

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES ET METALLURGIE

ENSMM-annaba-



DÉPARTEMENT SCIENCE ET GÉNIE DES MATÉRIAUX

Mémoire de fin d'études

MASTER: Ingénierie des Surfaces

THEME :

**CARACTERISATION DU POTENTIEL DE
RECYCLABILITE DES METAUX LOURDS DANS LES
BOUES D'EPURATION**

Présenté(e) par : - Mlle. BOUFAS Rym Asma

Encadré(e) par : - Dr. BELHANI Mehdi

- Mr. BOUDJAHM Fayçal (tuteur de stage)

Membres du jury : - Dr. BENDJEDOU LOUIZA

Président

- Mme. LEMBOUB SAMIA

Rapporteur

Juin 2016

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES ET METALLURGIE

ENSMM-annaba-



DÉPARTEMENT SCIENCE ET GÉNIE DES MATÉRIAUX

Mémoire de fin d'études

MASTER: Ingénierie des Surfaces

THEME :

**CARACTERISATION DU POTENTIEL DE
RECYCLABILITE DES METAUX LOURDS DANS LES
BOUES D'EPURATION**

Présenté(e) par : - Mlle. BOUFAS Rym Asma

Encadré(e) par : - Dr. BELHANI Mehdi

- Mr. BOUDJAHM Fayçal (tuteur de stage)

Membres du jury : - Dr. BENDJEDOU

Président

- Mme. LEMBOUB SAMIA

Rapporteur

Juin 2016

Résumé

La présente étude s'est déroulée à la STEP de Guelma, une ville algérienne à vocation agricole, elle a mis en évidence l'intérêt des eaux usées traitées et des boues résiduaire sur l'amélioration des rendements de cultures. En effet, les eaux usées traitées peuvent constituer un approvisionnement d'appoint en matière d'eau d'irrigation et de fertilisants. En effet, l'apport de boue résiduaire, dans le cas de la présente étude, consiste à la Recyclabilité des métaux contenus dans les eaux usées. Au-delà de la description usuelle de techniques de Caractérisation des ETM envisageables, ce mémoire fait le point sur le stade évolutif, la disponibilité et la rentabilité des procédés existants, fournissant ainsi des repères aux instances chargées de faire des choix dans ce domaine. Cependant, l'effet des effluents et boues urbaines sur les caractéristiques physico-chimiques des éléments traces métalliques nécessite plus de temps pour son valorisation et plus de mécanismes rationnelles et précises. Néanmoins, la réutilisation des *Effluents et boues urbaines* doit tenir compte des aspects relatifs à l'eau, à la boue, au sol, à la plante, à l'environnement et en particulier à la santé publique.

Mots-clés : Caractérisation des ETM, Effluents et boues urbaines, Recyclabilité des métaux

Abstract:

The present study took place in the step of Guelma, a city of Algerian agricultural vocation, it has highlighted the interest of treated wastewater and sludge on the improvement of the yields of crops. In effect, wastewater treated may constitute a supply of topping up in the field of irrigation water and fertilizer. Indeed, the contribution of sewage sludge, in the case of the present study, consists in the recyclability of the metals contained in the wastewater. Beyond the usual description of techniques for the characterization of ETM possible, this memory is the point on the evolutionary stage, the availability and the cost-effectiveness of existing processes, thus providing benchmarks to the bodies responsible for making choices in this area. However, the effect of effluent and urban sludge on the physico-chemical characteristics of the elements metal traces requires more time for his recovery and more rational mechanisms and precise. Nevertheless, the reuse of wastewater effluents and urban sludge must take account of aspects relating to the water, mud, soil, the plant, to the environment and in particular to the public health.

Key words : characterization of ETM, effluents and urban sludge, recyclability of metals

Remerciement

En tout premier lieu, je remercie le bon Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui je voudrais témoigner toute ma reconnaissance. Je voudrais tout d'abord adresser toute ma gratitude au directeur de ce mémoire, Mr.Mehdi Belhani, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Je remercie spécialement Mr.Faycel Boudjahem directeur de la STEP de Guelma en tant que tuteur de mon stage qui m'a aidé en me fournissant des données précises concernant mon travail .

