Développement de nouvelles méthodes de caractérisation des boues de rectification

Benoît Jourdan, James Ollivier, Olivier Thomas

▶ **To cite this version:**

Benoît Jourdan, James Ollivier, Olivier Thomas. Développement de nouvelles méthodes de caractérisation des boues de rectification. Environnement, Ingénierie & Développement, 2002, N°28 - 4ème Trimestre 2002, pp.38-44. 10.4267/dechets-sciences-techniques.2417 . hal-03178352

HAL Id: hal-03178352
https://hal.science/hal-03178352

Submitted on 23 Mar 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

DÉVELOPPEMENT DE NOUVELLES MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DES BOUES DE RECTIFICATION

Benoît Jourdan, James Ollivier et Olivier Thomas*
**Ecole des mines d'Alès, Laboratoire génie de l'environnement industriel*

L'objectif de ces travaux est de développer de nouvelles méthodes d'analyse rapides et simples de mise en œuvre permettant de caractériser la fraction organique d'un résidu couramment produit dans les industries mécaniques : les boues de rectification. Deux méthodes de caractérisation sont proposées. La première méthode consiste à mesurer la perte de masse des boues de rectification après leur pyrolyse. Elle constitue une méthode fiable et performante pour une caractérisation quantitative globale des composés organiques. La deuxième méthode développée est basée sur une étape d'extraction par un solvant organique (n-hexane) suivie d'une analyse directe des extraits par spectrophotométrie UV. L'exploitation des spectres UV (déconvolution, recherche de points isobestiques) apporte des informations à la fois quantitatives et qualitatives sur la nature des composés organiques présents dans les boues de rectification et sur l'état de dégradation des fluides de coupe utilisés dans les opérations de travail des métaux.

The aim of the paper is to study new methodologies for a simple and fast estimation of the organic content of an oily solid waste largely produced by the metal working industries : the grinding sludges. Primarily, a measure of weight loss after low temperature pyrolysis is performed. This procedure proves efficient for the quantification of global organic matter of the sludge. In the second instance, an extraction step with n-hexane is carried out and the dilute extract is then analysed using UV spectrophotometry. UV spectra exploitation by a deconvolution method which compares grinding sludge extracts to reference spectra corresponding to oils used in metal processing allows the separate quantification of cutting fluids and lubricants. UV spectra also provide qualitative information on oil evolution by the way of the search of isobestic points.

INTRODUCTION

Les activités industrielles de travail des métaux comme la production de roulements, la fabrication d'outillage, le décolletage et la coutellerie produisent chaque année près de 50 000 tonnes de résidus d'usinage appelés «boues de rectification». Ces dernières sont constituées par de fines particules (1-100 µ m) de métal enlevé et de débris de meule contaminés par des huiles [Fu *et al.*, 1999]. Elles sont soumises à la réglementation spécifique concernant les déchets industriels spéciaux (DIS) et sont usuellement éliminées en centre d'enfouissement technique de classe 1 ou dans des unités spécialisées pour l'incinération de DIS. De par leur forte teneur en acier, elles peuvent être valorisées en cimenteries ou en centres pyrométallurgiques. La détermination de la teneur en fraction en organique des boues de rectification est une étape essentielle dans le choix d'une filière de traitement. De plus, elle permet de valider les procédés de séparation de l'acier et des huiles mis en œuvre en vue de leur valorisation.

La fraction organique des boues de rectification est composée par des fluides de coupe et par des huiles (appelées huiles-machines) utilisées pour le graissage des machines-outils. Les huiles-machines contaminent régulièrement le fluide de coupe lors de fuites répétées sur les machines-outils. Les fluides de coupe utilisés dans les opérations de travail des métaux sont des huiles minérales ou de synthèse constituées par des mélanges complexes d'hydrocarbures de différentes compositions chimiques (hydrocarbures naphténiques, aromatiques ou paraffiniques). Selon le procédé d'usinage employé, les fluides de coupe sont utilisés purs (fluides à huile entière) ou dilués dans l'eau (fluides aqueux) pour former une émulsion (0,5 – 10 µ m), une micro-émulsion (0,01 – 0,5 µ m) ou une solution (> 0,01 µ m). La concentration en huiles dans les fluides aqueux varie de 1 à 10 % en volume [Belkacem *et al.*, 1995] Les fluides de coupe contiennent divers additifs (extrême-pression, inhibiteurs de corrosion, émulsifiants, dispersants, …) constitués par des acides, esters, alcools et des hydrocarbures hétéro-atomiques (N, S, Cl, P) [Dahmen *et al.*, 1997].

Il n'existe pas de méthode fiable et universelle pour la quantification de la fraction organique des boues de rectification. Les techniques d'analyse généralement utilisées sont

assez complexes et nécessitent une instrumentation coûteuse comme l'extraction dans un fluide supercritique suivie d'un dosage par spectrophotométrie IR ou plus simples de mise en œuvre comme le dosage du COT [Fu *et al.*, 1999]. Cependant, des analyses de COT réalisées sur des boues de rectification ont révélé une grande hétérogénéité des résultats avec des écarts pouvant atteindre 50 % [Ribeyron, 1999].

