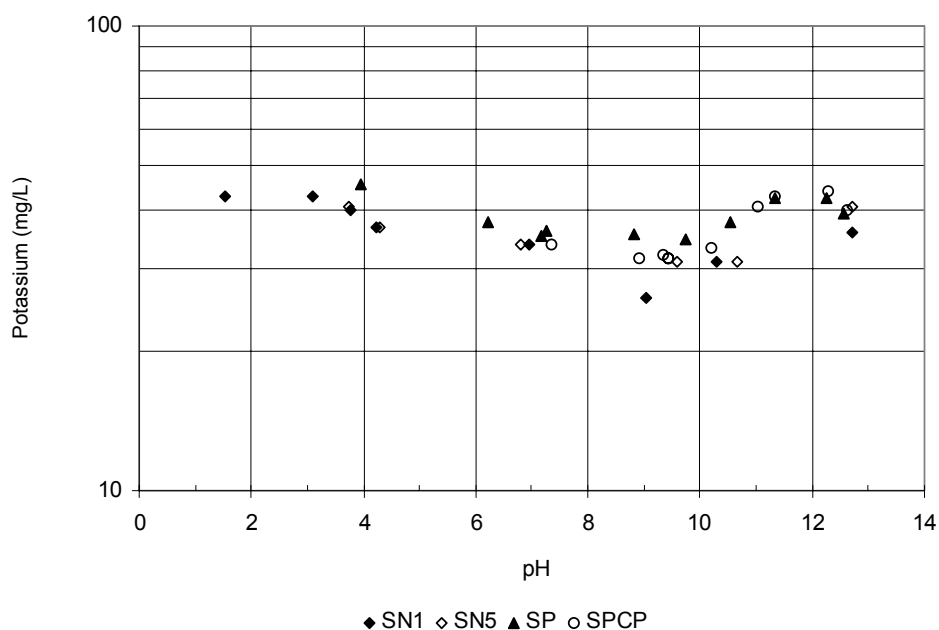


Figure 74 : Solubilisation du potassium en fonction du pH

La solubilisation du potassium (figure 74) ne se modifie pas sensiblement avec le pH, la teneur en polluant (naphtalène 1 et 5%) ou la nature du polluant (N, P et PCP). En effet le relargage du potassium est le même pour les matrices N1, N5, P et PCP.

En conclusion, la nature du polluant (naphtalène, phénanthrène et pentachlorophénol) et la teneur en polluant (naphtalène 1 et 5%) n'ont pas d'influence sur la solubilisation du calcium et du potassium.

Cependant, pour la solubilisation du sodium, une influence a été constatée concernant la teneur en polluant dans la matrice (naphtalène 1 et 5%) et la nature du polluant. Ainsi la matrice N1 solubilise moins de sodium que la matrice N5. Pour la même teneur en polluant, la matrice P solubilise plus de sodium que les matrices N1 et PCP.

× Anions

Dans les graphiques suivants, nous présentons l'évolution des concentrations des chlorures et sulfates (mg/l) en fonction du pH des solutions considérées stationnaires.

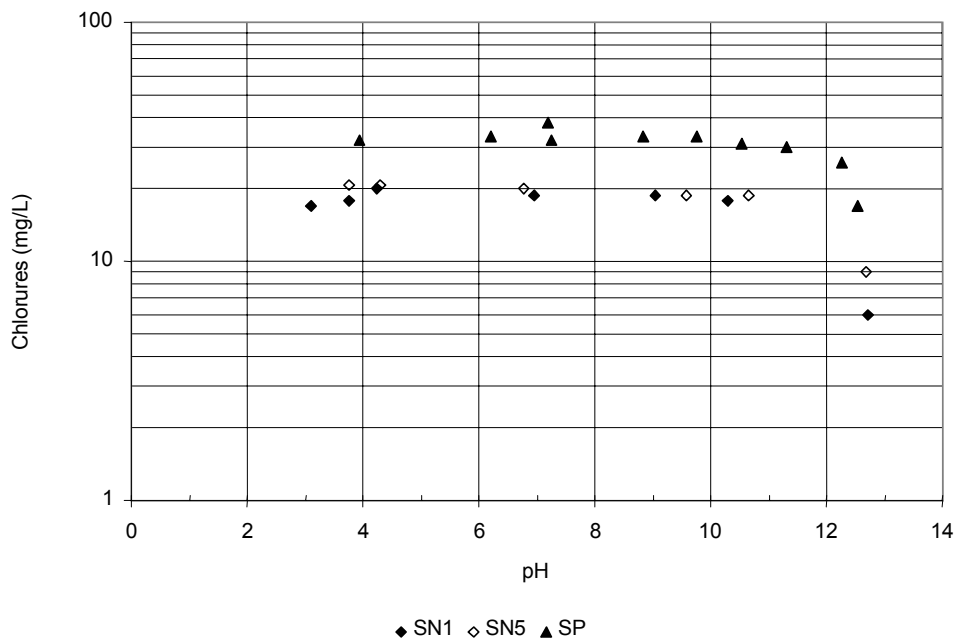


Figure 75 : Solubilisation des chlorures en fonction du pH

Le niveau de solubilisation des chlorures par les matériaux est faible : 20 – 30 mg/l.

La solubilisation des chlorures (figure 75) est constante jusqu'à pH 10, puis la quantité de chlorures solubilisée diminue pour les pH > 10, ce pour les 3 matrices.

Les deux matrices N1 et N5 solubilisent les mêmes quantités de chlorures : la teneur en naphtalène n'a donc pas d'influence.

Par contre les quantités de chlorures solubilisées varient suivant la nature du polluant (naphtalène ou phénanthrène) : la matrice P solubilise deux fois plus de chlorures que les matrices N1 et N5.

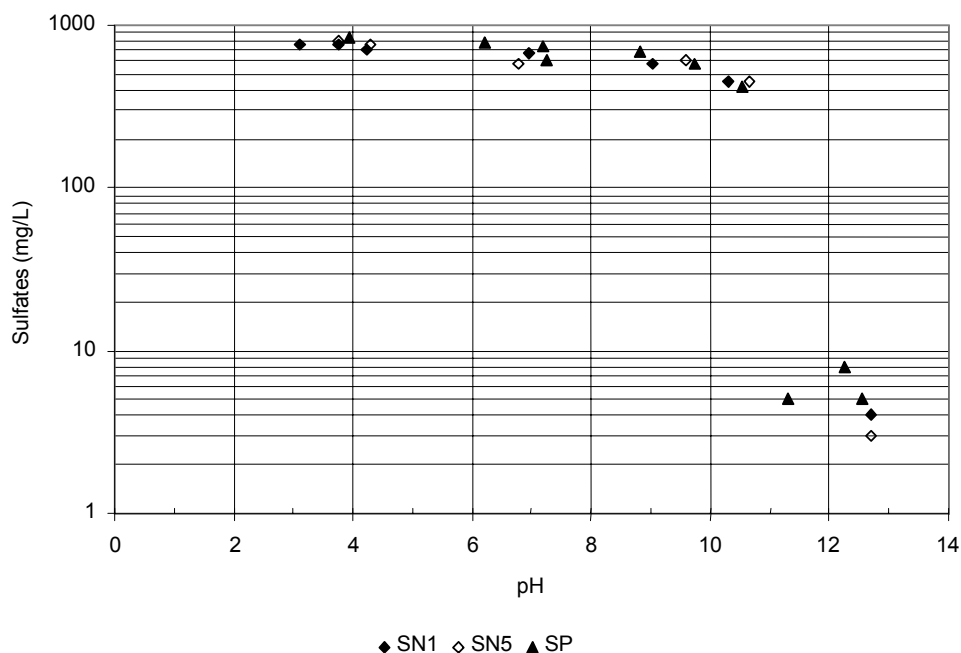


Figure 76 : Solubilisation des sulfates en fonction du pH

Les concentrations en sulfates (figure 76) des solutions obtenues par le test CNA appliqué sur trois matériaux sont très proches. Elles sont également d'un ordre de grandeur supérieur aux concentrations de chlorure. La solubilisation des sulfates présente une très faible diminution de pH 3 jusqu'à pH 10,5 et rapidement jusqu'à pH 13. La nature du polluant (naphtalène ou phénanthrène) n'a pas d'influence sur le comportement des sulfates, de même que la quantité de polluant introduit dans la matrice.

En conclusion, le comportement des anions est peu influencé par les polluants organiques suivis.

× **Solubilisation des polluants organiques suivis (naphtalène et phénanthrène)**

Rappel des solubilités dans l'eau à 20°C des polluants étudiés :

- Naphtalène : S = 32 mg/l
- Phénanthrène : S = 1,7 mg/l
- Pentachlorophénol : S = 14 mg/l

Dans le graphique suivant, nous rendons les résultats obtenus pour les matériaux contenant du naphtalène (1% et 5%) et du phénanthrène. Pour le dosage du pentachlorophénol, nous avons rencontré des difficultés.

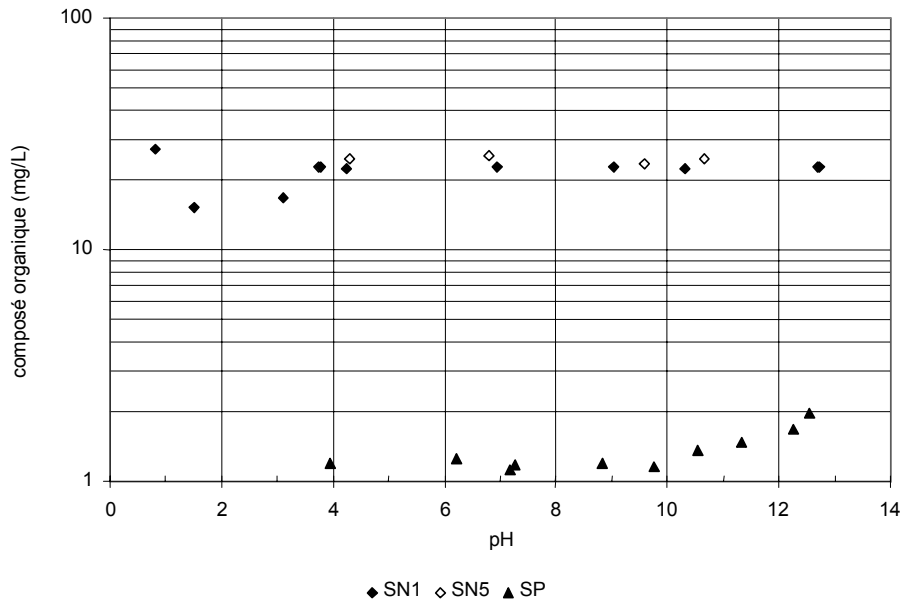


Figure 77 : Solubilisation du naphthalène et du phénanthrène en fonction du pH

La figure 77 compare la solubilisation en fonction du pH des trois matériaux contenant respectivement du naphthalène, pour 2 teneurs en polluant différentes : 1 et 5% et de phénanthrène, 1%.

Deux intensités de solubilisation apparaissent : les niveaux de concentration en naphthalène des solutions du test sont vingt fois supérieures aux niveaux de concentration atteints pour le phénanthrène.

Les deux matériaux contenant du naphthalène observent le même comportement, à savoir :

- solubilisation indépendante du pH des solutions
- solutions saturées en naphthalène (de l'ordre de 25 mg/l) et donc indépendantes du contenu initial en naphthalène du matériau.

Il semble que la solubilisation du naphthalène, dans les conditions expérimentales du test (solutions à force ionique importante), soit peu modifiée par rapport à la solubilisation dans l'eau pure à 25°C.

Cependant, la solubilisation du phénanthrène varie légèrement en fonction des conditions de pH, tout en restant dans les limites de sa solubilité dans l'eau pure à 20°C.

c) ESTIMATION DE LA COMPOSITION DE L'EAU DES PORES (EP)

Le pH de l'eau contenue dans le système poreux saturé des matériaux (P et PCP), estimé par le test EP varie faiblement avec le ratio L/S. Il est situé entre 12,6 et 12,9 en accord avec le résultat de test CNA. La solution contenue dans le système poreux est fortement alcaline.

Dans les graphiques suivants nous présentons l'influence du ratio liquide/solide sec, L/S, sur la solubilisation des cations Ca, Na et K, et ceci pour les deux matériaux.

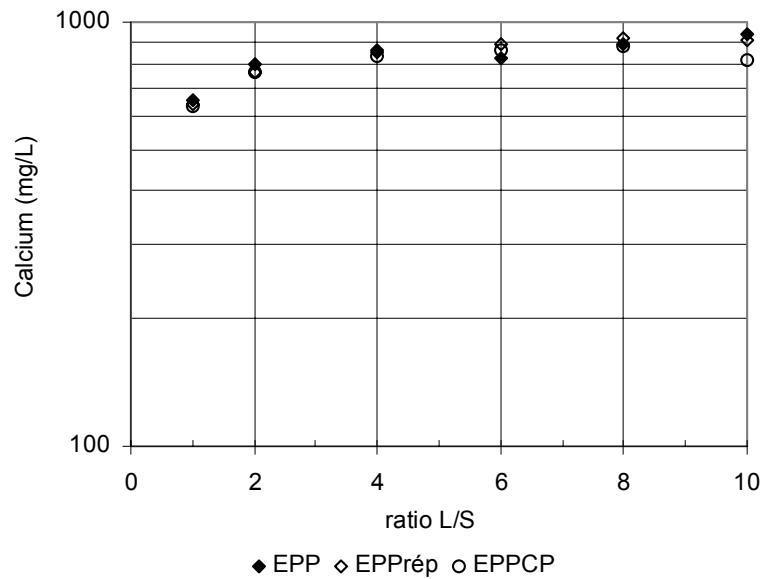


Figure 78: Solubilisation du calcium en fonction du ratio L/S

La concentration en calcium (figure 78) est la même pour la matrice P et PCP. La solubilisation du calcium ne dépend pas de la nature du polluant et augmente avec le ratio L/S.

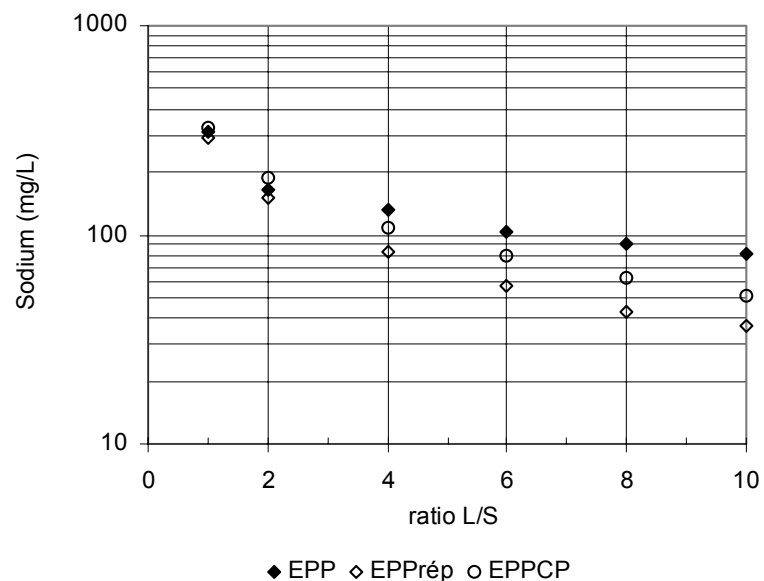


Figure 79 : Solubilisation du sodium en fonction du ratio L/S

La concentration en sodium des éluats (figure 79) diminue du ratio L/S = 1 à 10. Elle passe de 300mg/l à 40 mg/l pour EPPCP et respectivement à 70 mg/l pour EPP.

Des différences de concentration en sodium sont observées entre les différents échantillons suivis, pour le même matériau et le même L/S.