J'adresse mon sincère remerciement à madame Samia Lemboub pour avoir accepté la tâche de rapporter mon travail de mémoire.

Je tiens à remercier Madame Louiza Benjedou pour avoir présidé mon jury de mémoire.

Je désire aussi remercier tout le groupe de laboratoire de l'école pour l'aide, Mme S.Madah, Hakima, Samir,Hichem, Nadir. Ainsi que tous le personnel de l'école.

Afin de n'oublier personne, mes vifs remerciements s'adressent à tous ceux qui m'ont aidée à la réalisation de ce modeste mémoire.

Sommaire

Résumé.....	02
Remerciements.....	03
Liste des tableaux.....	05
Liste des figures	06
Introduction.....	07
I. Etats de lieux et devenir des métaux.....	08
1 Caractéristiques physico-chimiques et toxiques des métaux	
Lourds dans les eaux usées.....	08
2 Aspects réglementaires.....	09
3 Détermination de la technique de caractérisation des métaux	
dans les effluents et boues.....	09
3.1Revue bibliographique des techniques de caractérisation	
Utilisées dans les domaines des eaux.....	09
3.2Comparaison de quelques techniques.....	10
4 Potentiel de récupération des métaux dans les STEP.....	11
5 Techniques de récupération des métaux dans les STEP.....	11
II. Caractérisation des boues d'épuration.....	14
1. Matériels et Méthodes.....	14
1.1 Préparation des échantillons.....	14
1.1.1 Prélèvement des échantillons.....	14
1.1.2 Préparation des échantillons pour MEB.....	14
2. Mesure par MEB-EDX.....	15
2.1 Description du MEB-EDX (SEM-EDX).....	15
2.2 Principe de fonctionnement.....	15
3. Résultats.....	16
3.1 Concentrations des métaux lourds.....	16
III. Conclusions et Perspectives.....	19
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	20
ANNEXES	

Liste des tableaux

Tableau 1 : Nature des éléments traces métalliques provenant d'un réseau unitaire.....	08
Tableau 2 : teneurs limites en ETM dans les boues dans différents pays (mg/kg MS).....	09
Tableau 3 : Prix des métaux dans le marché mondial (dollars/tonne).....	11
Tableau 4 : Techniques d'abattement de phosphate et des métaux lourds.....	12
Tableau 5 : point de prélèvement des échantillons.....	14
Tableau 6 : Pesées des boues séchées, broyées et tamisées dans les différents points.....	14
Tableau 7 : Pesées des boues des Lits de séchages de 6 mois et d'un an.....	15
Tableau 8 : Concentration chimique des élément obtenu les boues résiduaire.....	16
Tableau 9 : Concentration chimique des oxydes dans les boues résiduaire.....	17

Liste des figures

Figure 1 : Principe de l'électrolyse.....	12
Figure 2 : Répartition des métaux lourds des boues sous différentes formes chimiques.....	13
Figure 3 : Compositions des oxydes dans les boues.....	17
Figure 4 : Compositions des oxydes dans les boues.....	17
Figure 5 : Photographie et spectre du filtrat en amont du décanteur	18
Figure 6 : Photographie et spectre du filtrat des boues recyclées.....	18
Figure 7 : Photographie et spectre du filtrat en sortie de l'épaississeur.....	18
Figure 8 : Photographie et spectre du filtrat du Lit de séchage de 6 mois.....	18
Figure 9 : Photographie et spectre du filtrat du Lit de séchage d'un an.....	18

Introduction

L'écologie industrielle permet un meilleur recyclage des ressources non-renouvelables, en l'occurrence les minerais (métaux, phosphore) dans la technosphère et aboutir à un écosystème de type 3. Dans cette perspective, les boues d'épuration peuvent être valorisées en co-incinération avec les déchets urbains, en cimenterie ou en sidérurgie, ou en épandage agricole. Le recyclage des eaux traitées en irrigation ou en industrie offre une alternative au dessalement de l'eau de mer énergétiquement très coûteux. Ces solutions se substituent aux ressources fossiles et minerais épuisées dans la production des biens (ciment, aciers, engrais synthétiques, eau industriel ou potable).