Les travaux présentés dans cet article ont pour objectif de développer de nouvelles méthodes d'analyse simples de mise en œuvre, rapides et fiables permettant la quantification de la fraction organique des boues de rectification. Deux voies de caractérisation sont étudiées, par voie thermique et par voie extractive. Dans un premier temps, une méthode basée sur la mesure de la perte de masse des boues de rectification après pyrolyse est développée. La pyrolyse permet d'éviter la formation d'oxydes de fer observée lors de la calcination des boues de rectification rendant impossible la quantification de la fraction organique par une pesée différentielle [Jourdan, 2001]. Une deuxième méthode basée sur l'extraction des composés organiques des boues de rectification par un solvant organique (n-hexane) suivie d'une analyse directe de l'extrait par spectrophotométrie UV est également développée. La spectrophotométrie UV est une technique d'analyse rapide (l'acquisition d'un spectre UV dure environ 20 secondes) et facile à mettre en œuvre. L'exploitation des spectres UV est réalisée grâce à une méthode de déconvolution spectrale multi-longueurs d'ondes qui s'est révélée performante pour l'estimation de la charge organique des eaux usées [Gallot *et al.*, 1993, Thomas *et al.*, 1993 et 1996] et pour la quantification des HAP dans des sols contaminés [Touraud *et al.*, 1998 ; Lee *et al.*, 1988]. Les résultats quantitatifs obtenus par ces nouvelles méthodes sont comparés avec ceux obtenus par une méthode classique prise comme référence, l'extraction assistée par Soxhlet [Berset *et al.*, 1999 ; Dean *et al.*, 1995].

MATERIELS ET MÉTHODES

Préparation des échantillons

Les expérimentations sont menées sur des boues de rectification provenant d'une usine de fabrication de roulements pour automobiles. Deux types de boues de rectification sont étudiées : une boue de rectification à huile entière et une boue de rectification contenant deux fluides aqueux (émulsions d'huile minérale). Après échantillonnage, un séchage en étuve à 50°C durant 4 heures est réalisé afin d'éliminer la fraction aqueuse des boues de rectification ; la température de 50°C permet d'éviter l'évaporation des composés organiques. Les échantillons secs sont ensuite homogénéisés à l'aide d'une spatule et stockés dans des récipients en verre à température ambiante jusqu'à l'analyse.

Pour chacune des boues de rectification étudiées, des échantillons d'une masse d'exactement 500 mg (pyrolyse), 1 g (spectrophotométrie UV) et 15 g (extraction assistée par Soxhlet) sont préparés.

Pyrolyse

Les expérimentations sont menées à l'aide d'un four tubulaire (Macanal modèle MC10). Les échantillons sont pesés dans des creusets en alumine préalablement tarés puis introduits dans le four. Les creusets en alumine recevant les échantillons sont préalablement nettoyés dans un four (Ney modèle Vulcan 3-550) à 800°C durant 60 minutes afin d'éliminer les impuretés organiques éventuellement présentes dans les cavités poreuses des creusets. La chauffe des échantillons débute après avoir créé une atmosphère inerte à l'intérieur du four grâce à un balayage d'azote avec une pression de balayage d'un bar et un débit de 3 $L.h.^{-1}$.

Après l'arrêt de la chauffe, les échantillons sont refroidis sous balayage d'azote durant 15 minutes. Les creusets contenant les échantillons sont pesés. La perte de masse est convertie en $mg.g^{-1}$ et correspond à la teneur en fraction organique des échantillons secs d'après la formule suivante :

$$T_P = \frac{M - M_P}{M} \times 1000 \qquad (1)$$

T_P : teneur en fraction organique de l'échantillon sec ($mg.g^{-1}$),
M : masse de l'échantillon sec avant pyrolyse (g),
MP : masse de l'échantillon après pyrolyse (g).

Spectrophotométrie UV

Les échantillons des boues de rectification sont préalablement extraits par une masse de n-hexane (Carlo Erba Reagenti, pureté > 98 %) représentant un volume de 10 mL. Ce solvant a été retenu en raison de son efficacité à extraire les composés pétroliers [Usepa, 1998] et en raison de sa faible absorbance dans l'ultraviolet. Le mélange échantillon-solvant est agité mécaniquement (table Variomag HP6P battant à 120 $cps.min^{-1}$) durant 15 minutes à température ambiante. La séparation de l'extrait est réalisée par une décantation de quelques minutes suivie d'une filtration (filtres Whatmann 1PS).

Des tests préliminaires réalisés par un dosage gravimétrique (pesée du résidu sec après évaporation du solvant d'extraction) ont montré que des durées d'extraction supérieures à 15 minutes n'améliorent pas l'extraction des composés organiques des boues de rectification. Les rendements d'extraction sont d'environ 85 % par rapport à une extraction Soxhlet.