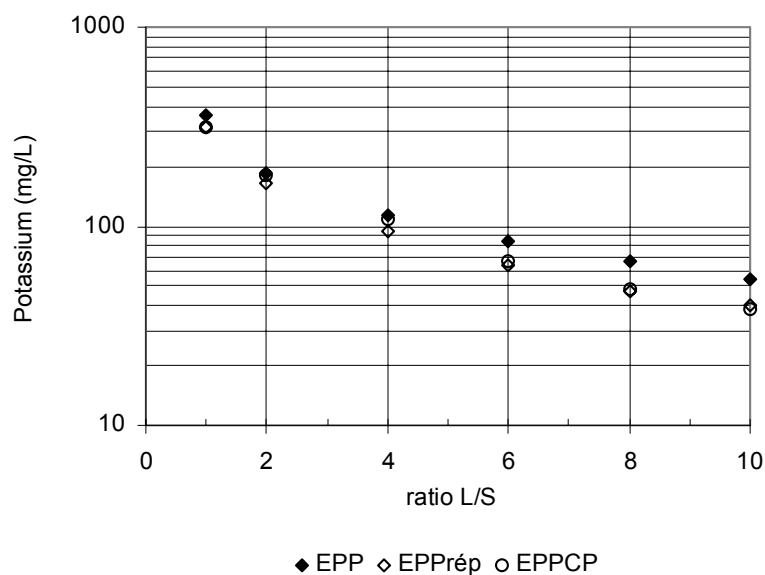


Figure 80 : Solubilisation du potassium en fonction du ratio L/S

De même que pour le sodium, la concentration en potassium (figure 80) diminue au fur et à mesure que le ratio L/S augmente.

Le comportement observé pour les cations dosés peut être considéré comme "classique" : pendant l'augmentation du rapport L/S, la concentration en calcium augmente et celles de sodium et de potassium diminuent. En effet, la solubilisation des alcalins, très importante et peu influencée par le contexte physico-chimique de la solution assure une masse solubilisée relativement constante (indépendante de L/S). Le pH des solutions se modifie en conséquence et augmente la solubilisation du calcium avec le L/S, car sa solubilisation est contrôlée par le pH du système.

Le comportement du phénanthrène fait apparaître une concentration indépendante du ratio L/S, qui reste située entre 1 et 2 mg/l. Cette concentration correspond au niveau de solubilisation observé lors du test CNA pour l'intervalle de pH mesuré ($12,7 \pm 0,2$).

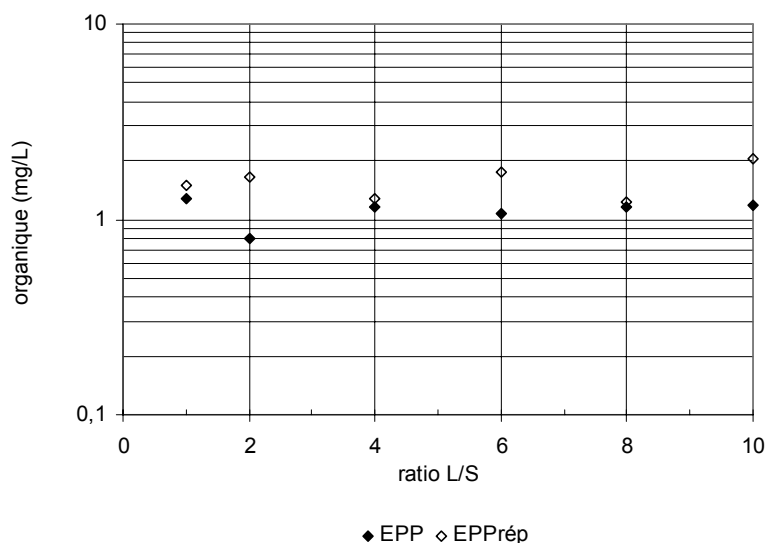


Figure 81 : Solubilisation des composés organiques en fonction du ratio L/S

Il apparaît donc que les solutions sont saturées en phénanthrène et, comme la dépendance de sa solubilisation en fonction du pH est très faible, les concentrations successives sont pratiquement constantes.

Le comportement reste à valider pour d'autres polluants organiques.

d) ETUDE DU COMPORTEMENT DYNAMIQUE A L'EAU DEMINERALISEE DES POLLUANTS CONTENUS DANS LES MATERIAUX MONOLITHIQUES : TEST TLM

L'étude du comportement dynamique à la lixiviation à l'eau déminéralisée des matériaux monolithiques poreux passe dans notre étude par l'application d'un test spécifique, décrit dans la "boîte à outils" présentée précédemment : le TLM. Le comportement à la lixiviation des polluants est décrit à travers les paramètres physico-chimiques des solutions de lixiviation recueillies en fin de chaque séquence.

En effet, le renouvellement de la solution de lixiviation (éluat) est réalisé à des échéances définies au préalable. Le but est d'assurer un gradient de concentration jugé suffisant entre la solution du système poreux et l'éluat, à l'origine du flux de polluant solubilisé transféré par la lixiviation du matériau.

Les conditions expérimentales, notamment le choix du rapport liquide/solide 10 et de l'eau déminéralisée comme lixiviant permettent au matériau "d'imposer" certaines de ses caractéristiques aux lixiviats, comme par exemple le pH.

Il faut également noter que les matériaux étudiés ont des compositions très proches, notamment en ce qui concerne leur contenu en liant.

Le temps total de lixiviation a été de 3792 heures (soit 158 jours) pour les matériaux N1 et de 2904 heures (soit 121 jours) pour N5, de 2784 heures (soit 116 jours) pour les éprouvettes du matériau P et de 840 heures (soit 35 jours) pour le matériau PCP.

Dans les graphiques suivants nous comparons les résultats obtenus pour les quatre matériaux (et toutes les éprouvettes).

× Évolution du pH en fonction du temps

La figure 82 montre une bonne reproductibilité du pH des lixiviats quelle que soit la matrice étudiée, l'évolution du pH est similaire : après la première séquence de lixiviation, le pH monte pour se situer dans la région de pH 11-12. Pour les essais suivis au delà de 100 jours de lixiviation on observe la diminution du pH des lixiviats. Quelques points particuliers sont situés à l'écart de la tendance générale et ont été discutés lors de la présentation matériau par matériau.

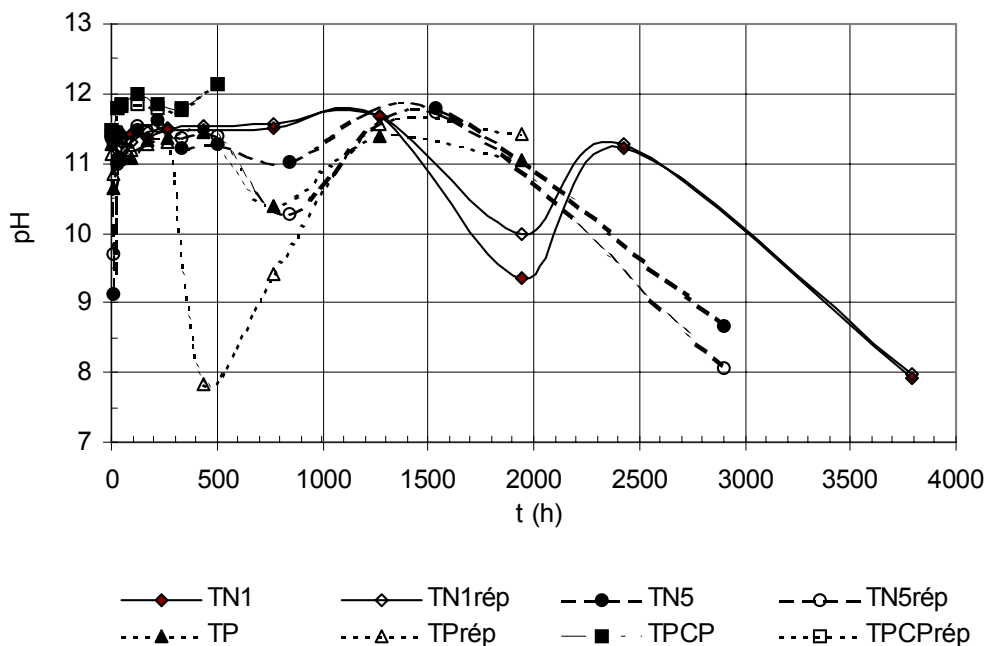


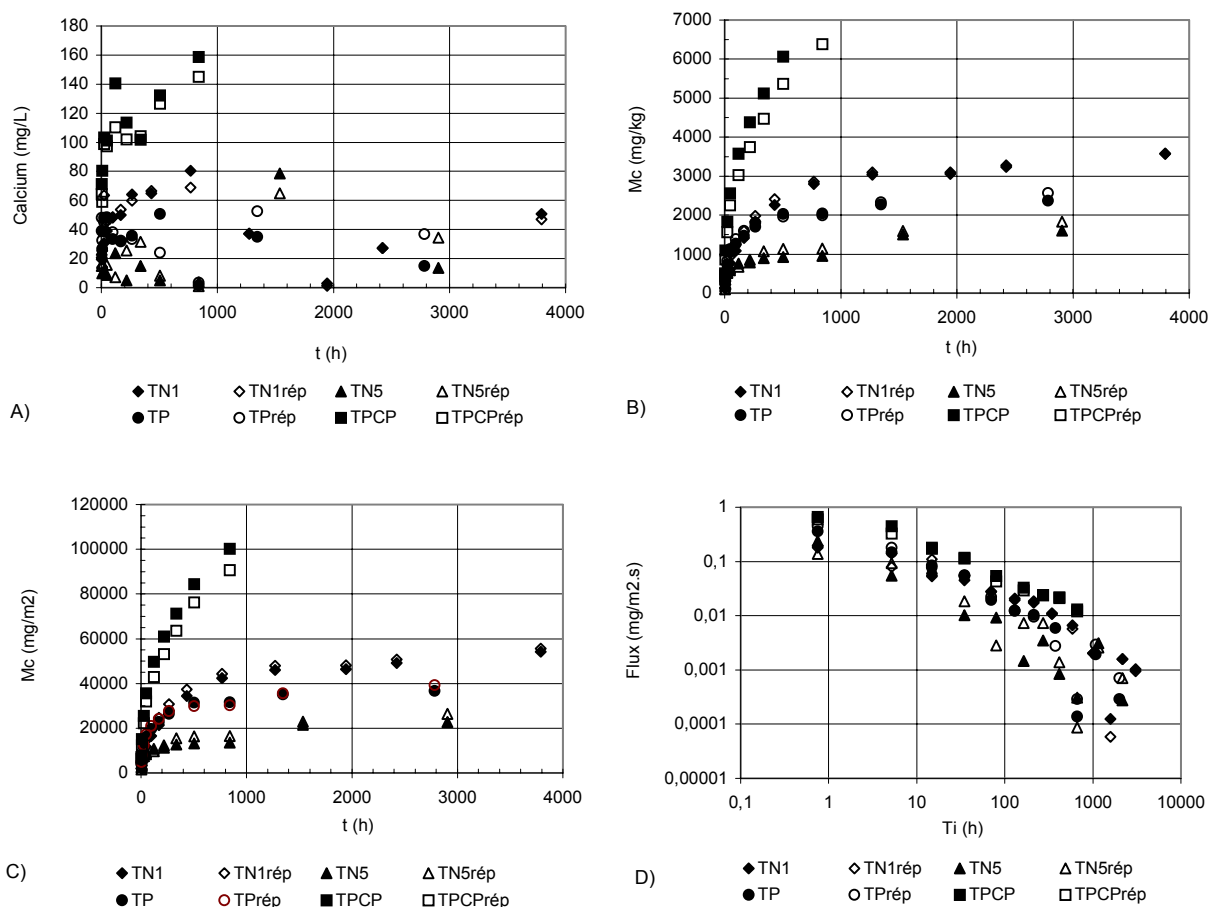
Figure 82 : Évolution du pH en fonction du temps

Si dans les premières séquences de lixiviation, où le temps de contact est relativement réduit, les phénomènes de surface (lavage par exemple) ont une contribution importante, celle-ci diminue avec l'augmentation du rôle du transport vers l'éluat pour les séquences plus longues de lixiviation.

On observe que le matériau contenant le PCP a un comportement légèrement plus alcalin que les autres.

× Relargage du calcium

Les concentrations en calcium sont inférieures dans les éluats du TLM aux concentrations dosées dans les tests ANC : le relargage ne semble pas contrôlé par la saturation en calcium des éluats.



**Figure 83 : A) Concentration en calcium
 B) masse relarguée cumulée de calcium en fonction du temps
 C) masse cumulée relarguée (mg/m²) de calcium en fonction du temps
 D) flux du calcium en fonction de la période quadratique**

Les concentrations en calcium (figure 83 A) pour la matrice PCP sont largement supérieures à celles des matrices P, N1 et N5. Ceci n'est pas observé lors du test de solubilisation en fonction du pH où les concentrations en calcium sont identiques pour les quatre matériaux.

La masse cumulée relarguée (figure 83 B) de calcium est supérieure pour la matrice PCP par rapport aux trois autres matrices. A $t = 840$ h, la matrice PCP relargue 6 fois plus de calcium que la matrice N5, 3 fois plus que la matrice P et 2 fois plus que la matrice N1.

Les résultats du relargage du calcium sont reproductibles pour les répliques de chaque matrice (N1, N5, P et PCP) (figure 83 A et C).

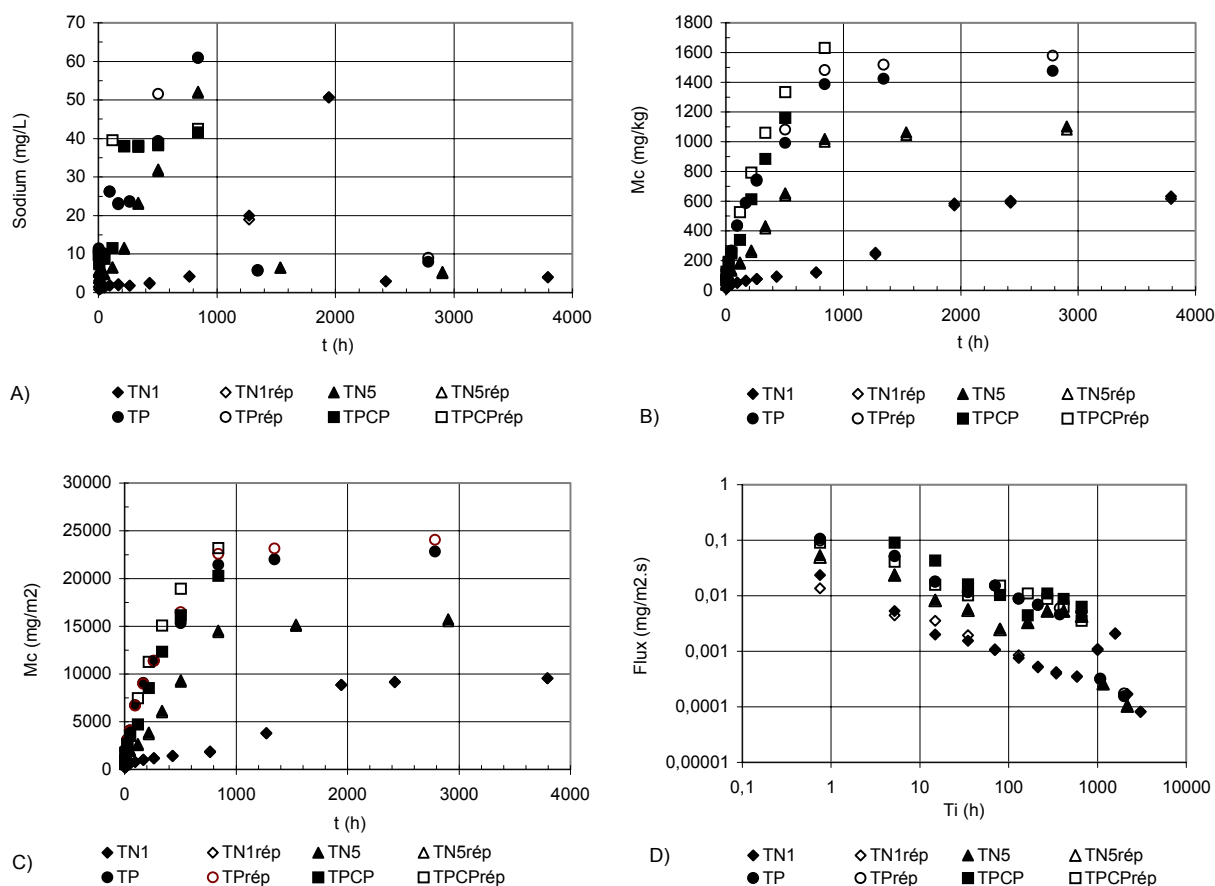
La figure 83 met bien en évidence le fait que le relargage du calcium varie en fonction de la teneur en polluant (naphtalène 1 et 5%) et respectivement de la nature du polluant (N, P et PCP) pour la même teneur en polluant.