Cependant, la valorisation agricole des boues n'est pas toujours évidente car elle doit obéir aux restrictions réglementaires en matière de concentrations en éléments traces métalliques. D'autre part la charge excessive des phosphates dans les eaux usées urbaines nécessite une importante consommation de sels métalliques. L'incinération reste du point de vue technico-économique une solution limite lorsque les boues ont un faible pouvoir calorifique et à cause de l'utilisation de sels métalliques.

Le développement de techniques de récupération de phosphore et des métaux rend ces solutions de valorisation envisageables. Bien que les métaux se trouvent en éléments traces dans les eaux usées et les boues, néanmoins, la grande quantité produite dans les grandes villes rend cette voie plus qu'attrayante. La faisabilité et décider du choix de la voie de valorisation dépendent des caractéristiques physico-chimiques des effluents et des boues, de la technique de récupération utilisée et de son emplacement dans la STEP.

L'objectif de ce travail est de proposer une technique de caractérisation des eaux usées et des boues ainsi de la technique de récupération. Le travail se basera sur les points suivants :

- Screening des méthodes de caractérisation des eaux usées et des boues ;
- Caractérisation des métaux dans les eaux usées à de différents endroits de l'usine de Guelma ;
- Caractérisation des métaux dans les boues séchées ;
- Estimation du potentiel de récupération des métaux ;
- Screening des techniques et procédés de récupération des métaux.

Ce travail s'intègre dans une approche expérimentale du potentiel de récupération des métaux lourds au niveau de la station d'épuration de Guelma, qui se compose de trois chapitres :

- Le premier chapitre constitué d'un état de lieu et devenir des métaux
- Le second chapitre est consacré à la caractérisation des boues d'épuration
- Le dernier chapitre regroupe les conclusions et les perspectives

I. Etats de lieux et devenir des métaux

1 Caractéristiques physico-chimiques et toxiques des métaux lourds dans les eaux usées

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels, de densité supérieure à 5 g/cm³ et tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium (Z=11). Il s'agit de tous les éléments de transition possédant une orbital d'insaturée, y compris les lanthanides et les actinides (bloc d et f de la classification de Mendeleïev), à l'exception du scandium, du titane et de l'yttrium. On classe de même parmi les métaux lourds, les éléments intermédiaires les moins électronégatifs du bloc p, parmi lesquels figurent le plomb et l'étain (Fourest E, 1993). Les métaux lourds ont la capacité à faire de gros précipités avec les protéines soufrées.

La toxicité des métaux lourds est liée à leurs capacités de se lier aux groupements soufrés des protéines enzymatiques des êtres vivants (Ag, Cd, Au, Hg, Ti, Ob, Bi). Le **mercure**, le **plomb**, et le **cadmium** sont considérés les plus toxiques. Certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement « lourds » comme le zinc, tandis que certains éléments toxiques ne sont pas tous des métaux comme l'arsenic. Pour ces différentes raisons, on utilise l'appellation « éléments en traces métalliques » - ETM- ou par extension « éléments traces ». La plupart des sels métalliques sont solubles, et c'est sous cette forme que les métaux contaminent l'environnement et en particulier l'alimentation. La nature des ETM dans les sédiments et retombées atmosphériques provenant d'un réseau unitaire a été classée par El-Samrani et al. (2004) comme suit :

Nature de l'échantillon	Particules	Eléments traces métalliques
Sédiments en période de temps sec	Alliages et métaux	Pb, Ag, (Fe,Cr), (Fe, Ni, Cr)
	Oxyhydroxides de fer	Pb, Cu, Cr, Mn, (Cr,Mn), (Zn, Cu)
	Carbonates	(Fe,Pb)
	Phosphates	Fe, Zn
	Sulfures (sulfites)	Zn, Pb, Fe, Ag, Cu, (Cu, Cr, Fe), (Cu, Sn, Fe), (Cu, Fe, Sb, Zn), (Ag, Hg)
	Sulfates	Ba, (Ba, Sr)
	Argiles	Zn
Rejets urbains de temps de pluie	Alliages et métaux	Pb, Ag, W, (Ni, Sn), (Fe,Cu), (Fe, Ni, Cr), (Fe, Ni, Mn, Cr), (W, Fe, Cr, Co)
	Oxyhydroxides de fer	(Fe, Zn), (Fe, Zn, Mn), (Fe, Zn, Cr), (Fe, Pb, Cu)
	Carbonates	Pb
	Phosphates	(La, Ce) (Zn, Fe) (Zn, Pb) (Y, Br, Tb)
	Sulfures (sulfides)	Zn, Pb, Fe, Ag, Cu, (Zn, Pb), (Fe, Cu), (Fe, Mn), (Cu, Zn, Fe), (Ag, Hg, Sn, Cu)
	Sulfates	Ba, (Ba, Sr)
	Argiles	Zn