L'acquisition des spectres UV est réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (Sécomam, modèle Anthélie) d'une bande passante de 2 nm, équipé d'une cuve en quartz de 10 mm de trajet optique. La vitesse de balayage est fixée à 1500 $nm.min^{-1}$. La plage de longueurs d'onde considérée est de 220 à 350 nm de façon à s'affranchir de l'absorbance de l'hexane. Les spectres sont exploités à l'aide du logiciel Dathelie (Sécomam, version 4.1f) selon une méthode de déconvolution spectrale utilisée pour des milieux complexes et hétérogènes. Cette méthode est basée sur une procédure de calcul matriciel qui considère le spectre de l'extrait (Se) comme une combinaison linéaire de spectres de référence

[Thomas *et al.*, 1993] :

$$S_e = \sum_{i=1}^{p} a_i \cdot S_i \pm E_t \quad (2)$$

p : nombre de spectres de référence (p - 7),
a_i : coefficients de la combinaison linéaire (contribution du spectre de référence i),
S_i : spectres de référence,
E_t : erreur de restitution (différence entre les absorbances mesurée et restituée).

Une restitution est considérée comme acceptable si l'erreur E_t est inférieure ou égale à 0,05, correspondant à une erreur d'environ 1 % entre l'absorbance mesurée et l'absorbance restituée. Si l'erreur obtenue est supérieure à cette limite, d'autres spectres de référence sont choisis de façon à améliorer la restitution du spectre de l'extrait.
Les spectres de référence considérés dans le cadre de ce travail correspondent aux spectres des produits neufs (fluides de coupe et huiles-machines) utilisés dans les opérations de travail des métaux. Dans ce cas, la méthode de déconvolution spectrale se résume à une procédure multicomposants classique. A partir de la relation (ii), la quantification de la fraction organique est effectuée selon le calcul suivant :

$$T_i = f \cdot \frac{a_i \cdot C_i \cdot V \cdot 10^{-6}}{M} \quad (3)$$

Ti : teneur du produit i dans l'échantillon sec ($mg.g^{-1}$),
f : facteur de dilution de l'extrait,
ai : coefficient de la combinaison linéaire (contribution du spectre du produit i),
Ci : concentration du produit i dans le spectre de référence ($mg.L^{-1}$),
V : volume d'hexane (mL),
M : masse de l'échantillon sec (g).

Des procédures complémentaires sont également utilisées pour compléter l'approche qualitative de l'exploitation des spectres [Vaillant *et al.*, 1999] : il s'agit de la normalisation (i.e. les spectres sont rapportés à une aire identique) et de la recherche de points isobestiques (i.e. lorsque les spectres ont la même absorbance à une ou plusieurs longueurs d'onde).

Extraction assistée par Soxhlet : méthode de référence

Des extractions assistées par Soxhlet sont réalisées avec 400 mL de n-hexane (Carlo Erba Reagenti, pureté > 98 %) durant 6 heures. Après extraction, le solvant est évaporé grâce à un évaporateur rotatif (Rotavapor Büchi RE). La pesée du résidu sec permet de calculer la teneur en composés organiques dans les boues de rectification. Les résultats quantitatifs obtenus servent de référence pour l'étude.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Pyrolyse

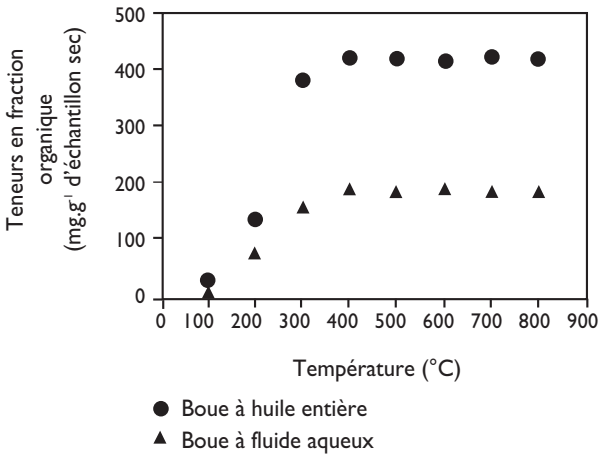
L'influence de la température et de la durée de pyrolyse est étudiée sur les teneurs en fraction organique des boues de rectification à huile entière et à fluide aqueux. Une fois le protocole opératoire défini, la répétabilité de la méthode est estimée et les résultats obtenus sont comparés à ceux obtenus par une extraction Soxhlet.

Influence de la température de pyrolyse

Des échantillons de boues de rectification sont introduits successivement dans le four dont on règle la température à des valeurs comprises entre 100 °C et 800 °C. La durée de pyrolyse est arbitrairement fixée à 60 minutes (figure 1).