Les flux de calcium connaissent la même tendance pour toutes les éprouvettes. Relativement bien regroupé au début, ils s'écartent plus après 100 heures de lixiviation car les dynamiques et les intensités observées sont différentes entre les matériaux : plus proches d'une pente -0,5 pour le matériau PCP et de plus en plus faibles pour N1, P et N5.

× Relargage du sodium

Les concentrations en sodium (figure 84 A) sont très proches pour les matériaux PCP, P et N5. N1 présente des concentrations inférieures en sodium.

Les concentrations en sodium sont bien inférieures pour le TLM aux concentrations obtenues pour les quatre matrices lors du test de solubilisation en fonction du pH.



**Figure 84 : A) Concentration en sodium
B) masse cumulée relarguée (mg/kg) du sodium en fonction du temps
C) masse cumulée relarguée (mg/m²) de sodium en fonction du temps
D) flux du sodium en fonction de la période quadratique**

Trois niveaux de relargage du sodium sont observés :

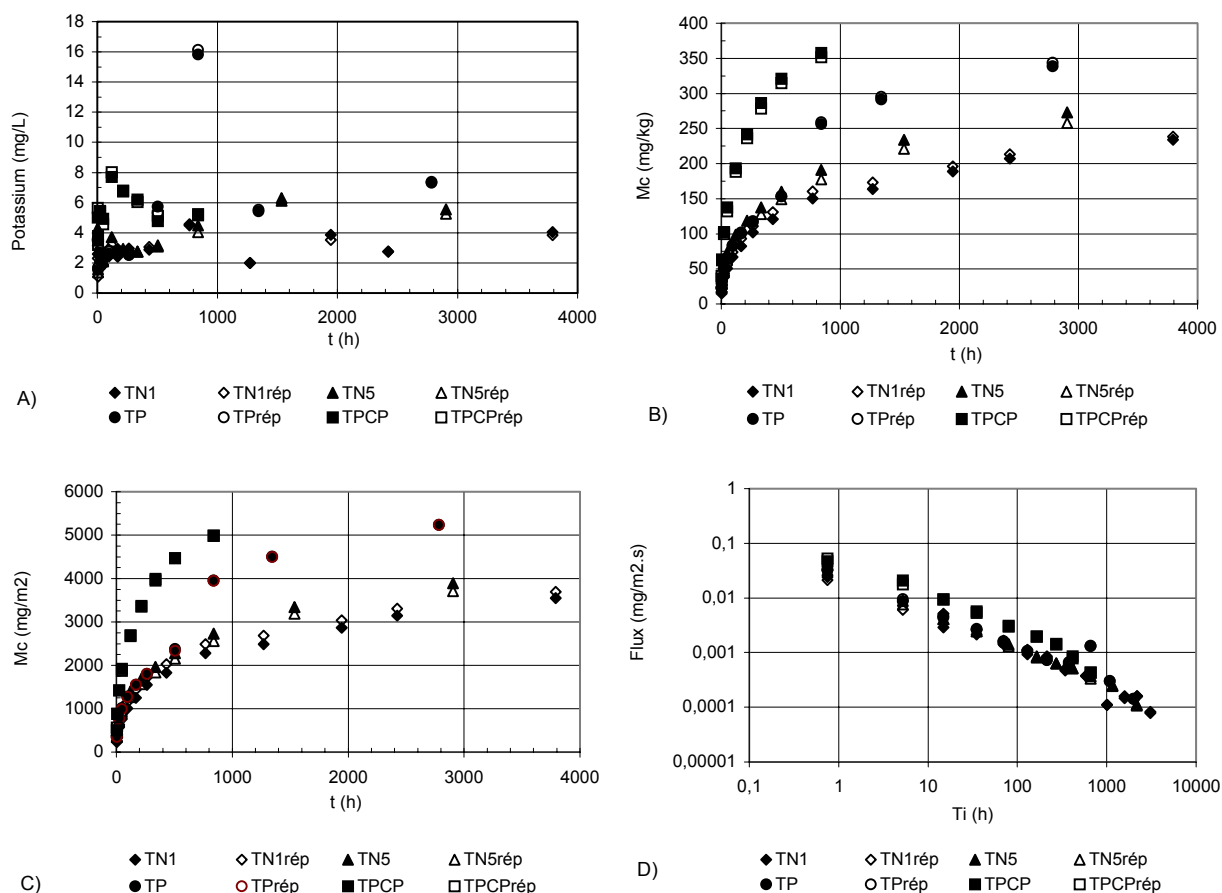
- de l'ordre de 25g/m² pour les matériaux P et PCP,
- de l'ordre de 15g/m² pour le matériau N5 et
- de l'ordre de 10g/m² pour le matériau N1.

Ainsi, la teneur en polluant organique (N1 et N5) et respectivement le type de polluant semblent avoir une influence sur le comportement du sodium. Cependant, le comportement devrait être confirmé par des tests supplémentaires.

Les flux de sodium relargués ont des dynamiques similaires, très proches d'une pente de - 0,5.

× Relargage du potassium

Les concentrations en potassium (figure 85 A) pour les quatre matériaux sont assez proches, quelque soit le temps de lixiviation. Ces concentrations sont en moyenne 4 fois supérieures à celles obtenues pour le test de solubilisation en fonction du pH.



**Figure 85 : A) Concentration en potassium
 B) masse cumulée relarguée (mg/kg) de potassium en fonction du temps
 C) masse cumulée relarguée (mg/m²) de potassium en fonction du temps
 D) flux du potassium en fonction de la période quadratique**

Trois niveaux de relargage cumulé sont observés vers 1000 heures de lixiviation :

- le plus élevé, celui du matériau P,
- le niveau intermédiaire, du matériau P,
- le niveau le plus bas, des matériaux N (N1 et N5).

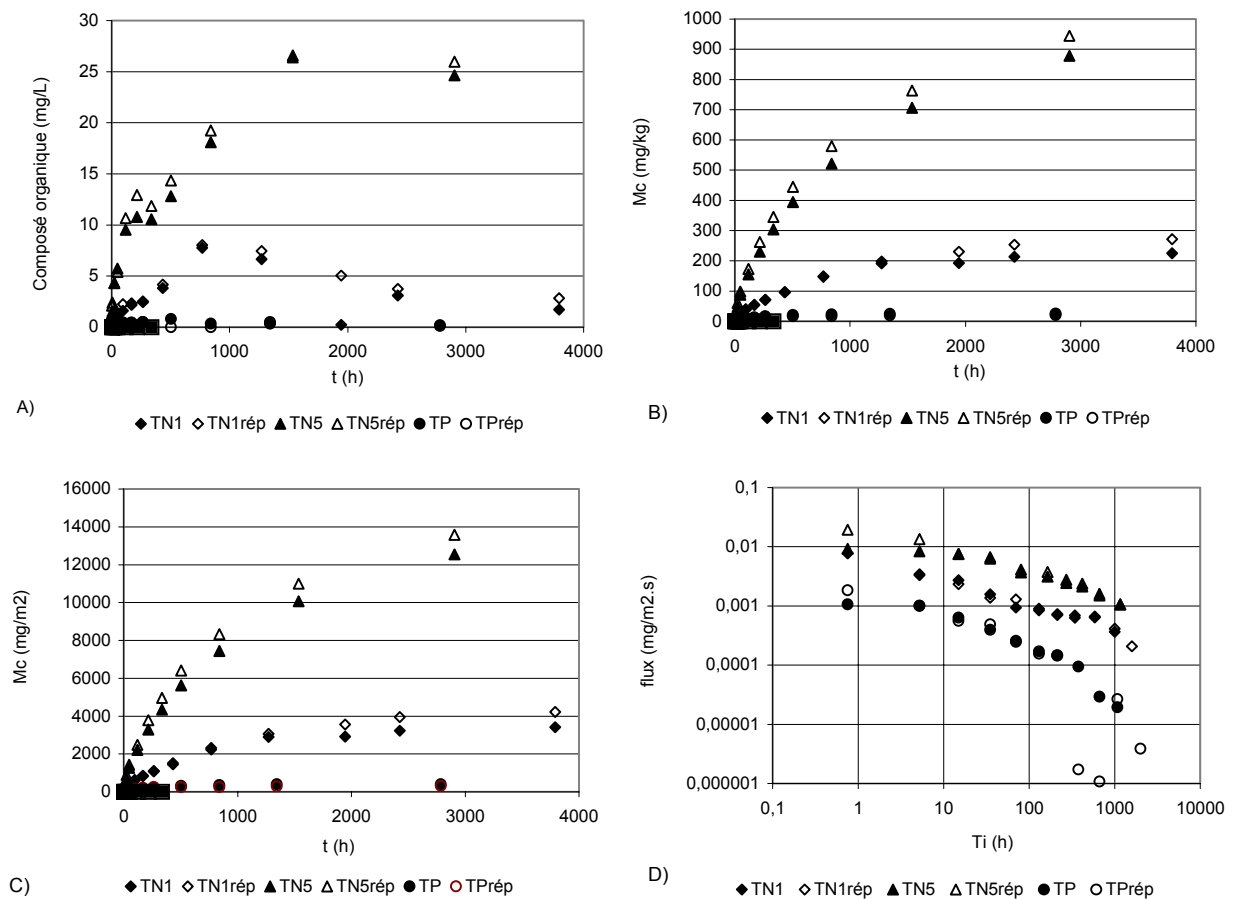
La teneur en polluant (naphtalène 1 et 5 %) n'influence pratiquement pas le relargage du potassium.

Par contre, la nature du polluant (naphtalène, phénanthrène et pentachlorophénol) influe (faiblement) sur l'intensité du relargage du potassium mais pas sur sa dynamique, comme le montre la représentation des flux.

× Relargage du naphtalène et du phénanthrène

Les trois niveaux de concentration observés pour les deux polluants organiques suivis montrent :

- la dépendance de la concentration dans le lixiviat du contenu en polluant : le relargage du naphtalène est 4 fois plus important pour N5 que pour N1, et ceci malgré l'apparition probable de la saturation en naphtalène des deux derniers éluats obtenus pour N5 (concentrations de l'ordre de 25mg/l, limite de solubilisation obtenue par le test CNA).
- le rôle de la solubilité des polluants organiques lors de la lixiviation : le phénanthrène est d'environ 20 fois moins solubles que le naphtalène.



**Figure 86 : A) Concentration en naphtalène, phénanthrène
 B) masse cumulée relarguée (mg/kg) du naphtalène, phénanthrène en fonction du temps
 C) masse cumulée relarguée (mg/m²) du naphtalène, phénanthrène en fonction du temps
 D) flux du naphtalène, phénanthrène en fonction de la période quadratique**

La dynamique du relargage cumulé, comme celle des flux, montrent un ralentissement du transfert vers la fin du suivi de la lixiviation.

Cependant, ce ralentissement semble moins important pour les polluants organiques que pour les alcalins, notamment pour le potassium dans les mêmes séries d'expérimentations.

Liste des abréviations utilisées dans ce chapitre

ICP-AES	Spectrométrie d'Emission Atomique à Plasma Inductif (Inductively Couple Plasma Atomic Emission Spectrometry)
ICP/MS	Spectrométrie de Masse par Ionisation à Plasma Inductif (Inductively Couple Plasma Mass Spectrometry)
L/S	ratio liquide/solide en L/kg
HPLC	Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP) (High Performance Liquid Chromatography)
CPA	Ciment Portland Artificiel
N	Naphtalène
P	Phénanthrène
PCP	Pentachlorophénol
E/C	rapport Eau/Ciment
PP	Polypropylène
HAPs	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
TLM	Test de Lixiviation sur Monolithe
CNA	Capacité de Neutralisation Acide
EP	test de l'Eau des Pores
Mc	Masse cumulée relarguée par le monolithe (mg/m^2)
t	Temps cumulée de lixiviation (h)
Ti	temps quadratique de lixiviation (h)

N1	pour le mortier contenant 1% de naphtalène
N5	pour le mortier contenant 5% de naphtalène
P	pour le mortier contenant 1% de phénanthrène
PCP	pour le mortier contenant 1% de pentachlorophénol

Pour le test de solubilisation en fonction du pH :

SN1	pour le mortier contenant 1% de naphtalène (matrice N1)
SN5	pour le mortier contenant 5% de naphtalène (matrice N5)
SP	pour le mortier contenant 1% de phénanthrène (matrice P)
SPCP	pour le mortier contenant 1% de pentachlorophénol (matrice PCP)

Pour le test de lixiviation sur monolithe :

TN1	pour la lixiviation du mortier contenant 1% de naphtalène (matrice N1)
TN1rép	réplicat pour la lixiviation du mortier contenant 1% de naphtalène (matrice N1)
TN5	pour la lixiviation du mortier contenant 5% de naphtalène (matrice N5)
TN5rép	réplicat pour la lixiviation du mortier contenant 5% de naphtalène (matrice N5)
TP	pour la lixiviation du mortier contenant 1% de phénanthrène (matrice P)
Tprép	réplicat pour la lixiviation du mortier contenant 1% de phénanthrène (matrice P)
TPCP	lixiviation pour le mortier contenant 1% de PCP (matrice PCP)
TPCPrép	réplicat pour la lixiviation du mortier contenant 1% de PCP (matrice PCP)

Pour le test de l'eau des pores :

EPP	pour la lixiviation du mortier contenant 1% de phénanthrène
EPPrép	réplicat de EPP
EPPCP	pour la lixiviation du mortier contenant 1% de pentachlorophénol
EPPCPrép	réplicat de EPPCP

III/ CONCLUSION

L'étude bibliographique a montré la complexité de la problématique de la solidification/stabilisation des polluants organiques :

- la très grande variété structurelle des composés organiques qui est à l'origine d'une très grande diversité de comportement,
- les propriétés physiques très diverses, comme par exemple la volatilisation, la solubilité et la miscibilité, l'affinité par rapport à certaines structures solides (adsorption/désorption, etc.) ou le partage entre différentes phases, etc.,
- les propriétés chimiques très variées, allant des molécules très stables jusqu'à des molécules très actives,
- la bioréactivité de certaines molécules, etc.

Ces propriétés sont à relier avec les paramètres du milieu dans lequel les molécules se situent : P, V, T, concentrations des autres espèces.

Le milieu poreux (saturé ou non) constitué par les matériaux à base de liants hydrauliques est particulier. Il a été prouvé que la solution du système poreux est fortement alcaline et fortement chargée : elle peut donc favoriser certaines transformations physico-chimiques des organiques en contact avec elle, mais également que les organiques peuvent influencer sur les mécanismes de la prise hydraulique, etc.

La problématique du comportement à la lixiviation des polluants organiques contenus dans les matrices minérales demande, en conséquence, la prise en compte des spécificités de la matière organique en contact avec les substances minérales et l'élaboration –ou l'adaptation– des outils disponibles.

Suite aux discussions de la réunion intermédiaire, les objectifs du programme expérimental de la première année :

- 1- Réaliser des matériaux de bonne qualité mécanique à base de CPA-CEMI, de sable et contenant des niveaux jugés suffisants à un seul polluant organique à chaque fois.
- 2- Les polluants organiques solides (en conditions normales) à étudier en priorité sont :
 - le naphthalène, hydrocarbure aromatique relativement soluble et volatil,
 - le phénanthrène, hydrocarbure aromatique plus grand, moins soluble et volatil,
 - le pentachlorophénol, phénol dont la solubilité dépend du pH.
- 3- Étudier le comportement à la lixiviation des espèces organiques et inorganiques selon les tests de lixiviation élaborés pour les matériaux minéraux.