Tableau 1 : Nature des éléments traces métalliques provenant d'un réseau unitaire

La typologie des métaux lourds utilisés par segment d'industrie est mentionnée dans (Boufas, 2016). Une liste non exhaustive des polluants spécifiques au traitement de surfaces est donnée en Annexe 2. Les métaux lourds se trouvent dans les effluents urbains sous formes échangeables ; adsorbées ou complexées au niveau des surfaces minérales ; comme complexes organiques stables ; liés aux oxydes de fer, associés aux oxyhydroxydes amorphes et aux molécules organiques peu

polymérisés ; et sous formes résiduelles en partie magnétiques.

2 Aspects réglementaires

En Europe, douze métaux sont concernés par la limite d'émission des rejets des eaux usées (Al, As, Cd, Cr, Ni, Cu, Sn, Fe, Mn, Hg, Pb, Zn). La réglementation sur les émissions atmosphériques fixe des valeurs admissibles sur quinze métaux. Les réglementations mondiales pour les teneurs limites en ETM dans les boues dans différents pays sont présentées dans le tableau 2 (Source : ADEME, 1999) :

Pays	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	AS
CEE	20 - 40	1000 - 1750	1000-1750	16-25	300-400	750 -1200	2500-4000	
Danemark	0.8	100	1000	0.8	30	120		4000
Pays-Bas	1.25	75	75	0.75	30	100	300	15
Suède	1.75	100	600	2.5	50	100	800	
Finlande	1.5	300	600	2	100	150	1500	
Suisse	5	500	600	5	80	500	2000	
France	10	1000	1000	10	200	800	3000	
Tunisie	20	500	1000	10	200	800	2000	
Espagne								
pH <7	20	1000-	1000	16	300	750	2500-4000	
pH >7	40	1500	1750	25	400	1200		
Etats-Unis	85	3000	4300	57	420	840	7500	75

Tableau 2 : teneurs limites en ETM dans les boues dans différents pays (mg/kg MS)

En Algérie, les réglementations en matière de teneurs limites des ETM est insuffisante.

3 Détermination de la technique de caractérisation des métaux dans les effluents et boues

3.1 Revue bibliographique des techniques de caractérisation utilisées dans les domaines des eaux

Nous avons identifié Diverses techniques d'analyse des métaux des effluents et boues dans la littérature. Elles dépendent de l'objectif recherché (morphologie et spéciation et concentration chimique). Chacune d'elles a ses avantages et ses limites et la préparation au préalable ou non des échantillons. Ces travaux utilisent souvent le MEB-EDX pour l'analyse morphologique et la détection des éléments. Pour l'analyse chimique, il est couplé avec l'un ou plusieurs techniques suivantes : l'IF, l'UV-Visible, l'ICP-MS, l'ICP-AES, le MET. Molle et al. (2005) ont utilisé le MEB-EDX dans l'étude de mécanisme d'adsorption du phosphate et l'ICP-MS pour l'analyse de la composition chimique des échantillons et des précipités formés. Arroussi et al. (2014) ont caractérisé des billes adsorbantes de colorants industriels par le MEB-EDX et la spectroscopie IR. Coulybaly (2014) analyse un adsorbant de phosphate avec plusieurs méthode (MEB-EDX, MET, IR). La capacité d'échange cationique a été effectuée par l'UV-Visible et l'ICP-AES et l'ICP-MS. Oubagha (2010) a utilisé le MEB-EDS pour l'analyse morphologique des échantillons d'adsorbant d'eaux usées textiles. La caractérisation chimique a été obtenue par IF et UV-Visible. Maldonado (2009) utilise l'ICP-MS pour l'analyse chimique des effluents de traitement de surface, l'EDX pour