Figure 1 : Influence de la température de pyrolyse

On constate qu'au-delà de 400°C, les fractions organiques obtenues sont équivalentes, quelque soit le type de boue de



rectification. La température de 400 °C est retenue pour la suite des expérimentations. Ce résultat a été confirmé par des analyses thermogravimétriques (ATG) menées sur les boues de rectification qui ont montré qu'aucune volatilisation des composés n'est observée au-delà d'une température de 400 °C [Jourdan, 2001].

Influence de la durée de pyrolyse

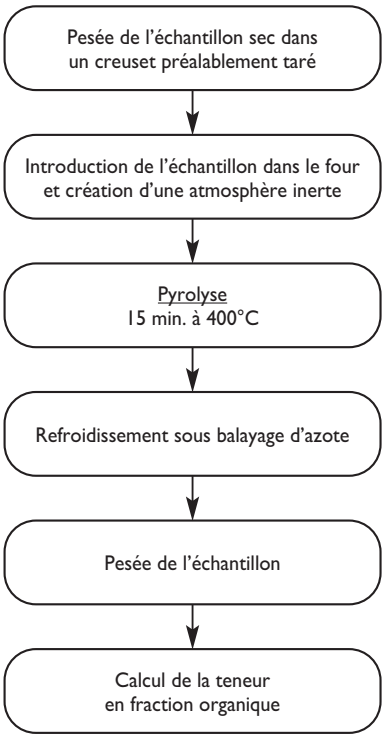
Des échantillons sont introduits successivement dans le four dont on règle la température à 400°C durant des temps de séjour de 15 à 120 minutes. Les fractions organiques obtenues étant équivalentes pour chacune des boues, le temps de séjour dans le four n'a donc pas d'influence significative sur la pyrolyse des échantillons : la volatilisation des composés organiques s'effectue de façon rapide. Une durée de pyrolyse de 15 minutes est retenue.

Protocole opératoire

Les résultats précédents permettent de fixer la température de chauffe à 400 °C et le temps de séjour des échantillons dans le four à 15 minutes. Il s'agit d'une pyrolyse à basse température pour une durée de séjour dans le four très courte. Un mode opératoire est établi et présenté sur la figure 2.

Figure 2 : Protocole opératoire pour la quantifica-

tion de la fraction organique des boues de rectification par pyrolyse



La répétabilité de la méthode est évaluée sur une série de 10 échantillons de chacune des boues de rectification étudiées. Les coefficients de variation obtenus sont inférieurs à 5 %, ce qui montre une bonne répétabilité de la technique. De plus, dans les conditions opératoires retenues, les résultats obtenus par pyrolyse sont équivalents à ceux obtenus par une extraction Soxhlet (tableau 1). La fraction organique des boues de rectification étudiées s'élève respectivement à 422 ± 17 mg.g^{-1} et à 188 ± 9 mg.g^{-1} pour la boue à huile entière et pour la boue à fluide aqueux.

Spectrophotométrie UV

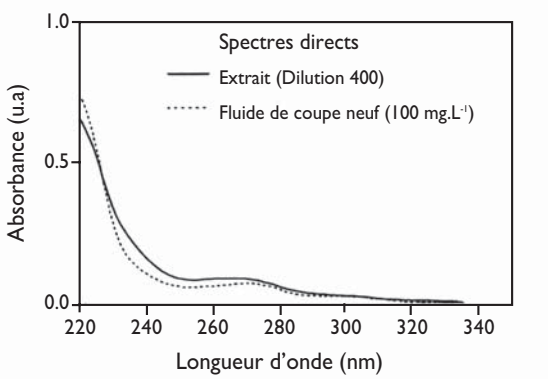
Boue de rectification à huile entière

La phase liquide de la boue à huile entière étudiée est constituée par un seul produit, le fluide de coupe. La figure 3 présente le spectre de l'extrait (dilution 400) et le spectre du fluide de coupe neuf à la concentration dans l'hexane de 100 mg.L^{-1}.

Tableau 1 : Comparaison des teneurs en fraction organique des bloues de rectification obtenues par pyrolyse et par extraction Soxhlet (mg.g^{-1} d'échantillon sec)

Echantillons (référence)	Pyrolyse	Soxhlet
Boue à huile entière	422 ± 17 (C.V. = 4,0 %)	421
Boue à fluide aqueux	188 ± 9 (C.V. = 4,8 %)	174

Figure 3 : Spectres UV de l'extrait de la boue à huile entière et du fluide de coupe neuf à huile entière



Les spectres du fluide de coupe neuf et de l'extrait ont une allure proche, marquée par une forte décroissance en début de spectre et un épaulement vers 270 nm. La déconvolution spectrale appliquée au spectre de l'extrait en considérant le spectre du fluide de coupe neuf comme spectre de référence fournit une erreur de restitution (0,11) supérieure au seuil fixé (0,05). Ce résultat s'explique par la dégradation du fluide de coupe durant les opérations de travail des métaux.