Le bilan du travail réalisé permettra d'identifier les objectifs de la suite du programme.

Dans le cadre du programme, quatre matériaux à base de CPA-CEMI ont été réalisés :

- deux matériaux (notés N1 et N5) contiennent du naphthalène, à deux niveaux de substitution : 1% et 5%,
- un matériau (noté P) contient du phénanthrène à 1%,
- le dernier (noté PCP) contient du pentachlorophénol à 1%.

Le suivi expérimental du comportement à la lixiviation a été réalisé selon le tableau suivant :

Tests	N1	N5	P	PCP
Contenu total	×	×	×	×
Humidité	×	×	×	×
Influence du pH sur la solubilisation	×	×	×	×
Eau des Pores			×	×
Lixiviation sur monolithe	×	×	×	×
Influence du co-solvant sur la solubilisation			×	

Les protocoles expérimentaux des tests appliqués ont été largement inspirés de la "boîte à outils" mise au point précédemment pour RE.CO.R.D. pour la caractérisation des matériaux inorganiques. Plusieurs modifications ont déjà été nécessaires. Elles portent essentiellement sur les choix de la verrerie de laboratoire et sur la gestion et l'analyse des éluats. Des remarques portent également sur le choix des réactifs : par exemple, sur la réactivité de l'acide nitrique en fonction des propriétés des espèces organiques suivies. Une question semble se poser sur la possibilité d'application d'un seul test pour le suivi de l'ensemble des polluants, organiques et minéraux, du matériau.

L'analyse du contenu total (alcalins et Ca) des matériaux montre bien que la mise en œuvre de la formulation de solidification a permis la réalisation de solidifiats de composition minérale et de caractéristiques très proches.

Ceci justifie la comparaison des résultats expérimentaux des matériaux soumis au même test avec l'objectif d'observer l'influence des différents polluants organiques et/ou de leur niveau de substitution.

Le pouvoir basique des matériaux soumis à une attaque acide (HNO_3) est très proche.

Cependant, un pouvoir tampon (à $pH \sim 9$) semble s'identifier pour le matériau contenant du PCP, acide organique faible.

Si la dépendance en fonction du pH de la solubilisation du potassium et du calcium ne fait pas apparaître des différences nettes entre les matériaux, la solubilisation du sodium semble être augmentée pour des matériaux contenant plus de polluant organique (N5) ou le HAP le plus grand (P).

La solubilisation des chlorures est également augmentée pour le matériau contenant du phénanthrène.

La solubilisation du naphthalène semble indépendante du pH (de l'ordre de 25 mg/l, légèrement inférieure aux données de littérature pour le cas eau, 20°C) mais celle du phénanthrène augmente faiblement pour les pH très alcalins.

L'étude de l'influence du ratio liquide/solide sur la solubilisation met en évidence les comportements "classiques" des cations. Le phénanthrène, seul polluant organique suivi,

montre un comportement cohérent avec celui observé dans le test ANC : concentration entre 1 et 2 mg/l.

Le test de lixiviation dynamique des matériaux monolithiques (TLM) fait apparaître des différences de comportement entre les matériaux.

La réponse alcaline (pH) du matériau PCP est légèrement plus importante. Le relargage des cations suivi (sodium, potassium et calcium) est également plus important pour ce matériau.

Bien que les matériaux aient le même contenu en sodium, potassium et calcium, leur relargage s'étale en fonction du type et du contenu en polluant organique.

Le bilan sur le sodium lixivié fait apparaître un relargage anormalement élevé (supérieur au contenu total) qui pourrait être expliqué par la "contribution" du verre de récipient de lixiviation.

Le suivi des polluants organiques, naphthalène et phénanthrène, montre le rôle de la solubilité et du contenu total : le relargage cumulé est plus important pour le polluant le plus soluble à plus forte concentration. La dynamique de relargage, quant à elle, diminue dans le temps, mais moins vite que celle observée par les alcalins.

Le problème de dosage analytique, dans notre laboratoire, du pentachlorophénol n'étant pas encore résolu au moment de la rédaction du rapport, l'étude de son comportement n'a pas pu être finalisée.

Les polluants organiques suivis ainsi que les conditions expérimentales de notre étude n'ont pas, a priori, engendré leur transformation chimique. Cependant, le milieu faiblement oxydant des solutions du système poreux ou de lixiviation, voir l'ajout de réactifs du type HNO_3 (acide oxydant, agent de nitrification, etc.) peuvent être à l'origine de transformations physico-chimiques de certains polluants organiques.

Les résultats préliminaires de l'application du test qui étudie l'influence du contenu en méthanol (co-solvant) sur la solubilisation du phénanthrène montrent une augmentation sensible de la concentration en polluant avec la concentration en méthanol.

Si le scénario de disposition environnementale le demande, il semble donc justifié d'étudier le rôle des autres espèces organiques (co-solvants, mélange de composés, matière organique dissoute, etc.) sur le comportement à la lixiviation de l'espèce suivie.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ETAT DES CONNAISSANCES

- 1 MICHEL VENUAT
La pratique des ciments, mortiers et bétons
tome 1, caractéristiques des liants et des bétons, mise en œuvre des coulis et mortiers
Editions Du Moniteur, 1989, 284p.
- 2 Fiches Techniques, Cim Béton
- 3 Etat De L'art Des Procédés De Stabilisation Des Déchets Et Des Dols Des Sites Pollués,
Polden, Septembre 1995, 88p.
- 4 JEAN-NOËL DIET
Stabilisation / solidification des déchets : perturbation de l'hydratation du ciment portland par les
substances contenues dans les boues d'hydroxydes métalliques. Thèse, pp.169, 1996.
- 5 H.F.W. TAYLOR,
Cement Chemistry, 2nd Edition, Thomas Telford, 1997, 459p.
- 6 CATHERINE FANTOZZI,
Etudes et Synthèses Des C-S-H, Rapport De Maîtrise, 1998, 36p.
- 7 JOHN BENSTED,
The Hydration Of Portland Cement, World Cement, août 1991, pp.27-32.
- 8 JOLICOEUR C., SIMARD M.A.
Chemical admixture-cement interactions : phenomenology and physico-chemical concepts
Cement And Concrete Composites, Gbr, 1998, Vol 20, N°2-3, pp.87-101.
- 9 SATISH CHANDRA
Interactions of polymers and organic admixtures on portland cement hydration
Cement And Concrete Research, Vol. 17, pp. 875-890, 1987.
- 10 RADU BARNA,
Etude De La Diffusion Des Polluants Dans Les Dechets Solidifies Par Liants Hydrauliques,
Thèse, 1994, 210p.
- 11 POPOVICS S.
Concrete-Making Materials. New York : Mc Graw-Hill Book Company, 1979, 360p.
- 12 M. VENUAT,
Adjuvants Et Traitements Des Mortiers Et Betons, Ouvrage Publié Par L'auteur, 1971, 430p.
- 13 A. JOISEL,
Les Adjuvants Du Ciment, Édité Par L'auteur, 1973, pp.253.
- 14 Solidification And Stabilization Of Wastes Using Portland Cement,
Portland Cement Association, 1991.
- 15 PAUL ARNAUD
Cours De Chimie Organique, 15e Édition, 1994, 521 P.

- 16 VOLLHARDT
Chimie Organique, Edition Universitaires, 1990, 1275 P.
- 17 G.K. DINILPREM PUSHPALAL, TADASHI KOBAYASHI, TOHIO KAWANO, NAOMI MAEDA
The processing, properties, and applications of calcium aluminate-phenol resin composite
Cement And Concrete Research, Vol. 29, pp. 121-132, 1999.
- 18 ION TEOREANU, GRAZIELA GUSLICOV
Mechanisms and effects of additives from the dihydroxy-compound class on portland cement grinding, Cement And Concrete Research, Vol. 29, pp.9-15, 1999.
- 19 C. VIPULANADAN AND S. KRISHNAN
XRD analysis and leachability of solidified phenol-cement mixtures, Cement And Concrete Research, Vol.23, pp.792-802, 1993.
- 20 K. C. HSU, Y. F. LEE AND S. Y. CHIANG
Water-Soluble Sulfonated Phenolic Resins. II. Surface Property And Effectiveness As A Dispersing Agent, Journal Of Applied Polymer Science, Vol.57, pp. 1205-1209, 1995.
- 21 FELIX LU, M. YOUSUF, A. MOLLAH, THOMAS R. HESS AND DAVID L. COCKE
Effect of added lignosulfonate superplasticizer on the solidification/stabilization of phenol using portland cement type-v, J. Environ. Sci. Health, Vol. A31, N]1, pp.183-209, 1996.
- 22 C. VIPULANANDAN
Effect of clays and cement on the solidification/stabilization of phenol-contaminated soils
Waste Management, Vol.15, N]5-6, pp.399-406, 1995.
- 23 LAKSHMI N. REDDI, GEORGE P. RIECK, A.P. SCWAB, S.T. CHOU, L.T. FAN
Stabilization of phenolics in foundry waste using cementitious materials, Journal Of Hazardous Materials, Vol.45, pp.89-106, 1989.
- 24 SHYAM S. SHUKLA, ALKA S. SHUKLA, KWUN-CHI LEE
Solidification/stabilization study for the disposal of pentachlorophenol, Journal Of Hazardous Materials, Vol.30, pp.317-331, 1992.
- 25 D.M. MONTGOMERY, C.J. SOLLARS, R. PERRY, S.E. TARLING, P. BARNES AND E. HENDERSON
Treatment of organic-contaminated industrial wastes using cement-based stabilization/solidification I. microstructural analysis of cement-organic interactions, Waste Management, Vol.9, pp.103-111, 1991.
- 26 C.D. HILLS, C. J. SOLLARS, L. C. KOE AND R. PERRY
A calorimetric study of the effect of organic compounds on the initial behaviour of cement-based solidified wastes, Waste Management And Research, Vol.13, pp.21-36, 1995.
- 27 C. VIPULANANDAN AND S. KRISHNAN
Leachability and biodegradation of high concentrations of phenol and o-chlorophenol, Hazardous Waste And Hazardous Materials, Vol.10, N] 1, pp.27-46, 1993.
- 28 K. C. HSU AND Y. F. LEE
Water-soluble sulfonated phenolic resins.i. synthesis, Journal Of Applied Polymer Science, Vol.57, pp. 1501-1509, 1995.
- 29 K. C. HSU, Y. F. LEE AND S. Y. CHIANG
Water-soluble sulfonated phenolics resins. ii. surface property and effectiveness as a dispersing agent, Journal Of Applied Polymer Science, Vol.57, pp. 1205-1209, 1995.

- 30 JAE-HO KIM AND RICHARD E. ROBERSTON
Effects of polyvinyl alcohol on aggregate-paste bond strength and the interfacial transition zone
Advan Cem Bas Mat, Vol.8, pp.66-76, 1998.
- 31 J.A. WALBERER AND A.J. MCHUGH
Processing/property/structure interactions in a calcium aluminate-phenol resin composite
Advan Cem Bas Mat, Vol.8, pp. 91-100, 1998.
- 32 ROBERT E. BROWN, BIPENDER S. JINDAL, AND JOSEPH D. BULZAN
A critical review of the effectiveness of stabilization and solidification of hazardous organic wastes, Stabilization And Solidification Of Hazardous, Radioactive, And Mixed Wastes, 2nd Volume, Astm Stp 1123, T.M. Gilliam And C.C. Wiles, Eds., American Society For Testing And Materials, Philadelphia, 1992, pp.43-60.
- 33 SHERIFF, T.S., SOLLARS, C.J., MONTGOMERY, D. AND PERRY, R.
Environmental Technology Letters, Vol.8, 1987; pp. 501-514.
- 34 P.L. COTE, R. CALDWELL, AND C.C. CHAO
Physical and chemical containment of organic contaminants in solidified wastes, Waste Management. Vol 10, P.P. 95-102, 1990, Printed In Usa
- 35 J. SELL, MARK A. REVAL, WILLIAM BENTLEY, AND THOMAS H. MCINTOSH
Solidification and stabilization of phenol and chlorinated phenol contaminated soils, stabilization and solidification of hazardous, radioactive, and mixed wastes, 2nd Volume, Astm Stp 1123, T.M. Gilliam And C.C. Wiles, Eds., American Society For Testing And Materials, Philadelphia, 1992, pp.73-85.
- 36 M.B. WALSH, H.C. EATON, M.E. TITTLEBAUM, F.K. CARTLEDGE, AND D. CHALASANI
The effect of two organic compounds on a portland cement-based stabilization matrix, Hazardous Waste & Hazardous Materials, Mary Ann Liebert, Inc., Publishers, Vol 3, N°1, 1986, pp. 111-123
- 37 S. SMILIE AND F. P. GLASSER
Reaction of edta, oxalic acid and citric acid with portland cement, Advances In Cement Research, Vol.11, N°2, pp.97-101, 1999.
- 38 S.A. RODGER AND D.D. DOUBLE
The chemistry of hydration of high alumina cement in the presence of accelerating and retarding admixtures, Cement And Concrete Research, Vol.14, pp.73-82, 1984.
- 39 LESLIE STRUBLE
The effect of water on maleic acid and salicylic acid extractions, Cement And Concrete Research, Vol.15, pp.631-635, 1985.
- 40 J.F. YOUNG
A review of the mechanisms of set-retardation in portland cement pastes containing organic admixtures, Cement And Concrete Research. Pergamon Press, Inc., Vol 2, P.P. 415-433, 1972
- 41 S. SUZUKI AND S. NISHI
Semento Gijutsu Nenpo, Vol.13, P. 160, 1959.
- 42 K.E. DAUGHERTY AND M. F. KOWALEWSKI
Proc. Fifth Intern. Symp. Chemistry Of Cements, Tokyo, Cement Association Of Japon, Tokyo, 1969. Vol. IV, P. 42, 1968.
- 43 S. K. CHATTERJI
Indian Concrete Journal, Vol. 41, P. 151, 1967.

- 44 P. SELIGMANN AND N. R. GREENING
Highway Research Record, Vol. 62, P. 80, 1964.
- 46 I. TEOREANU AND G. GUSLICOV
Portland cements ground with surfactants, *Advances In Cement Research*, Vol.11, N°1, pp.43-51, 1999.
- 47 V. S. RAMACHANDRAN
Interaction of calcium lignosulfonate with tricalcium silicate, hydrated tricalcium silicate, and calcium hydroxide, *Cement And Concrete Research*, Vol.2, pp.179-194, 1972.
- 48 G. CHIOCCHIO AND A.E. PAOLINI
Optimum time for adding superplasticizers to portland cement pastes, *Cement And Concrete Research*, Vol.15, pp.901-908, 1985.
- 49 N. BOUZOUBAA, M.H. ZHANG, AND V.M. MALHOTRA
Superplasticized portland cement : production and compressive strength of mortars and concrete, *Cement And Concrete Research*, Vol. 28, N°12, pp. 1783-1796, 1998.
- 50 M. COLLEPARDI
Admixtures used to enhance placing characteristics of concrete, *Cement And Concrete Composites*, Vol. 20, pp. 103-112, 1998.
- 51 HIROSHI UCHIKAWA, SHUNSUKE HANEHARA, TOKUHIKO SHIRASAKA AND DAISUKE SAWAKI
Effect of admixture on hydration of cement adsorptive behavior of admixture and fluidity and setting of fresh cement paste, *Cement And Concrete Research*, Vol. 22, pp. 1115-1129, 1992.
- 52 B. VIDICK, P. FLETCHER AND M. MICHAUX
Evolution at early hydration times of chemical composition of liquid phase of oil-well cement pastes with and without additives. part ii. cement pastes containing additives, *Cement And Concrete Research*, Vol. 19, pp. 567-578, 1989.
- 53 P. PLANTE, M. PIGEON, C. FOY
The Influence Of Water-Reducers On The Production And Stability Of The Air Void System In Concrete, *Cement And Concrete Research*, Vol. 19, pp. 621-633, 1989.
- 54 F. I. EL-HOSINY AND E. A. GAD
Effect of some superplasticizers on the mechanical and physicochemical properties of blended cement pastes, *Journal Of Applied Polymer Science*, Vol. 56, pp.153-159, 1995.
- 55 CHRISTOPHER M. NEUBAUER, MING YANG AND HAMLIN M. JENNINGS
Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions : effects of admixtures, *Advn Cem Bas Mat*, Vol.8, pp.17-27, 1998.
- 56 MARIO COLLEPARDI, SAVERIA MONOSI AND GIACOMO MORICONI
Combined effect of lignosulfonate and carbonate on pure portland clinker compounds hydration. I. tetracaesium aluminofeerite hydration, *Cement And Concrete Research*, Vol. 10, pp.455-462, 1980.
- 57 I. ODLER AND TH. BECKER
Effect of some liquefying on properties and hydration of portland cement and tricalcium silicate pastes, *Cement And Concrete Research*, Vol. 10, pp.321-331, 1980.
- 58 E. SAKAI, K. RAINA, K. ASAGA, S. GOTO AND R. KONDO
influence of sodium aromatic sulfonates on the hydration of tricalcium aluminate with or without gypsum, *Cement And Concrete Research*, Vol. 10, pp.331-319, 1980.