la nature des éléments des poudres et la structure des boues, l'IF et l'UV-Visible pour la détermination des concentrations. Maldonado (2009) cite le travail de El-Samari et al. (2004) pour la caractérisation et la spéciation des ETM dans les réseaux d'assainissement, les sédiments et retombées atmosphériques par MET et MEB-EDS. Boulkrah (2008) utilise le MS avec flamme pour caractériser l'adsorption des ions de Pb d'eaux usées synthétiques sur des argiles. Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps, puis centrifuger pendant 20 minutes dans une centrifugeuse et filtrés sur du papier filtre et enfin analysés par spectrophotométrie d'absorption atomique (Boulkrah, 2008). Pedroni (2011) pour l'analyse et la détection des éléments chimiques des effluents et des boues miniers ont eu recours au MEB-EDX et à l'ICP-AES pour l'analyse chimique. Ada et Menou (2014) sur des boues huileuses ont effectué des analyses granulométriques par MEB-EDX la détection des éléments par l'IR et DRX.

Piersnard et Ambrosi (1996) ont effectué une analyse sur les boues d'épuration. Sur les échantillons solides testés par l'EDX, ils ont réalisé une extraction sélective mis au point par Guillet et al. (1980) et par Geyler (1992). L'extraction de la fraction résiduelle par le mélange HNO₃-HF-HClO₄ à chaud a été rajoutée au protocole. Ce protocole a été utilisé par attaque « en parallèle » (en reprenant à chaque étape un échantillon brut) et par attaque séquentielle (en reprenant à chaque étape le culot de l'attaque précédente). Pour chaque extraction, quatre aliquotes d'un même échantillon ont été attaqués pour obtenir une bonne reproductibilité de la quantification des formes chimiques des métaux. Les solutions extraites ont été dosées en Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn par absorption atomique en flamme. Westerhoff et al., (2015), Ebbers et al., (2015) et Roula (2005) ont tous utilisé le MEB-EDX et l'ICP-MS pour l'analyse des effluents et boues urbains. Westerhoff et al., (2015) utilise le coefficient boues/distribution d'eau pour chercher l'ordre de grandeur d'accumulation des métaux dans les boues et le facteur d'enrichissement pour distinguer les métaux d'origines anthropiques des métaux venant du sol ou des particules. Ebbers et al., (2015) ont réalisé des analyses sur plusieurs points de la STEP pour déterminer la plus grande concentration en métaux échangeables pour une séparation par électrodialyse. Pour la préparation des échantillons, ils ont suivi la norme danoise DS 259. Roula (2005) a utilisé la minéralisation des boues par l'eau régale (mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique) pour l'analyse en ICP-MS. L'utilisation du MEB-EDX environnemental pour l'analyse des eaux était faite par Tiede et al., (2009) et Torzaban et al., (2010). Le caractère organique des boues a été analysé par la pyrolyse couplée à la CPG et le MS (Poney, 2006). Jardé (2005) a utilisé en plus de la pyrolyse flash et la CPG, l'IF et le RMN et le MS.

3.2 Comparaison de quelques techniques

Blessing et Ghestem (2012) ont réalisé une revue bibliographique exhaustive des techniques de caractérisation des nanoparticules par type d'eau et par type d'application (Annexe 1).

Pour le MEB, la limite de perturbations de l'échantillon est élevée, la performance est de l'ordre de ppb-ppm et la caractérisation est à la particule. La gamme de taille des particules est de l'ordre de 10 à > 1000 nm (Hassellöv et al., 2008). La perturbation de l'échantillon est plus faible pour le WET-MEB. L'ICP-MS nécessite un fractionnement au préalable de l'échantillon et qui influe sur la gamme de la taille de particule mais il donne une caractérisation globale.

L'UV-Visible et la fluorescence moléculaire permettent respectivement d'obtenir des informations sur la concentration des éléments de l'ordre de µg/L et sur les groupements fonctionnelles organiques et non-organiques avec un échantillon en suspension.

La spectroscopie vibrationnelle (IR, FTIR, DRIFT) et Raman tolèrent des poudres et des films fins mais donnent des concentrations de l'ordre de g/L.