En effet, le fluide de coupe dont le rôle est de refroidir l'interface outil-copeau est soumis à des contraintes thermiques importantes pouvant atteindre 800°C à l'interface outil-copeau [Cetim, 1989]. La figure 4 présente le spectre obtenu par différence entre le spectre du fluide de coupe en cours d'utilisation dans les opérations d'usinage et le spectre du fluide de coupe neuf (ce spectre est appelé *différence*). On constate l'apparition d'un pic vers 230 nm et d'un épaulement vers 260 nm qui traduisent la présence de composés générés lors des opérations de travail de métaux. L'absorbance résiduelle observée au-delà de 300 nm est probablement due à la présence de particules colloïdales provenant des phénomènes d'abrasion lors des opérations d'usinage.

Les conditions thermiques auxquelles est soumis le fluide de coupe durant l'usinage sont partiellement reproduites au laboratoire en chauffant le fluide de coupe neuf dans un four durant 5 minutes à une température de 250 °C. L'examen des spectres normalisés de l'extrait, du fluide de coupe neuf, du fluide de coupe neuf chauffé et du fluide de

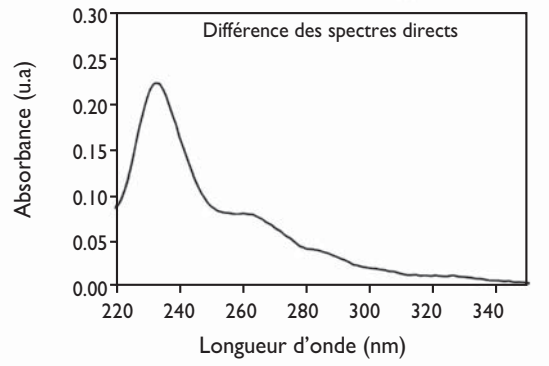


Figure 4 : Spectre obtenu par différence entre le spectre du fluide de coupe neuf et le spectre du fluide de coupe en utilisation

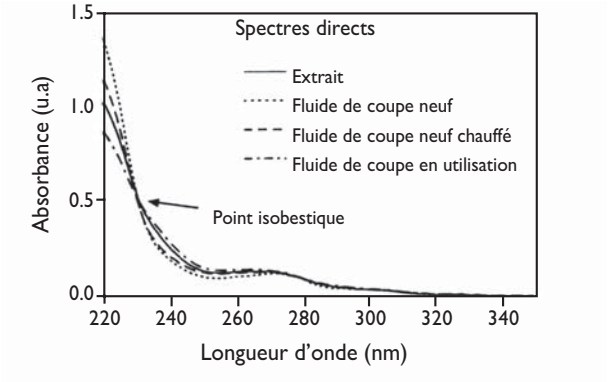


Figure 5 : Spectres normalisés de l'extrait et du fluide de coupe neuf, chauffé et en cours d'utilisation

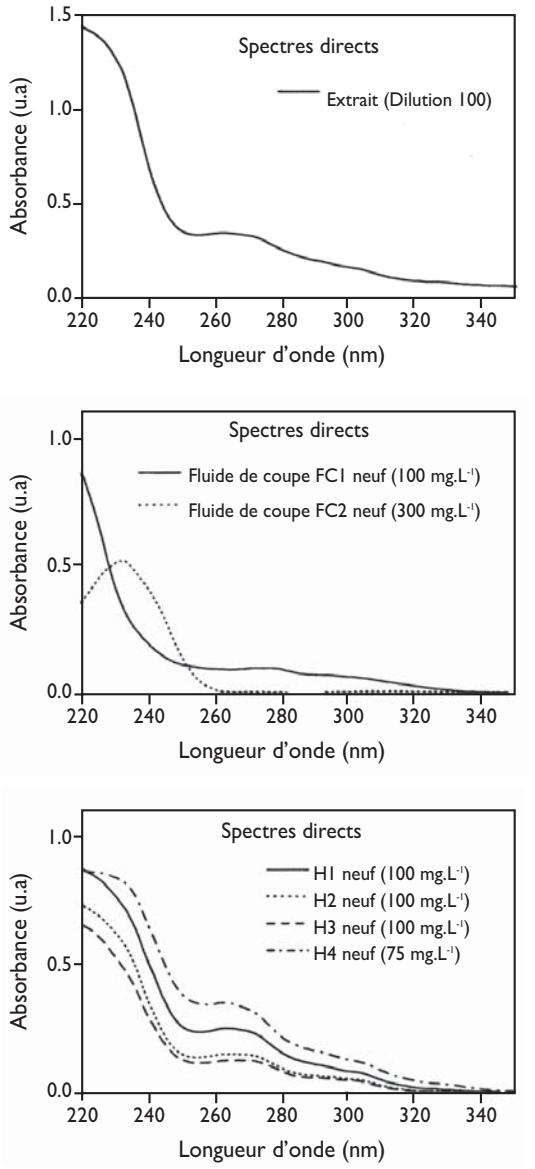
coupe en cours d'utilisation (figure 5) révèle la présence d'un point isobestique vers 230 nm. La présence de ce point caractéristique met en évidence la conservation qualitative du fluide de coupe durant les opérations de travail des métaux. Il est possible de supposer qu'un fluide de coupe usé, c'est à dire se trouvant dans un état de dégradation avancée, donnerait lieu à un spectre dont l'allure ne passerait pas par ce point isobestique.