- 59 K.E. DAUGHTERY, M.J. KOWALESKI JR
Poroc. 5th Int.Symp. Chem. Of Cem. Part Iv, Tokyo 1968, pp.42.
- 60 NICOLE OUIMET
Etudes en vue de la mise au point d'une chaîne de traitements de matériaux souillés par des goudrons issus de la pyrolyse de la houille, Thèse, Insa De Lyon, pp.341, 1996.
- 62 Environnement Canada
Fiche technique - les HAP dans les étangs pollués par le goudron : leur origine, leur dangerosité et leur destruction, Sydney : Environnement Canada, 4.P, 1989.
- 63 EPA, Méthode 8310
- 64 CCME
Directives provisoires pour la contamination par les hap provenant de dépôts de résidus de goudron de houille, Ottawa, Ontario : Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement, Ts/Wm-Tre004, 79p., 1989.
- 65 D.C. Erickson, R.C. Loehr Et E.F. Neuhauser
Pah Loss During Bioremediation of Manufactured Pas Plant Site Soils, Wat. Res., Vol.27, N°5, pp.911-919, 1990.
- 66 J. BECK
Le goudron de houille, Vendome : Presses Universitaires De France, 128p., 1950.
- 67 A.O. THOMAS ET J.N. LESTER
The Microbial Remediation of Former Gasworks Sites : A Review, Environ. Technol., Vol;14, pp. 1-24, 1993.
- 68 RENE P. SCHWARZENBACH, PHILIP M. GSCHWEND, AND DIETER M. IMBODEN
Environmental Organic Chemistry, Wiley-Interscience, 681p., 1993.
- 69 ADAM FASCHAN, MARTY TITTLEBAUM, FRANCK CARTLEDGE, AND RALPH PORTIER
The Use of Organoclays to reduce Organic Waste Volatilization During Solidification, HAZARDOUS WASTE and HAZARDOUS MATERIALS, Volume 9, n° 4, 1992.
- 70 C. VIPULANANDAN
Effect of clays and cement on the solidification/stabilization of phenol contaminated soils, Waste Management, Vol. 15, n° 5/6, pp. 399-406, 1995.
- 71 D.M. MONTGOMERY, C.J. SOLLARS, T.S. SHERIFF AND R. PERRY
Organophilic clays for the successful stabilization/solidification of problematic industrial wastes, Environmental Technology Letters, Vol. 9, pp. 1403-1412, 1988.
- 72 D.M. MONTGOMERY, C.J. SOLLARS, R. PERRY, S.E. TARLING, P. BARNES AND E. HENDERSON
Treatment of organic contaminated industrial wastes using cement based stabilization/solidification II. Microstructural analysis of the organophilic clay as a pre-solidification adsorbent, Waste Management and Research, 1991, Vol.9, pp. 113-125.
- 73 ENVIRONMENT CANADA
Test Metods for Solidified Waste Characterization (Draft Manual), Wastewater Technology Centre, Burlington, Ontario, Canada, 1986.
- 74 APHA-AWWA-WPCF.
Standard Methods for Examination of Water and Wastewaters, 15th Edition, Washington DC, USA, 1980.

- 75 SHEFFIELD, A., MEKENA, S., TITTLEBAUM, M., EATON, H.C. AND CARTLEDGE, F.K.
The affects of three organics on selected physical properties of type 1 Portland cement, Hazardous Waste and Hazardous Materials, Vol. 3, 1, pp. 111-123, 1987.
- 76 CULLINANE, J.M. AND BRICKA, R.M.
An Evaluation of Organic Materials that Interfere with Stabilization/Solidifcation Processes. Petroleum Contaminated Soils. Vol 1., Lewis Publishers, Boca Raton, FL, U.S.A., 1989.
- 77 MEDICI, F., MERLI, C., SCOCCIA, G. AND VOLPE, R.
Experimental Evaluation of Limiting Factors for Leaching Mechanism in Solidified Hazardous Wastes Environmental Aspects of Stabilization and Solidifcation of Hazardous and Radioactive Wastes, American Society for Testing and Materials, pp. 229-237, 1989.
- 78 Investigation of Leaching from Solidified Hazardous Wastes, Proc. 5th Int. Solid Wastes Conference, pp. 255-260, 1988.
- 79 U. COSTA, C. VERNET
Chemical mechanisms of cement admixture interaction, L'Industria Italiana del Cemento, 2/1996, pp. 126-134.
- 80 MARIO COLLEPARDI
The Influence of Admixtures on Concrete Rheological Properties, Il cemento, 4/1982 , pp. 289-316.
- 81 HANSEN, W.C.
III Congresso sulla Chimica del Cemento, 598, Londra – London (1952).
- 82 YOUNG J.F.
Cement and Concrete Research, 2, 415, 1972.
- 83 YOUNG J.F.
Transp. Res. Rec., 564, 1, 1976.
- 84 ERNSBERGER F.M.
J. Physics and Colloid Chemistry, 52, 267, 1948.
- 85 D.M. MONTGOMERY, C.J. SOLLARS AND R. PERRY
Optimization of cement based stabilization/solidification of organic containing industrial wastes using organophilic clays, Waste Management and Research, 9, pp. 21-34, 1991.
- 86 WILES, C.C.
Journal of Hazardous Materials, no. 14, pp. 5-21, 1987.
- 87 ALTHER, G.R. AND EVANS, J.C.
Superfound' 88 : Proceedings of the 9th National Conference, 441-445, 1988.
- 88 FASCHAN, A., TITTLEBAUM, M., CARTLEDGE, F. AND EATON, H.
Environmental Monitoring and Assessment, Vol. 18, pp. 145-161, 1991.
- 89 MONTGOMERY, D.M., SOLLARS, C.J., SHERIFF, T.S. AND PERRY, R.
Environmental Technology letters, Vol. 9, No. 12, pp. 1403-1412, 1988.
- 90 SHERIFF, T.S., SOLLARS, C.J., MONTGOMERY, D. AND PERRY, R.
Environmental Technology Letters, Vol. 8, pp. 501-514, 1987.
- 91 SOUNDARARAJAN, R., BARTH, E.F. AND GIBBONS, J.J.
Hazardous Materials Control, Vol. 3, No. 1, pp. 42-45, 1990.

- 92 WEITZMAN, LEO AND HAMEL, LAWRENCE E.
Evaluation of Solidification/Stabilization as a BDAT for Contaminated Soils, EPA/600/2-89/013, 1989.
- 93 MONTGOMERY, D.M., SOLLARS, C.J., PERRY, R., TARLING, S.E., BARNES, P. & HENDERSON, E.
Treatment of organic-contaminated industrial wastes using cement-based stabilization/solidification-I Microstructural Analysis of organic-cement interactions, Waste Management and Research, Vol 9, pp. 103-111, 1991b.
- 94 Interaction of Clays and Organic Compounds, Chapter 11, pp. 162-200
- 95 M. ZHANG, P. LEROY, J. DANJOU, S. RAUZY
Dégradation et migration d'adjuvants des matériaux à base de ciment
Journal Français d'Hydrologie, tome 24, fasc. 2, pp. 155-171, 1993.
- 96 HANG-SIK SHIN AND KWAN-SOO JUN
Cement based stabilization/solidification of organic contaminated hazardous wastes using Na-Bentonite and silica-fume, J. Environ. Sci. Health., A30, pp. 651-668, 1995.
- 97 CONNER, J.R.
Chapter 2. Chemistry of Cementitious Solidified/Stabilized Waste Forms, Dans Roger D. Spencer ed. Chemistry and Microstructure of Solidified Waste Forms, FL : Boca Raton, Lewis Publishers, pp. 41-82, 1993.
- 98 CULLINANE, M.J., BRICKA, R.M. AND FRANCINGUES
An Assessment of Materials that Interfere with Stabilization/Solidification Processes, in Proc. 13th Annual Research Symposium, Cincinnati, U.S. Environmental Protection Agency, 1987, pp. 64-71.

BIBLIOGRAPHIE EXPERIENCE INDUSTRIELLE

1. ADEME, Centre d'Angers
État de l'art des procédés de stabilisation des déchets et sols des sites pollués - Étude effectuée par POLDEN - 1995, 87p. + annexes
2. OUMET N.
Études en vue de la mise au point d'une chaîne de traitements de matériaux souillés par des goudrons issus de la pyrolyse de la houille - Thèse INSA. Lyon, n° d'ordre 96 ISAL0047 - 1996, 341p.
3. SOLLARS C.J., PERRY R.
Cement-based stabilization of wastes : practical and theoretical considerations - Journal of the Institute of Water and Environmental Management - 1989, v. 3, n°2, p125-134
4. BROWN R.E., JINDAL B.S., BULZAN J.D.
A critical review of the effectiveness of stabilization and solidification of hazardous organic wastes – 2nd International Symposium on Stabilisation and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes - 2nd volume, ASTM STP 1123 (American Society for Testing and Materials), Philadelphia - 1992, pp 43-60
5. INERTEC
Retour d'expérience industrielle sur la stabilisation/solidification des déchets - Documentation INERTEC – 2000.
6. CONNER J.R., HOFFNER S.L.
A critical review of stabilization/solidification technology - Critical Reviews in Environmental Science and Technology - vol. 28, n°4 - 1998, pp 397-462
7. BARTH E.F.
An overview of the history, present status, and future direction of solidification/stabilization technologies for hazardous waste treatment - Journal of Hazardous Materials - vol. 24, n°2-3 - 1990 pp 103-109
8. POLLARD S.J.T., MONTGOMERY D.M., SOLLARS C.J., PERRY R.
Organic compounds in the cement-based stabilization/solidification of hazardous mixed wastes – Mechanistic and process considerations - Journal of Hazardous Materials - vol. 28, n°3 - 1991, p 313-327
9. SOUNDARARAJAN, RENGARAJAN
Guidelines for evaluation of the permanence of a stabilization/solidification technology - 2nd International Symposium on Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes - Williamsburg, USA - mai-juin 1990 - ASTM STP 1123 - 1992, p 33-39
10. GRUBE W.E.
Evaluation of waste stabilized by the Soliditech SITE technology - Journal of the Air and Waste Management Association - vol. 40, n°3 - 1990, pp 310-316
11. TUNCAN M., TUNCAN A., KOYNCU H.
Stabilization of petroleum contaminated drilling wastes by additives - Proceedings of the Seventh International Offshore and Polar Engineering Conference Honolulu, USA, vol. 1 -25-30 mai 1997, pp 950-953

12. WRIGHT R.A.D., NOORDHUIS B.R.

The treatment and disposal of oily solids - Proceedings of the First International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production, Hague, Hollande - 11-14 novembre 1991, p 521-526

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

PROGRAMME EXPERIMENTAL

1. ARAFAT, HASSAN A., HEBATPURIA, VIKRAM M., RHO, HONG SANG., PINTO, NEVILLE G., BISHOP, PAUL L., AND BUCHANAN, RELVA C.
Immobilization of phenol in cement-based solidified/stabilized hazardous wastes using regenerated activated carbon: role of carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 1999, vol B70,
2. SHERIFF, T. S., SOLLARS, C. J., MONTGOMERY, D. M., AND PERRY, R.
The Use of Activated Charcoal and Tetra-Alkylammonium-Substituted Clays in Cement-based Stabilization/Solidification of Phenols and Chlorinated Phenols. *Hazardous and Radioactive Wastes*, 1989,
3. VIPULANANDAN, C. AND KRISHNAN,
Solidification/stabilization of phenolic waste with cementitious and polymeric materials. *Journal of Hazardous Materials*, S. 1990, vol 24,
4. VIPULANANDAN, C.
Effect of Clays and cement on the solidification/stabilization of phenol contaminated soils. *Waste Management*, 1995, vol 15, n° 5/6.
5. SKIPPER, D. G., EATON, H. C., CARTLEDGE, Frank K., and TITTLEBAUM, M.
Scanning electron microscopy/energy dispersive X-Ray analysis of type I Portland cement pastes containing parachlorophenol. *Cement and Concrete Research*, 1987, vol 17,
6. SELL, N. J., REVAL, M. A., BENTLEY, W., and McINTOSH, T. H.
Solidification and Stabilization of Phenol and Chlorinated Phenol Contaminated Soils. *hazardous wastes*, 1992,
7. SHUKLA, Shyam S., SHUKLA, Alka S., and LEE, Kwun-Chi.
Solidification/Stabilization study for the disposal of pentachlorophenol. *Journal of Hazardous Materials*, 1992, vol 30,
8. BATES, EDWARD R., DEAN, PAUL V., AND KLICH, INGRID.
Chemical stabilization of Mixed Organic and Metal Compounds : EPA SITE Program Demonstration of the Silicate Technology Corporation Process. *Journal of Air Waste Management*, 1992,
9. ABO-EL-ENEIN, S.A, EL-ASHRY, S. H., EL-SUKKARY, M.M.A., HUSSAIN, M.H.M., & GAD, E.A.M.
Effect of admixtures Based on Naphtalene or Benzene on the Mechanical and Physicochemical Properties of Portland Cement Pastes. *Sil.Ind.*, 1997, vol 62, n° 3-4.
10. VIKRAM M., ARAFAT, HASSAN A., BISHOP, PAUL L., AND PINTO, NEVILLE G.
Leaching Behavior of Selected Aromatics in Cement-Based Solidification/Stabilization under Different Leaching Tests. *Environmental Engineering Science*, Hebatpuria, 1999, vol 16, n° 6.
11. . ACI JOURNAL, DEZHEN, GU., DAYU, XIONG., AND ZHANG, LU.
Model of Mechanism for Naphtalene Series Water-Reducing Agent 1982,

12. MUELLER, J. G., LANTZ, S. E., et ROSS, D.
Strategy using bioreactors and specially selected microorganisms for bioremediation of groundwater contaminated with creosote and pentachlorophenol. *Environment Sciences Technology*, 1993, vol 27, n° 4, p 691-698.
13. POLLARD, S. T. J., HRUDEY, S. E., et FEDORAK, P. M.
Bioremediation of petroleum and creosote contaminated soils: a review of constraints. *Waste Management and Research*, 1994, vol 12, p 173-194.
14. WILSON, S. C. et JONES, K. C.
Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. *Environ.Pollut.*, 1993, vol 81, p 229-249.
15. KEITH, L. H. et TELLIARD, W. A.
Priority pollutants. I A perspective view. *Environment Sciences Technology*, 1979, vol 13, p 416-423.
16. WORLD HEALTH ORGANISATION.
Evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans - polycyclic aromatic compounds; part I: chemical, environmental and experimental data. Lyon : International Agency for Research on Cancer, 1983. 455 p.
17. CROSBY, D. G., BEYNOU, K. L., et GREVE, P. A.
Environmental chemistry of pentachlorophenol. *Pure and Applied Chemistry*, 1981, vol 53, p 1051-1080.
18. LEE, L. S., RAO, P. S. C., et BRUSSEAU, M. L.
Nonequilibrium sorption and transport of neutral and ionized chlorophenols. *Environment Sciences Technology*, 1991, vol 25, n° 4, p 722-729. [].
19. FABRE, B.
Influence de la nature des sols et de la matière organique sur l'adsorption des pesticides. Conséquence pour la pollution des nappes souterraines. Doctorat ès Sciences 1990. [], 124 p.
20. ALARY, J., BARDIN, R., et BENOIT-GUYOT, J. L.
Devenir des produits chimiques dans l'environnement. Mise au point d'une méthodologie transposable. 1992. Rapport n° R92-007.
21. SCHELLENBERG, K., LEUENBERGER, C., et SCHWARZENBACH, A. P.
Sorption of chlorinated phenols by natural sediments and aquifer materials. *Environment Sciences Technology*, 1984, vol 18, n° 9, p 652-657.
22. MARTINS, J.
Les aspects hydrodynamiques, physico-chimiques et biologiques du devenir des pesticides dans les sols: application au transfert du pentachlorophénol en colonnes. Doctorat ès Sciences 1993. 305 p.
23. SANCHEZ, F.
Etude de la lixiviation de milieux poreux contenant des espèces solubles : application au cas des déchets solidifiés par liants hydrauliques. Doctorat 1996. [10-12-1996], 269 p.
24. Mise en solution d'éléments métalliques en traces par attaques acides. afnor. France, 1993-6-5.
25. CHOUVENC PIERRE.
Evaluation de la mobilité de polluants organiques contenus dans des déchets stabilisés à l'aide de liants hydrauliques. LYON : 2000. 65 p. [].