La méthode de déconvolution spectrale est appliquée en considérant comme spectres de référence le spectre du fluide de coupe neuf et le spectre *différence* afin de tenir compte des composés générés par les opérations d'usinage. L'erreur de restitution obtenue est très faible, environ 0,005. La concentration du fluide de coupe neuf dans la boue de rectification est calculée à partir du coefficient de contribution fourni par la déconvolution. Les résultats obtenus sur une série de 4 échantillons s'élèvent à 334 mg.g-1 ± 8 mg.g-1 (C.V. égal à 2,4 %). Ils sont inférieurs à ceux obtenus par une extraction Soxhlet (401 mg.g^{-1}) ; l'écart constaté provenant d'un rendement de l'étape préalable d'extraction plus faible par agitation mécanique.

Boue de rectification à fluide aqueux

La fraction organique de la boue de rectification à fluide aqueux étudiée est composée de deux fluides de coupe (notés FC1 et FC2) dont la concentration en huiles est respectivement de 3 % et 0,25 %, ainsi que d'huiles-machines (notées H1, H2, H3 et H4). La figure 6 présente les spectres de l'extrait (dilution 100), des fluides de coupe et des huiles-machines.

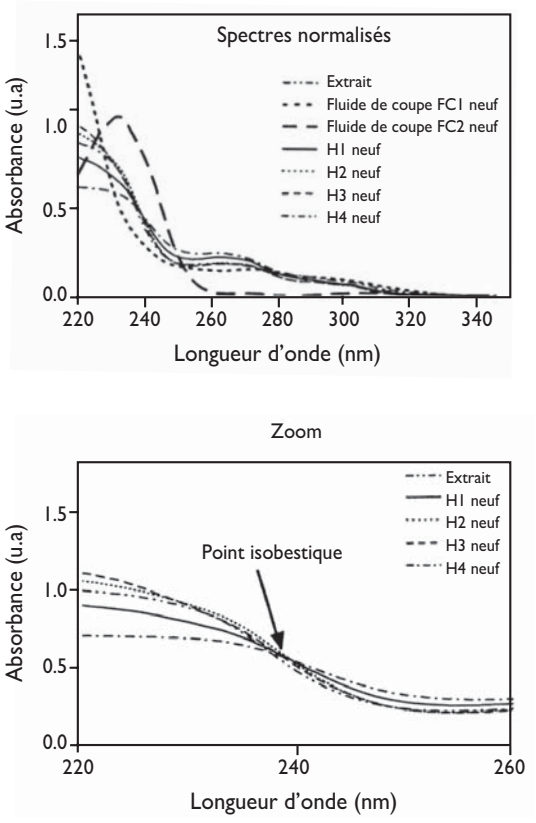
Les spectres des fluides de coupe ont une allure nettement distincte : on observe sur le spectre du fluide FC2 un pic situé vers 230 nm alors que le spectre du fluide FC1 présente une allure décroissante avec une pente élevée jusqu'à 250 nm ainsi qu'un épaulement vers 275 nm. Les spectres des huiles-machines présentent une allure similaire entre eux qui comprend une forte décroissance en début de spectre jusqu'à 250 nm et un épaulement situé vers 265 nm. Leur allure est très proche de celle du spectre de l'extrait et distincte de celle des spectres des fluides de coupe.



Figures 6 : Spectres de l'extrait, des fluides de coupe et des huiles-machines

Cette observation est confirmée par l'examen des spectres normalisés de l'extrait et des huiles-machines (figure 7) qui montre l'apparition d'un point isobestique situé vers 238 nm traduisant la présence dans les huiles-machines et dans l'extrait de deux pseudo-composés majoritaires absorbants dans des proportions variables [Vaillant *et al.*, 1999].

La méthode de déconvolution appliquée au spectre de l'extrait en considérant comme spectres de référence les spectres des fluides de coupe et des huiles-machines neufs valide cette dernière observation. En effet, les résultats obtenus sur une série de 4 échantillons montrent que la teneur des huiles-machines dans l'extrait est prédominante (166 ± 2 mg.g^{-1}) par rapport à celle des fluides de coupe (24 ± 8 mg.g^{-1}) (tableau 2). Les huiles-machines contaminent fortement les fluides de coupe durant les opérations de tra-



Figures 7 : Spectres normalisés de l'extrait, des fluides de coupe et des huiles-machines

vail des métaux et représentent environ 90 % de la fraction organique totale des boues de rectification.