AUTRES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- C. VIPULANANDAN, H. B. MAMIDI, S. WANG AND S. KRISHNAN
Solidification/Stabilization of Phenol Contaminated Soils, Geotechnical Special Publication, 1995, vol 46, n°2.
- E.A. AMELINA, L.I. KUKSENOVA, A.M. PARFENOVA, L.M. RYBAKOVA, A.I. BESSONOV AND E.D. SHCHUKIN
On the Mechanism of the Effect of Organic Additives on the Properties of Cement Hardening Structures : 1. The Effect of Organic Additives on the Mechanical Properties and Internal Microstresses (Mode II), Colloid Journal, Vol.59, n°1, 1997; pp.96-101.
- K.C. HSU, Y.F. LEE
The material properties of sulphonated phenolic resin reinforced cement mortars, Journal Of Materials Science, vol.31, 1996, pp. 5787-5790.
- A.V. HIRNER, F.M. PESTKE, U. BUSCHE, A. ECKELHOFF
Testing contaminant mobility in soils and waste materials, Journal of Geochemical Exploration, vol.64, 1998, pp.127-132.
- D.H. BAUW, P.G.M. DE WILDE, G.A. ROOD AND TH.G. AALBERS
A standard leaching test, including solid phase extraction, for the determination of pah leachability from waste materials, Chemosphere, Vol.22, n°8, pp.713-722, 1991.
- A.I. VOVK AND A.V. USHEROV-MARSHEK
Physicochemical features of hydration of binder materials with low water requirement Neoganicheskie Mateialy, Vol.29, n°5, pp.708-710, 1993.
- JOO-YANG PARK, BILL BATCHELOR
Prediction of chemical speciation in stabilized/solidified wastes using a general chemical equilibrium model II : Doped waste contaminants in cement porewaters, Cement and Concrete Research, Vol.29, 1999, pp. 99-105.
- PARASKEVI-VOULA VLACHOU, JEAN-MICHEL PIAU
Physicochemical study of the hydration process of an oil well cement slurry before setting, Cement and Concrete Research, Vol.29, 1999, pp. 27-36.
- YAN FU, PING GU, PING XIE, J.J. BEAUBOIN
Effect of chemical admixtures on the expansion of shrinkage-compensating cement containing a pre-hydrated high alumina cement-based expansive additive, Cement and Concrete research, Vol.25, n°1, pp.29-38, 1995.
- S.A. ABO-EL-ENEIN, S.H. EL-ASHRY, M.M.A. EL-SUKKARY, M.H.M. HUSSAIN AND E.A.M. GAD
Effect of Admixtures Based on Naphtalene or Benzene on the Mechanical and Physicochemical Properties of Portland Cement Pastes, Sil. Ind. Vol.62, n°3-4, 1997.
- K.H. KHAYAT AND A. YAHA
Effect of Welan Gum-High-Range Water Reducer Combinations on Rheology of Cement Grout aci materials journal, sept-october 1997, pp.365-372.

Références sur les composés ou polluants organiques

- ROGER D. SPENCER, T. MICHAEL GILLIAM, IVAN L. MORGAN, AND STEVEN C. OSBORNE
Stabilization/Solidification of Wastes Containig Volatile Organic Compounds in Commercial Cementitious Waste Forms
- C.D. HILLS; C.J. SOLLARS AND R. PERRY
Ordinary portland cement based solidification of toxic wastes / the role of opc reviewed, Cement and Concrete Research, Vol 23, pp.196-212, 1993.
- P.L. COTE, R. CALDWELL, AND C.C. CHAO
Physical and chemical containment of organic contaminants in solidified wastes, Waste Management. Vol 10, p.p. 95-102, 1990, printed in USA
- HIROSHI UCHIKAWA, DA ISUKE SAWAKI AND SHUNSUKE HANEHARA
Influence of kind and added timing of organic admixture on the composition structure and property of fresh cement paste, Cement and Concrete Research, Vol 25, n°2, pp. 353-364, 1995
- S.D. CHEN, C.H. HWANG, K.C. HSU
The effects of sulphonated phenolic resins on the properties of concrete, Cement and Concrete Research, Vol 29, 1999, pp.255-259.
- M. SARI, E. PRAT, J.-F LABASTIRE
High strength self-compacting concrete Original solutions associating organic and inorganic admixtures, Cement and Concrete Research, Vol 29, 1999, pp.813-818.
- G.K. DINILPREM PUSHPALAL, TADASHI KOBAYASHI, TOSHIO KAWANO, NAOMI MAEDA
The processing, properties, and applications of calcium aluminate-phenol resin composite, Cement and Concrete Research, Vol 29, 1999, pp.121-132.
- PARASKEVI-VOULA VLACHOU, JEAN-MICHEL PIAU
Physicochemical study of the hydration process of an oil well cement slurry before setting Cement and Concrete Research, Vol 29, 1999, pp.27-36.
- JOO-YANG PARK, BILL BATCHELOR
Prediction of chemical speciation in stabilized/solidified wastes using a general chemical equilibrium model II : Doped waste contaminants in cement porewaters, Cement and Concrete research, Vol 29, 1999, pp.99-105.
- ABDUL S. ABDUL, THOMAS L. GIBSON, AND DEVI N. RAI
The Effect of Organic Carbon on the Adsorption of Fluorene by Aquifer materials, Hazardous Waste and Hazardous Materials, Vol 3, n°4, 1986, pp.429-440.
- S. SMILLIE AND F.P. GLASSER
Reaction of EDTA, oxalic acid and citric acid with Portland cement, Advances in Cement Research, 1999, Vol 11, n°2, pp.97-101.
- EDWARD R. BATES, PAUL V. DEAN AND INGRID KLICH
Chemical Stabilization of Mixed Organic and Metal Compounds : EPA SITE Program Demonstration of the Silicate Technology Corporation Process, J. Air Waste Manage. Assoc., 1992, pp.724-728.

- C. VILUPANANDAN AND S. KRISHNAN
XRD analysis and leachability of solidified phenol-cement mixtures, *Cement And Concrete Research*, 1993, Vol23, pp.792-802.
- LESLIE STRUBLE
The effect of water on maleic acid and salicylic acid extractions, *Cement and Concrete Research*, 1985, Vol. 15, pp. 631-636.
- N.B. SINGH AND A.K. SINGH
Effect of melment on the hydration of white portland cement, *Cement and Concrete Research*, 1989, Vol. 19, pp. 547-553.
- B. VIDICK, P. FLETCHER AND M. MICHAUX
Evolution at early hydration times of the chemical composition of liquid phase of oil-well cement pastes with and without additives. Part ii. Cement pastes containing additives, *Cement and Concrete Research*, 1989, Vol. 19, pp. 567-578.
- N.B. SINGH, REETIKA SARVAHI AND N.P. SINGH
Effect of superplasticizers on the hydration of cement, *Cement and Concrete Research*, Vol 22, pp.725-735, 1992, printed in the USA.
- NOEL P. MAILVAGANAM
Chemicals enhance the durability of concrete structures, *The Indian Concrete Journal*, january 1999, pp.55-63
- PING GU, PING XIE, J.J. BEAUDOIN, AND C. JOLICOEUR
Investigation of the retarding effect of superplasticizers on cement hydration by impedance spectroscopy and other methods, *Cement and Concrete Research*, Vol 24, n°3, pp. 433-442, 1994
- YAN FU, PING GU, PING XIE, J.J. BEAUDOIN
Effect of chemical admixtures on the expansion of shrinkage-compensating cement containing a pre-hydrated high alumina cement-based expansive additive, *Cement and Concrete Research*, Vol 25, n°1, pp.29-38, 1995
- CARMAEL JOLICOEUR AND MARC-ANDRE SIMARD
Chemical Admixture-Cement Interactions : Phenomenology and Physico-chemical Concepts, *Cement and Concrete Composites*, Vol 20, 1998, pp.87-101.
- V.S. RAMACHANDRAN
Interaction of calcium lignosulfonate with tricalcium silicate, hydrated tricalcium silicate, and calcium hydroxide, *Cement and concrete Research*, Vol 2, 1972, pp.179-194.
- G. CHIOCCHIO AND A.E. PAOLINI
Optimum time for adding superplasticizers to portland cement pastes, *Cement and Concrete Research* , Vol 15, 1985, pp.901-908.
- YAN FU, PING GU, PING XIE, J.J. BEAUDOIN
Effect of chemical admixtures on the expansion of shrinkage-compensating cement containing a pre-hydrated high alumina cement-based expansive additive, *Cement and Concrete Research*, Vol 25, n°1, 1995, pp.29-38.
- KWAN-SOO JUN, HANG-SIK SHIN, AND BYEONG-CHEON PAIK
Microstructural analysis of opc/silica fume/ na-ebntonite interactions in cement based solidification of organic-contaminated hazardous waste, *J. Environ. Sci. Health*, Vol A32, n°4, 1997, pp.913-928.

- HANG-SIK SHIN AND KWAN-SOO JUN
Cement based stabilization/solidification of organic contaminated hazardous wastes using na-bentonite and silica-fume, J. Environ. Sci. Health, Vol a30, n°3, 1995, pp. 651-668.
- H.B. BASRI, M.A. MANNAN, M.F.M. ZAIN
Concrete using waste oil palm shells as aggregate, Cement and Concrete Research, Vol 29, 1999, pp. 619-622.
- MARIO COLLEPARDI, SAVERIA MONOSI AND GIACOMO MORICONI
Combined effect of lignosulphonate and carbonate on pure portland clinker compounds hydration. i. tetracalcium aluminoferrite hydration, Cement and Concrete research, Vol.10, 1980, pp. 455-462.
- E. SAKAI, K. RAINA, K. ASAGA, S. GOTO AND R. KONDO
Influence of sodium aromatic sulfonates on the hydration of tricalcium aluminate with or without gypsum, Cement and Concrete Research, Vol. 10, 1980, pp. 311-319.
- TAN MUHUA AND D.M. ROY
An investigation of the effect of organic solvent on the rheological properties and hydration of cement paste, Cement and Concrete Research, Vol.17, 1987, pp. 983-994.
- JAE-HO KIM AND RICHARD E. ROBERTSON
Effects of Polyvinyl Alcohol on Aggregate-Paste Bond Strength and the Interfacial Transition Zone, Advn Cem Bas Mat, Vol; 8, 1998, pp. 66-76.
- NANCY J SELL
Solidifiers for hazardous waste disposal, Pollution Engineering, august 1988, pp. 44-49.
- J.J. GIBBONS AND R. SOUNDARARAJAN
The nature of chemical bonding between organic wastes and organophilic binders, Part 2, July 1989, pp. 70-79.

Références sur l'hydratation du ciment

- LEA F.M.
Chemistry of hydration of cement and concrete, 1970, 725 p
- W. GUTT, R.W. NURSE
The phase composition of portland cement clinker, The VI International congress on the chemistry of cement, Moscou, septembre 1974, pp.3-33.

Références sur les adjuvants

- MICHEL PAPADAKIS, MICHEL VENUAT
Fabrication et utilisation des liants hydrauliques, 2ème édition, 1966, pp.187-205.
- AFNOR, RECUEIL DE NORMES FRANÇAISES
Béton et constituants du béton, tome 1, bétons et adjuvants, 3ème édition, 504p

- BUEKETT J.
International admixtures standards, Cement and concrete composites, 1998, 20, n°2-3, pp.137-140.
- A.M. PAILLERE, M. BEN BASSAT, S. AKMAN
Guide for use of admixtures in concrete, Materials and Structures, 1992, Vol 25, pp.49-56.

Références sur les interactions adjuvants -ciment

- N.B. SINGH, REETIKA SARVAHI AND N.P. SINGH
Effect of superplasticizers on the hydration of cement, Cement and Concrete Research, Vol 22, pp.725-735, 1992, printed in the USA.
- NOEL P. MAILVAGANAM
Chemicals enhance the durability of concrete structures, The Indian Concrete Journal, january 1999, pp.55-63
- PING GU, PING XIE, J.J. BEAUDOIN, AND C. JOLICOEUR
Investigation of the retarding effect of superplasticizers on cement hydration by impedance spectroscopy and other methods, Cement and Concrete Research, Vol 24, n°3, pp. 433-442, 1994
- JOLICOEUR C., SIMARD M.A.
Chemical admixture-cement interactions : phenomenology and physico-chemical concepts, Cement and concrete composites, GBR, 1998, vol 20, n°2-3, pp.87-101.
- TEOREANU I. AND GUSLICOV G.
Portland cements ground with surfactants, Advances in cement research, 1999, vol 11, n°1, pp.43-51.
- NEUBAUER C.M., YANG M. AND JENNINGS H.M.
Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions : effects of admixtures, Advanced cement based materials, USA, 1998, vol.8, n°1, pp.17-27.
- GRAN H.C. AND HANSEN E.W.
Exchange rates of ethanol with water in water-saturated cement pastes probed by NMR, Advanced cement based materials, USA, 1998, vol.8, n°3-4, pp.108-117.
- KIM J.H. AND ROBERTSON R.E.
Effects of polyvinyl alcohol on aggregate-paste bond strength and the interfacial transition zone, Advanced cement based materials, USA, 1998, vol.8, n°1, pp.66-76.
- NEUBAUER C.M., YANG M. AND JENNINGS H.M.
Mechanisms and effects of additives from the dihydroxyl-compound class on Portland cement grinding, Cement and Concrete Research, 1999; vol.29, n°1, pp.9-15.
- S.A. ABO-EL-ENEIN, S.H. EL-ASHRY, M.M.A. EL-SUKKARY, M.H.M. HUSSAIN AND E.A.M. GAD
Effect of Admixtures Based on Naphtalene or Benzene on the Mechanical and Physicochemical Properties of Portland Cement Pastes, Sil.Ind., 1997, Vol 62, n°3-4, pp.75-81.