Malgré une erreur de restitution satisfaisante (inférieure à 0.05) et une bonne répétabilité (C.V égal à 0,7 %), la teneur en fraction organique des boues de rectification obtenue (190 ± 1 $mg.g^{-1}$) est inférieure à celle obtenue par une extraction Soxhlet (265 $mg.g^{-1}$). La différence constatée provient d'une part de l'étape préalable d'extraction par agitation mécanique dont le rendement n'est que de 85 % par rapport à une extraction assistée par Soxhlet. D'autre part, ce résultat s'explique par le fait que la méthode de déconvolution ne prend pas en compte tous les spectres de référence comme les spectres du fluide de coupe FC2 et des huiles-machines H1 et H3. En raison de la colinéarité des spectres des huiles-machines, seulement deux d'entre eux sont pris en compte par la méthode de déconvolution, alors que les quatre composés peuvent être présents dans les extraits. Par conséquent, des travaux complémentaires portant sur une calibration de la méthode de déconvolution semblent nécessaires pour estimer avec une meilleure précision la teneur en fraction organique des boues de rectification.

Tableau 2 : Déconvultion du spectre de l'extrait de la boue à fluide aqueux

Spectres de référence référence (mg.g^{-1})	**Teneur du produit de dans l'échantillon sec T_i**
Fluide de coupe FC1 neuf	24 ± 8
Fluide de coupe FC2 neuf	0
Huile-machine H1	0
Huile-machine H2	154 ± 2
Huile-machine H3	0
Huile-machine H4	12 ± 0,5
Teneur en fraction organique (mg.g^{-1})	**190 ± 1**

CONCLUSION

Les travaux présentés dans cette étude portent sur le développement de nouvelles méthodes de caractérisation de la fraction organique des boues de rectification. Deux méthodes rapides et simples de mise en œuvre sont développées. La première méthode permet une quantification globale de la fraction organique par la mesure de la perte de masse des boues de rectification après leur pyrolyse durant 15 minutes à une température 400°C. Elle constitue une méthode fiable et performante, sans toutefois permettre de spécifier la nature des composés. La deuxième méthode développée donne une caractérisation à la fois quantitative et qualitative de la fraction organique. Elle est basée sur l'extraction des composés organiques par le n-hexane suivie d'une analyse directe par spectrophotométrie UV. L'utilisation de la méthode de déconvolution qui compare les spectres des extraits à des spectres de référence correspondant aux huiles utilisées dans les opérations d'usinage permet de quantifier séparément les fluides de coupe et les huiles-machines, malgré des résultats globaux inférieurs à ceux obtenus par une extraction Soxhlet. Une méthode complémentaire d'exploitation des spectres UV, la recherche de points isobestiques, apporte des informations qualitatives sur l'état de dégradation des fluides de coupe et sur la nature des composés organiques présents dans les boues de rectification. Par ailleurs, les fluides de coupe utilisés dans les opérations de travail des métaux étant recyclés, l'application directe de cette méthode pourrait permettre d'effectuer un suivi et un diagnostic de la qualité des fluides de coupe.

***Benoît Jourdan, James Ollivier et Olivier Thomas**
École des Mines d'Alès, Laboratoire Génie de l'Environnement Industriel
6 Avenue de Clavières, 30319 Alès Cedex, France

Remerciements :

Les auteurs tiennent à remercier l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) et la société SNR CEVENNES pour leur aide financière apportée dans le cadre de cette étude.

Références

• [Belkacem *et al.*, 1995]
Belkacem M., Matamoros H., Cabassud C., Aurelle Y. et Cotteret J., New results in metal working wastewater treatment using membrane technology. *J. of Membrane Sci.*, 106, 195-205 (1995).

• [Berset *et al.*, 1999]
Berset J.D., Ejem M., Holzer R., Lisher P. : Comparison of different drying, extraction and detection techniques for the determination of priority aromatic hydrocarbons in background contaminated soil samples, *Anal. Chim. Acta,* 383, pp. 263-275 (1999).

• [Cetim 1989]
Guide d'emploi des fluides de coupe, 2ème édition, CETIM, 136 p. (1989).

• [Dahmen *et al.*, 1997]
Dahmen N., Schon J., Schmeider H. and Ebert K., Supercritical fluid extraction of grinding and metal cutting waste contaminated with oils. *Americ. Chem. Soc.*, Chapitre 19 (1997).

Références (suite)

• [Dean *et al.*, 1995]
Dean J.R., Barnabas I.J., Fowlis I.A. : Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from highly contaminated soils : a comparison between Soxhlet, Microwave and supercritical fluid extraction, *Analytical Proceedings Including analytical communications,* 32, pp. 305-308 (1995).

• [Fu *et al.*, 1999]
Fu H. et Matthews M.A., Separation processes for recovering alloy steels from grinding sludge : supercritical carbon dioxide extraction and aqueous cleaning. *Sep. Sci. and Technol.*, 34, 1411-1427 (1999).

• [Gallot *et al.*, 1993]
Gallot S. and Thomas O., Fast and easy interpretation of a set of absorption spectra : theory and qualitative applications for UV examination of waters and wastewaters. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 346, 976-983 (1993).

• [Jourdan, 2001]
Jourdan B., Caractérisation et étude de faisabilité du traitement des boues de rectification en vue de leur valorisation, Thèse de Doctorat de l'Université d'Aix-Marseille I, 193 p. (2001).

• [Lee *et al.*, 1988]
Lee H.K., Wright G.J. and Swallow W.H., A qualitative UV spectroscopic method as an initial guide to source of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Envir. Poll.*, 49, 167-175 (1988).

• [Ribeyron, 1999]
Ribeyron J., Techniques de traitement des boues de rectification en interne. Recueil de Conférences : Boues d'usinage, le point sur les filières, St-Etienne (France), CETIM (2 juin 1999).

• [Thomas *et al.*, 1993]
Thomas O., Theraulaz F., Domeizel M. and Massiani C., UV spectral deconvolution : a valuable tool for waste water quality determination. *Envir. Technol.*, 14, 1187-1192 (1993).

• [Thomas *et al.*, 1996]
Thomas O., Theraulaz F., Agnel C. and Suryani S., Advanced UV examination of wastewater. *Envir. Technol.*, 17, 251-261 (1996).

• [Touraud *et al.*, 1998]
Touraud E., Crone M. and Thomas O., Rapid diagnostic of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in contaminated soils with the use of ultraviolet detection. *Field Anal. Chem. and Technol.*, 2, 221-229 (1998).

• [USEPA, 1998]
N-hexane extractable material (HEM) for sludge, sediment and solid samples, Method 9071B, U.S. Environmental Protection Agency. Test methods for evaluating solid waste. SW-846 (revised 1998).

• [Vaillant *et al.*, 1999]
Vaillant S., Pouet M.F. and Thomas O., Methodology for the characterisation of heterogeneous fractions in wastewater. *Talanta*, 50, 729-736 (1999).

ÉVOLUTION DES PARAMÈTRES PHYSIQUES ET MÉCANIQUES D'UN DÉCHET STABILISÉ SOUMIS AU VIEILLISSEMENT

Jérémie Domas et Guillaume Pepin*

**Ineris - Direction des risques chroniques*

Sur la demande des auteurs la direction de cette revue a décidé de republier le présent texte déjà présenté sur Déchets Sciences et Techniques n°27 car il ne figurait pas au précédent sommaire. De plus, la date indiquée au bas de chaque page pouvait laissait penser qu'il s'agissait d'un texte ancien.

L'étude des caractéristiques physiques et mécaniques est essentielle pour l'évaluation du comportement à long terme d'un déchet stabilisé. Elle peut être réalisée en particulier en utilisant des essais mécaniques classiques (Rc et Rt) qui doivent être couplés à des essais de vieillissement accéléré (H/D, G/D). Afin de vérifier la pertinence de cette approche, deux phases successives de vieillissement, l'une naturelle, la seconde artificiellement accélérée ont été conduites. Au cours de la phase accélérée, l'évolution de la masse du déchet, le rayon de pore moyen, la porosité et la densité sèche apparente ont été mesurés parallèlement à la réalisation d'essais mécaniques classiques. Cette étude apporte des informations quant à l'influence du vieillissement sur l'évolution des caractéristiques physiques et mécaniques de la matrice d'un déchet stabilisé.

The physical and mechanical features study is essential for assessment of stabilized waste long term behaviour. Particularly, this could be carried out using classical mechanical tests (Rc, Rt), which have to be coupled with accelerated aging tests (H/S, G/D). In order to check the relevance of these tools, two successive stages of aging have been effected, the first one natural, the second one artificially accelerated. During the accelerated aging, the evolution of the following parameters was measured : weigh of the samples, mean pore radius, porosity and wet apparent density. Classical mechanical tests (Rc et Rt measurements) were performed in parallel. This study gives data on the influence of aging on the evolution of physical and chemical characteristics of the stabilized waste matrix.

Les techniques de stabilisation/solidification des déchets (résumées sous l'appellation « stabilisation ») se sont développées en France avec les échéances réglementaires des 30/03/95 et 30/03/98, fixées par les arrêtés du 18 décembre 1992 modifiés. En parallèle, les publications scientifiques sur le sujet se sont multipliées, comme lors des congrès de Nancy en 1995 [1] et Lyon en 1999 [3], ou encore lors des congrès réguliers de WASCON (waste materials in construction) en 1991 [4], 1994 [5], 1997 [6] et 2000 [7].

La stabilisation des déchets permet d'améliorer la rétention physico-chimique des polluants, afin de limiter leur solubilité et par conséquent leur rejet dans l'environnement. Ce mode de traitement a également pour but d'améliorer les propriétés mécaniques du déchet, en vue de faciliter sa manipulation et son stockage, et d'obtenir un état aussi pérenne que possible [4]. Les propriétés physiques et mécaniques des matériaux résultant de la mise en œuvre de techniques de stabilisation des déchets peuvent être caractérisées au moyen de divers outils, comme par exemple les essais de résistance à la trac-