- YAN FU, PING GU, PING XIE, J.J BEAUDOIN
Effect of chemical admixtures on the expansion of shrinkage-compensating cement containing a pre-hydrated high alumina cement-based expansive additive, *Cement and Concrete Research*, Vol 25, n°1, pp.29-38, 1995
- KENNETH C. HOVER
Concrete Mixture Proportioning with Water-reducing Admixtures to Enhance Durability : A Quantitative Model, *Cement and Concrete Composites*, 1998, Vol 20, pp.113-119.
- ION TEOREANU, GRAZIELA GUSLICOV
Mechanisms and effects of additives from the dihydroxy-compound class on portland cement grinding, *Cement and Concrete Research*, Vol 29, 1999, pp.9-15.
- N.BOUZOUBAA, M.H. ZHANG AND V.M. MALHOTRA
Superplasticized portland cement : production and compressive strength of mortars and concrete, *Cement and Concrete research*, 1998, Vol 28, n°.12, pp.1783-1796.
- KAMAL H. KHAYAT
Viscosity-Enhancing Admixtures for Cement-Based Materials - An Overview, *Cement and Concrete Composites*, 1998, Vol 20, pp.171-188.
- PIERRE, J.M. LAMARCHE, R. MERCIER ET A. FOISSY
Adoption d'un fluidifiant du ciment sur le carbonate de calcium, *Cement and Concrete Research*, 1989, Vol. 19, pp.692-702.
- S.A. RODGER AND D.D. DOUBLE
the chemistry of hydration of high alumina cement in the presence of accelerating and retarding admixtures, *Cement and Concrete Research*, 1984, Vol.14, pp.73-84.
- HIROSHI UCHIKAWA, SHUNSUKE HANEHARA, TOKUHIKO SHIRASAKA AND DIASUKE SAWAKI
Effect of admixtures on hydration of cement, adsorptive behaviour of admixture and fluidity and setting of fresh cement paste, *Cement and Concrete Research*, 1992, Vol. 22, pp.1115-1129.
- P. PLANTE, M. PIGEON AND C. FOY
The influence of water-reducers on the production and stability of the air void system in concrete, *Cement and Concrete Research*, 1989, Vol. 19, pp. 621-633.
- SHUNSUKE HANEHARA, KAZUO YAMADA
Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement behaviour of admixture, and paste rheology, *Cement and Concrete Research*, Vol 29, 1999, pp.1159-1165.
- E. ISTA AND A. VERHASSELT
Chemical Characterization of Plasticizers and Superplasticizers, *American Concrete Institut, proc; third Inter. Conf. OTTAWA*, 1989, Vol. SP-119, pp.99-117.
- KAZUO YAMADA, SHUNSUKE HANEHARA, KENICHI HONMA
Effects of Naphtalene Sulfonate-type and Polycarboxylate-type Superplasticizers on the Fluidity of Belite-rich Cement Concrete
- CHRISTOPHER M. NEUBAUER, MING YANG, AND HAMLIN M. JENNINGS
Interparticle Potential and Sedimentation Behavior of Cement Suspensions : Effects of Admixtures, *Advances Cement Based materials*, Vol. 8, 1998, pp. 17-27.
- ANNA M. GRABIEC
Contribution to the knowledge of melamine superplasticizer effect on some characteristics of concrete after long periods of hardening, *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, 1999, pp. 699-704.

- ODLER AND TH; BECKER
Effect of some liquefying agents on properties and hydration of portland cement and tricalcium silicate pastes, Cement and Concrete Research, Vol. 10, 1980, pp. 321-331.
- PIERRE-CLAUDE AITCIN, SHONDEEP L. SARKAR, M. REGOURD, AND D. VOLANT
Retardation effect of superplasticizer on different cement fractions, Cement and Concrete Research, Vol. 17, 1987, pp. 995-999.
- MOR AND P. K. MEHTA
Effect of superplasticizing admixtures on cement hydration, Cement and Concrete Research, Vol; 14, 1984, pp. 754-756.
- S. NAGATAKI, E. SAKAI, T. TAKEUCHI
The fluidity of fly ash-cement paste with sperplasticizer, Cement and Concrete Research, Vol; 14, 1984, pp. 631-638.

Références sur les exemples d'application

- KOUBOWETZ F., ZEHETMAYR J.
Neue Wege bei der Herstellung stabilisierter Tragschichten bei starker Kontamination des Ausgangsmaterials, Zement und Beton (Vienna),Germany, 1998, n°2, pp.4-6.

Références sur les propriétés physico-chimiques du ciment

- J. VAN BRAKEL AND P.M. HEERTJES
Analysis of diffusion in macroporous media in terms of porosity, a tortuosity and a constructivity factor, Int. J. Heat Mass Transfer. Vol 17, pp.1093-1103. Pergamon press 1974.

ANNEXES

Annexe

Matériau N1, milieu

Echantillon	Méq d'acide/g de matériau	pH	Conductivité (µS/cm)
N1 0 méq	0	12,71	9,32
N1 5,33 méq	5,33	10,3	35,39
N1 6,4 méq	6,4	9,04	40,71
N1 7,2 méq	7,2	6,95	43,28
N1 7,73 méq	7,73	4,24	46,31
N1 8 méq	8	3,77	47,09
N1 8,4 méq	8,4	3,1	49,63
N1 9 méq	9	1,52	56,96
N1 10 méq	10	0,82	81,65

pH	Naphtalène (mg/L)	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Chlorures (mg/L)	Sulfates (mg/L)
12,71	22,7611	916	56	36	6	4
10,3	22,4919	9804	55	31	18	452
9,04	22,8638	9965	49	26	19	575
6,95	22,5608	13170	63	34	19	678
4,24	22,393	14050	55	37	20	714
3,77	22,594	14429	61	40	18	761
3,1	16,7441	14445	61	43		
1,52	15,1983	14891	57	43	17	764
0,82	27,0432					

Annexe

Matériau N5, milieu

Echantillon	Méq d'acide/g de matériau	pH	Conductivité (µS/cm)
N5 0 méq	0	12,7	9,33
N5 5,33 méq	5,33	10,66	35,52
N5 6,4 méq	6,4	9,59	40,63
N5 7,2 méq	7,2	6,79	44,45
N5 7,73 méq	7,73	4,29	46,11
N5 8 méq	8	3,75	47,38

pH	Naphtalène (mg/L)	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Chlorures (mg/L)	Sulfates (mg/L)
12,7	22,89	959	56	41	9	3
10,66	24,76	10104	75	31	19	450
9,59	23,47	12033	81	31	19	600
6,79	25,35	13875	68	34	20	577
4,29	24,44	13908	97	37	21	755
3,75	22,84	15037	68	41	21	800

Annexe

Matériau P

Echantillon	Méq d'acide/g de matériau	pH	Conductivité (mS/cm)
P 0H ⁺	0	12,55	7,74
P 1,63H ⁺	1,71	12,26	15,34
P 3,95H ⁺	4,14	11,32	24,76
P 5,25H ⁺	5,5	10,55	31,03
P 6,23H ⁺	6,53	9,75	35,73
P 6,74H ⁺	7,06	8,83	37,78
P 7,16H ⁺	7,5	7,25	40,09
P 7,39H ⁺	7,74	7,18	41,54
P 7,76H ⁺	8,15	6,21	43,35
P 8,18H ⁺	8,57	3,94	45,23

pH	Phénanthrène (mg/L)	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Chlorures (mg/L)	Sulfates (mg/L)
12,55	1,980135	773	81,484	39,509	17	5
12,26	1,678448	3087	81,693	42,491	26	8
11,32	1,477971	7228,1	83,775	42,59	30	5
10,55	1,359879	9684,5	79,989	37,871	31	413
9,75	1,153093	11450	80,322	34,85	33	573
8,83	1,197535	11843	80,226	35,777	33	680
7,25	1,16686	12875	78,483	36,247	32	608
7,18	1,122023	13254	79,448	35,272	38	749
6,21	1,25475	14243	79,237	37,903	33	771
3,94	1,190891	15200	82,155	45,756	32	843

Annexe

Matériau PCP

Echantillon	Méq d'acide/g de matériau	pH	Conductivité (mS/cm)
PCP 0H ⁺	0	12,63	8,0136
PCP 1,85H ⁺	1,88	12,28	17,309
PCP 3,7H ⁺	3,80	11,32	25,5612
PCP 4,15H ⁺	4,55	11,02	29,1676
PCP 6,1H ⁺	6,1	10,2	37,24
PCP 6,3H ⁺	6,35	8,9	37,9346
PCP 6,42H ⁺	6,46	7,35	38,5426
PCP 6,57H ⁺	6,61	9,43	39,1644
PCP 6,7H ⁺	6,77	9,44	40,0158
PCP 6,83H ⁺	6,89	9,35	40,138
PCP 7 H ⁺	7	9,45	
PCP 7,5 H ⁺	7,5	7,22	
PCP 8 H ⁺	8	5,47	
PCP 8,5 H ⁺	8,5	3,6	
PCP 9 H ⁺	9	2,29	

pH	Pentachlorophénol (mg/L)	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Chlorures (mg/L)	Sulfates (mg/L)
12,63	-	799,21	54,448	40,013		
12,28	-	3624	55,985	43,939		
11,32	-	6563,1	55,364	42,954		
11,02	-	8385,7	55,438	40,917		
10,2	-	10760	52,617	33,256		
8,9	-	11449	52,236	31,75		
7,35	-	11290	53,392	33,899		
9,43	-	11723	51,344	31,632		
9,44	-	11802	51,991	31,73		
9,35	-	12483	52,145	32,148		

Annexe

TN1

Caractéristiques du cube 4.4.4 cm

Masse cube (g)	147,28
Surface d'échange (cm²)	97,082
Volume de lixiviant (mL)	970,82

pH et concentrations des lixiviants (Naphtalène, Calcium, Sodium, Potassium, Chlorures et Sulfates)

Eau déminéralisée								
Lixiviation n°	Durée (h)	pH	Naphtalène (mg/L)	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Chlorures (mg/L)	Sulfates (mg/L)
1	3	11,48	0,83921	20,964	2,5499	2,5948	-	-
2	5	11,28	0,5944	25,364	0,9619	1,5577	-	-
3	16	11,35	1,56019	30,703	1,1545	1,6541	-	-
4	24	11,41	1,35906	38,943	1,3313	1,8547	-	-
5	48	11,43	1,61423	48,424	1,8253	2,4386	-	-
6	72	11,37	2,3183	50,038	1,9540	2,4017	-	-
7	96	11,48	2,437	64,127	1,7797	2,9542	-	-
8	168	11,48	3,8375	64,985	2,3815	2,8749	-	-
9	336	11,52	7,782	80,325	4,1945	4,4987		
10	504	11,68	6,65284	37	20	2		
11	672	9,35	0.241403	3,0184	50,586	3,8574		
12	480	11,23	3.1027	27,289	2.8953	2.755		
13	1368	7,92	1,73	50,61	4,0378	4,0563		

Lixiviation n°	Naphtalène		Calcium		Sodium		Potassium	
	Masse cumulée (mg/m ²)	Flux (mg/m ² .s)	Masse cumulée (mg/m ²)	Flux (mg/m ² .s)	Masse cumulée (mg/m ²)	Flux (mg/m ² .s)	Masse cumulée (mg/m ²)	Flux (mg/m ² .s)
1	83.921	0.0077	2096.4	0.1941	254.99	0.0236	259.48	0.024
2	143.36	0.0033	4632.8	0.1409	351.18	0.0053	415.25	0.0086
3	299.38	0.0027	7703.1	0.0533	466.63	0.002	580.66	0.0028
4	435.29	0.0015	11597	0.045	599.76	0.0015	766.13	0.0021
5	596.71	0.0009	16440	0.028	782.29	0.001	1010	0.0014
6	828.54	0.0009	21444	0.0193	977.69	0.0007	1250.2	0.0009
7	1072.2	0.0007	27856	0.0185	1155.7	0.0005	1545.6	0.0008
8	1456	0.0006	34355	0.0107	1393.8	0.0003	1833.1	0.0004
9	2234.2	0.0006	42387	0.0066	1813.3	0.0003	2282.9	0.0003
10	2899.5	0.0003	46087	0.002	3813.3	0.0011	2482.9	0.0001
11	2923.6	10 ⁻⁷	46389	0.0001	8871.9	0.0021	2868.7	0.0001
12	3233.9	0.0001	49118	0.0015	9161.4	0.0001	3144.2	0.0001
13	3406.9	3,5.10 ⁻⁵	54179	0.00037	9565.1	8,19.10 ⁻⁵	3549.8	8,2.10 ⁻⁵

Tableau 1

Annexe

TN1rép

Caractéristiques du cube 4.4.4 cm

Masse cube (g)	149,81
Surface d'échange (cm²)	96,64
Volume de lixiviant (mL)	966,4

pH et concentrations des lixivants (Naphtalène, Ca, Na, K, Chlorures et Sulfates)

Eau déminéralisée								
Lixiviation n°	Durée (h)	pH	Naphtalène (mg/L)	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Chlorures (mg/L)	Sulfates (mg/L)
1	3	11,46	0.83	19,498	1,4739	2,2989	-	-
2	5	11,32	0.61	14,266	0,7082	1,0850	-	-
3	16	11,38	1.34	63,509	2,0336	2,9591	-	-
4	24	11,21	1.19	47,774	1,6797	2,2772	-	-
5	48	11,33	2.42	48,221	1,8807	2,8669	-	-
6	72	11,44	2.19	53,664	2,1887	2,9312	-	-
7	96	11,5	2.55	59,834	1,8286	2,7935	-	-
8	168	11,55	4.18	66,568	2,5763	3,0694	-	-
9	336	11,57	8.01	69,019	4,2627	4,5602	-	2
10	504	11,67	7.45	37	19	2	-	-
11	672	10	5.048707	1,4126	50,726	3,5204		
12	480	11,27	3.7348	27.193	2.9582	2.7426		
13	1368	7,98	2,81	46,897	3,9607	3,8302		

Lixiviation n°	Naphtalène		Calcium		Sodium		Potassium	
	Masse cumulée (mg/m ²)	Flux (mg/m ² .s)	Masse cumulée (mg/m ²)	Flux (mg/m ² .s)	Masse cumulée (mg/m ²)	Flux (mg/m ² .s)	Masse cumulée (mg/m ²)	Flux (mg/m ² .s)
1	83.35	0.0077	1949.8	0.1805	147.39	0.013	229.89	0.021
2	144.79	0.0034	3376.4	0.08	227.21	0.0044	338.39	0.006
3	279.11	0.0023	9727.3	0.1102	430.57	0.0035	634.3	0.0051
4	398.41	0.0014	14505	0.055	598.54	0.002	862.02	0.0026
5	622.71	0.0013	19327	0.028	786.61	0.001	1148.7	0.0016
6	842.21	0.0008	24693	0.0207	1005.5	0.0008	1441.8	0.0011
7	1093.1	0.0007	30677	0.0173	1188.3	0.0005	1721.2	0.0008
8	1511.5	0.0007	37333	0.011	1446	0.0004	2028.1	0.0005
9	2315	0.0006	44235	0.005	1872.2	0.0003	2484.1	0.0003
10	3060.3	0.0004	47935	0.005	3772.2	0.001	2684.1	0.0001
11	3565.2	0.0002	48077	5,8.10 ⁻⁵	8844.8	0.002	3036.2	0.0001
12	3938.6	0.0002	50796	0.0015	9140.7	0.0002	3310.4	0.0001
13	4220.6	5,7.10 ⁻⁵	55286	0.0009	9527.7	8,04.10 ⁻⁵	3693.5	7,7.10 ⁻⁵

Tableau 2

Annexe

TN5

Caractéristiques du cube 4.4.4 cm

Masse cube (g)	147,42
Surface d'échange (cm²)	103,34
Volume de lixiviant (mL)	1033

pH et concentrations des lixivants (Naphtalène, Ca, Na, K, Chlorures et Sulfates)

Eau déminéralisée								
Lixiviation n°	Durée (h)	pH	Naphtalène (mg/L)	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Chlorures (mg/L)	Sulfates (mg/L)
1	3	11,38	0,98745	25,796	5,8273	4,3146	2	-
2	5	9,12	1,516684	9,8812	4,3433	1,5827	3	-
3	16	11,03	4,3357	38,961	4,9193	2,3575	3	-
4	24	11,04	5,7281	8,8428	4,9776	2,1156	3	-
5	72	11,49	9,5376	23,871	6,6264	3,7028	3	-
6	96	11,61	10,7838	5,0051	11,688	2,8162	7	-
7	120	11,23	10,562	14,972	23,298	2,7517	14	-
8	168	11,29	12,83275	5,0698	31,577	3,1651	19	-
9	336	11,02	18,09945	3,7620	52,109	4,4843		
10	696	11,79	26,3841085	78,49	6,4609	6,1214		
11	1368	8,67	24,7	13,544	5,3573	5,5385		
12								

Lixiviation n°	Naphtalène		Calcium		Sodium		Potassium	
	Masse cumulée (mg/m ²)	Flux (mg/m ² .s)	Masse cumulée (mg/m ²)	Flux (mg/m ² .s)	Masse cumulée (mg/m ²)	Flux (mg/m ² .s)	Masse cumulée (mg/m ²)	Flux (mg/m ² .s)
1	98.745	0.0091	2579.6	0.2388	582.73	0.0539	431.46	0.0399
2	250.41	0.0084	3567.7	0.0548	1017.1	0.0241	590.73	0.0088
3	683.98	0.0075	7463.8	0.0676	1509	0.0085	826.48	0.0041
4	1256.8	0.0066	8348.1	0.0102	2006.8	0.0057	1038	0.0024
5	2210.6	0.0036	10735	0.0092	2669.4	0.0025	1408.3	0.0014
6	3288.9	0.0031	11236	0.0014	3838.2	0.0034	1689.9	0.0008
7	4345.1	0.0024	12733	0.0034	6168	0.0054	1965.1	0.0006
8	5628.4	0.0021	13240	0.0008	9325.7	0.0052	2281.6	0.0005
9	7438.4	0.0015	13616	0.0003	14537	0.0043	2730.1	0.0003
10	10077	0.0010	21465	0.0031	15183	0.0002	3342.2	0.0002
11	12541	0.0005	22819	0.00027	15718	0.0001	3896	0.0001
12								

Tableau 3

Annexe

TN5rép

Caractéristiques du cube 4.4.4 cm

Masse cube (g)	147.44
Surface d'échange (cm²)	102.469
Volume de lixiviant (mL)	1025

pH et concentrations des lixiviants (Naphtalène, Ca, Na, K, Chlorures et Sulfates)

Eau déminéralisée								
Lixiviation n°	Durée (h)	pH	Naphtalène (mg/L)	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Chlorures (mg/L)	Sulfates (mg/L)
1	3	11.35	2.0895	14.901	5.37	3.468	2	-
2	5	9.71	2.40181	16.818	4.21	1.364	3	-
3	16	11	4.3225	42.62	4.74	2.3692	3	-
4	24	11.21	5.395	15.866	4.74	2.1	3	-
5	72	11.53	10.66875	7.2897	6.47	3.4178	3	-
6	96	11.53	12.9307	25.548	11.4	2.9384	7	-
7	120	11.36	11.8726	31.646	23.0	2.7496	14	-
8	168	11.39	14.3577	8.3608	31.985	3.0810	19	-
9	336	10.28	19.25655	1.0515	51.864	4.0541		
10	696	11.73	26.58752833	64.849	6.4970	6.3012		
11	1368	8,05	26	34,542	5,0885	5,2723		
12								

Lixiviation n°	Naphtalène		Calcium		Sodium		Potassium	
	Masse cumulée (mg/m ²)	Flux (mg/m ² .s)	Masse cumulée (mg/m ²)	Flux (mg/m ² .s)	Masse cumulée (mg/m ²)	Flux (mg/m ² .s)	Masse cumulée (mg/m ²)	Flux (mg/m ² .s)
1	209.01	0.0195	1490.5	0.138	538.12	0.0498	346.9	0.0321
2	449.26	0.0133	3172.8	0.0934	960	0.0234	483.34	0.0075
3	881.64	0.0075	7436.1	0.074	1434.9	0.0082	720.33	0.0041
4	1421.3	0.0062	9023.1	0.0183	1910	0.0055	930.48	0.0024
5	2488.5	0.0041	9752.3	0.0028	2557.3	0.0025	1272.4	0.0013
6	3781.9	0.0037	12308	0.0074	3697.9	0.0033	1566.3	0.0008
7	4969.5	0.0027	15473	0.0073	6000.8	0.0053	1841.3	0.0006
8	6405.7	0.0024	16310	0.0014	9200.3	0.0053	2149.5	0.0005
9	8331.9	0.0016	16415	8.7.10 ⁻⁵	14388	0.0043	2555	0.0003
10	10991	0.001	22902	0.0026	15038	0.0002	3185.4	0.0002
11	13590	0.0005	26357	0.0007	15547	0.0001	3712.4	0.0001
12								

Tableau 4

Annexe

TP

Caractéristiques du cube 4.4.4 cm

Masse cube (g)	146,16
Surface d'échange (cm²)	94,565
Volume de lixiviant (mL)	946

pH et concentrations des lixivants (Phénanthrène, Ca, Na, K, Chlorures et Sulfates)

Eau déminéralisée								
Lixiviation n°	Durée (h)	pH	Phénanthrène (mg/L)	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Chlorures (mg/L)	Sulfates (mg/L)
1	3	11,27	0,113726	38,916	11,502	3,5919	7	-
2	5	10,66	0,1789645	26,696	9,3409	1,5641	7	-
3	16	11,44	0,36246607	48,145	10,269	2,6717	7	-
4	24	11,45	0,340232	48,443	9,9682	2,3222	7	-
5	48	11,09	0,42205	33,343	26,13	2,6156	14	-
6	72	11,34	0,441488	32,307	23,279	2,7163	14	-
7	96	11,35	0,5027745	35,868	23,553	2,5317	16	-
8	240	11,46	0,8148945	50,753	39,855	5,7317		-
9	336	10,39	0,353406	1,6596	60,989	15,82		
10	504	11,4	0,3508055	34,915	5,7053	5,4274		
11	1440	11,06	0,11	15,042	7,9899	7,322		
12								

Lixiviation n°	Phénanthrène		Calcium		Sodium		Potassium	
	Masse cumulée (mg/m ²)	Flux (mg/m ² .s)	Masse cumulée (mg/m ²)	Flux (mg/m ² .s)	Masse cumulée (mg/m ²)	Flux (mg/m ² .s)	Masse cumulée (mg/m ²)	Flux (mg/m ² .s)
1	11.377	0.0011	3893	0.3605	1150.6	0.1065	359.32	0.0333
2	29.28	0.001	6563.6	0.1484	2085.1	0.0519	515.79	0.0087
3	65.54	0.0006	11380	0.0836	3112.3	0.0178	783.06	0.0046
4	99.576	0.0004	16226	0.0561	4109.5	0.0115	1015.4	0.0027
5	141.8	0.0002	19562	0.0193	6723.5	0.0151	1277	0.0015
6	185.96	0.0002	22793	0.0125	9052.3	0.009	1548.7	0.001
7	236.26	0.0001	26382	0.0104	11408	0.0068	1802	0.0007
8	317.78	0.0001	31459	0.0084	15345	0.0065	2375.4	0.0009
9	353.13	3.10 ⁻⁵	31625	0.0001	21447	0.005	3957.9	0.0013
10	388.22	2.10 ⁻⁵	35118	0.0019	22017	0.0003	4500.9	0.0003
11	399.23	2.10 ⁻⁶	36622	0.0003	22817	0.0002	5233.4	0.0001
12								

Tableau 5

Annexe

TPrép

Caractéristiques du cube 4.4.4 cm

Masse cube (g)	149,82
Surface d'échange (cm²)	98,2926
Volume de lixiviant (mL)	983

pH et concentrations des lixivants (Naphtalène, Ca, Na, K, Chlorures et Sulfates)

Eau déminéralisée								
Lixiviation n°	Durée (h)	pH	Phénanthrène (mg/L)	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Chlorures (mg/L)	Sulfates (mg/L)
1	3	11,13	0,196438	48,039	10,701	3,4784	7	-
2	5	10,85	0,181941	32,559	9,3284	1,689	7	-
3	16	11,4	0,32024033	45,033	10,325	2,4994	7	-
4	24	11,35	0,421144	46,562	10,135	2,2473	7	-
5	48	11,18	0,4444915	38,152	26,281	2,7985	15	-
6	72	11,29	0,405065	31,726	22,89	2,8051	14	-
7	96	11,3	0,5082465	33,26	23,75	2,5105	15	-
8	240	7,82	0,015	23,927	51,521	5,3262		
9	336	9,41	0,013	3,5259	60,82	16,123		
10	504	11,56	0,484891	52,516	5,8337	5,5165		
11	1440	11,72	0,2	36,764	9,0424	7,3709		
12								

Lixiviation n°	Phénanthrène		Calcium		Sodium		Potassium	
	Masse cumulée (mg/m ²)	Flux (mg/m ² .s)	Masse cumulée (mg/m ²)	Flux (mg/m ² .s)	Masse cumulée (mg/m ²)	Flux (mg/m ² .s)	Masse cumulée (mg/m ²)	Flux (mg/m ² .s)
1	19.666	0.0018	4804.3	0.4448	1070.2	0.0991	347.87	0.0322
2	37.861	0.001	8060.4	0.1809	2003.1	0.0518	516.78	0.0094
3	69.888	0.0006	12564	0.0782	3035.7	0.0179	766.74	0.0043
4	112.01	0.0005	17221	0.0539	4049.2	0.0117	991.48	0.0026
5	156.46	0.0003	21036	0.0221	6677.5	0.0152	1271.4	0.0016
6	196.97	0.0002	24209	0.0122	8966.7	0.0088	1551.9	0.0011
7	247.8	0.0001	27535	0.0096	11342	0.0069	1803	0.0007
8	249.3	2.10 ⁻⁶	29928	0.004	16494	0.0085	2335.6	0.0009
9	250.6	10 ⁻⁶	30281	0.0003	22577	0.005	3948	0.0013
10	299.09	3.10 ⁻⁵	35533	0.0029	23160	0.0003	4499.7	0.0003
11	319.09	4.10 ⁻⁶	39209	0.0007	24065	0.0002	5236.9	0.0001
12								

Tableau 6

Annexe

EPP

Eau des pores

Eau déminéralisée								
L/S	pH	Conductivité (mS/cm)	Phénanthrène (mg/L)	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Chlorures (mg/L)	Sulfates (mg/L)
1	12,66	9,8644	1,29	652,53	310,36	358,89	0	3
2	12,64	9,00736	0,79	794,78	162,79	183,34	0	3
4	12,64	8,77344	1,16	853,69	132,2	113,31	9,8	3
6	12,65	8,61015	1,07	825	102,93	83,243	12,6	2
8	12,64	8,58292	1,16	886	90,26	66,149	15,8	2
10	12,61	8,46336	1,19	933	81,136	54,649	19,7	2

EPPrép

Eau déminéralisée								
L/S	pH	Conductivité (mS/cm)	Phénanthrène (mg/L)	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Chlorures (mg/L)	Sulfates (mg/L)
1	12,91	9,86	1,49	642.44	289.77	316.59		
2	12,94	9,01	1,64	763.35	148.98	165.36		
4	12,94	8,77	1,27	855.47	83.206	93.446		
6	12,93	8,61	1,76	884.02	57.222	63.088		
8	12,93	8,58	1,22	920.15	42.935	47.58		
10	12,88	8,46	2,05	905.98	36.902	40.124		

EPPCP

Eau déminéralisée								
L/S	pH	Conductivité (mS/cm)	PentachlorophénoI (mg/L)	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Chlorures (mg/L)	Sulfates (mg/L)
1	12,59	9,76	-	633.84	323.1	315.09		
2	12,59	8,79	-	761.76	187.8	180.63		
4	12,59	8,28	-	834.12	108.14	107.21		
6	12,59	8,07	-	859.58	79.31	67.161		
8	12,6	7,83	-	880.75	62.294	48.435		
10	12,58	7,48	-	814.39	50.74	38.46		

Annexe

TPCP

Caractéristiques du cube 4.4.4 cm

Masse cube (g)	148.99
Surface d'échange (cm²)	107.06
Volume de lixiviant (mL)	1071

pH et concentrations des lixiviants (Pentachlorophénol, Ca, Na, K, Chlorures et Sulfates)

Eau déminéralisée								
Lixiviation n°	Durée (h)	pH	PCP (mg/L)	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Chlorures (mg/L)	Sulfates (mg/L)
1	3	11.48	-	71.314	9.8075	5.0177		
2	5	11.46	-	80.448	7.7338	3.7806		
3	16	11.78	-	103.24	9.1696	5.4498		
4	24	11.83	-	101.23	8.8694	4.9309		
5	72	12	-	140.41	11.592	7.7052		
6	96	11.85	-	113.4	38.054	6.7869		
7	120	11.79	-	101.62	37.887	6.1946		
8	168	11.98	-	132.25	38.287	4.7715		
9	336	12,14	-	158,56	41,59	5,1548		
10								
11								
12								

Lixiviation n°	Pentachlorophénol		Calcium		Sodium		Potassium	
	Masse cumulée (mg/m ²)	Flux (mg/m ² .s)	Masse cumulée (mg/m ²)	Flux (mg/m ² .s)	Masse cumulée (mg/m ²)	Flux (mg/m ² .s)	Masse cumulée (mg/m ²)	Flux (mg/m ² .s)
1	-	-	7134.1	0.6605	981.12	0.0908	501.96	0.0464
2	-	-	15182	0.4471	1754.2	0.0429	880.16	0.021
3	-	-	25510	0.1793	2672.1	0.0159	1425.3	0.0094
4	-	-	35637	0.1172	3559.4	0.0102	1918.6	0.0057
5	-	-	49683	0.0542	4719	0.0044	2689.4	0.0029
6	-	-	61027	0.0328	8525.8	0.011	3368.4	0.0019
7	-	-	71193	0.0235	12316	0.0087	3988.1	0.0014
8	-	-	84423	0.0218	16146	0.0063	4465.4	0.0007
9	-	-	100285	0.0131	20307	0.0034	4981.1	0.0004
10	-	-						
11	-	-						
12								

Tableau 7

Annexe

TPCPrép

Caractéristiques du cube 4.4.4 cm

Masse cube (g)	155.0
Surface d'échange (cm²)	109.125
Volume de lixiviant (mL)	1091

pH et concentrations des lixivants (Pentachlorophénol, Ca, Na, K, Chlorures et Sulfates)

Eau déminéralisée								
Lixiviation n°	Durée (h)	pH	PCP (mg/L)	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Chlorures (mg/L)	Sulfates (mg/L)
1	3	11.47	-	64.357	9.8051	5.6615		
2	5	11.44	-	59.054	7.4323	3.1784		
3	16	11.8	-	98.702	9.0195	5.3570		
4	24	11.85	-	97.218	8.849	4.5692		
5	72	11.85	-	110.25	39.551	8.0126		
6	96	11.79	-	101.9	37.949	6.7493		
7	120	11.76	-	104.21	38.18	6.0321		
8	168	11.95	-	126.56	38.629	5.1266		
9	336	12,15	-	144,89	42,535	5,2468		
10								
11								
12								

Lixiviation n°	Naphtalène		Calcium		Sodium		Potassium	
	Masse cumulée (mg/m ²)	Flux (mg/m ² .s)	Masse cumulée (mg/m ²)	Flux (mg/m ² .s)	Masse cumulée (mg/m ²)	Flux (mg/m ² .s)	Masse cumulée (mg/m ²)	Flux (mg/m ² .s)
1	-	-	6434.2	0.5957	980.29	0.0907	566.02	0.0524
2	-	-	12338	0.328	1723.3	0.0413	883.79	0.0176
3	-	-	22206	0.1713	2625.1	0.0156	1419.4	0.0092
4	-	-	31926	0.1124	3509.8	0.0102	1876.2	0.0053
5	-	-	42948	0.0425	7464	0.0152	2677.3	0.0031
6	-	-	53136	0.0295	11258	0.0109	3352	0.0019
7	-	-	63555	0.0241	15075	0.0088	3955.1	0.0013
8	-	-	76208	0.0209	18937	0.0064	4467.6	0.0008
9	-	-	90693	0.0119	23190	0.0035	4992.2	0.0004
10								
11								
12								

Tableau 8