La spectroscopie de masse moléculaire détecte des structures moléculaires, couplée avec l'ICP elle donne des concentrations élémentaires de l'ordre de µg/L. Elle tolère des suspensions et des solides. Au vue de cette partie bibliographique, nous préconisons pour la caractérisation chimique des boues l'ICP-MS. Elle peut être combinée par l'UV-Visible, l'IR ou la fluorescence moléculaire pour une reproductibilité des résultats. L'échantillon devra subir une extraction sélective et une fraction pour la spéciation des ETM.

4 Potentiel de récupération des métaux dans les STEP

Le potentiel de récupération a été recherché pour 58 éléments dans les boues d'épuration aux Etats-Unis (Westerhoff et al., 2015). Il a été évalué à hauteur de 13 millions de Dollars US par an pour 1 million d'équivalent habitant. Une valeur moyenne économique potentielle de 280 Dollars/tonne de boue a été évaluée pour 13 éléments : Ag, Cu, Au, P, Fe, Pd, Mn, Zn, Ir, Cd, Ti, Ga et le Cr. Ils ont aussi détecté dans les boues d'épuration des métaux de la famille du platine (Ru, Rh, Pd, Pt) et des oxydes métalliques (< 100-500 nm de diamètre). D'autres agrégats abondants de particules primaires (< 100 nm) ont été détectés. Molle et al., (2012) dans une station pilote ont trouvé dans les eaux usées les éléments : Fe, As, Cd, Cr, Cu, Pb, Se, V, Zn, U, Hg, B, Al, Ti, Mn, Ni et Mo.

Les prix de quelques métaux dans la bourse mondiale¹ en juin 2016 sont indiqués ci-dessous :

Cu	Fe	Pb	Zn	Cd	Ni	Al	Ag	Au	Acier	Ferraille	Inox
4873	60	1832	1855	335	8370	1571	16 ¹	1242 ²	385	155	1981

Tableau 3 : Prix des métaux dans le marché mondial (dollars/tonne)

5 Techniques de récupération des métaux dans les STEP

Les techniques de récupération des métaux sont liées à l'opération d'abattement des phosphates.

Dans le tableau suivant, nous résumons quelques travaux :

¹ <http://investir.lesechos.fr/marches/matieres-premieres/metaux.html>

² Par once

Pierrisnard et Ambrosi (1996)	Eaux usées urbaines : Déphosphatation par précipitation physico-chimique
Tantangelo (2006)	Effluents de l'industrie de traitement de surface : précipitation des métaux et adsorption sur les boues d'hydroxydes métalliques (valorisation des boues)
Arroussi et al. (2004)	Effluents contenant des colorant : adsorption sur un matériau à base de chitosane
Coulibaly (2014)	Eaux usées urbaines: abattement des phosphates par adsorption sur géomatériaux sans intérêt minier
Molle et al. (2012)	Eaux usées urbaines: déphosphatation par adsorption sur filtre planté garnis de phosphorite
Oubagha (2011)	Eaux usées textile : décontamination par adsorption sur des matériaux phosphatés et des boues d'hydroxydes métalliques
Perdoni (2012)	Eaux usées minières : adsorptions sur hydroxyde minières
Ebbers (2015)	Eaux usées urbaines : abattement des phosphates par électrodialyse
Boukrah (2008)	Adsorption des phosphates par plusieurs matériaux argileux et sur charbon actif

Tableau 4 : Techniques d'abattement de phosphate et des métaux lourds

Molle et al., (2012) ont réalisé une comparaison ACV de la déphosphatation avec filtres grains de phosphorite et une déphosphatation physico-chimique par le FeCl_3 . La méthode CML révèle que la première solution est la plus éco-efficace.

Les techniques de récupération des métaux sont multiples, réparties en différentes classes en fonction de leurs propriétés physico-chimiques : physiques, chimiques, physico-chimiques et biologiques. Parmi les techniques physico-chimiques les plus évoluées récemment est l'électrodialyse (Figure 1). L'électrodialyse est une technique utilisant un empilement de membranes échangeuses d'ions disposées en alternance orthogonalement à un champ électrique (Roux-de Balmann 2006). Les techniques électro-membranaires sont :

- L'électrodialyse (ED) dite conventionnelle
- L'électrodialyse à membrane bipolaire
- L'électrodialyse à membrane (EM).
- L'électrodéionisation

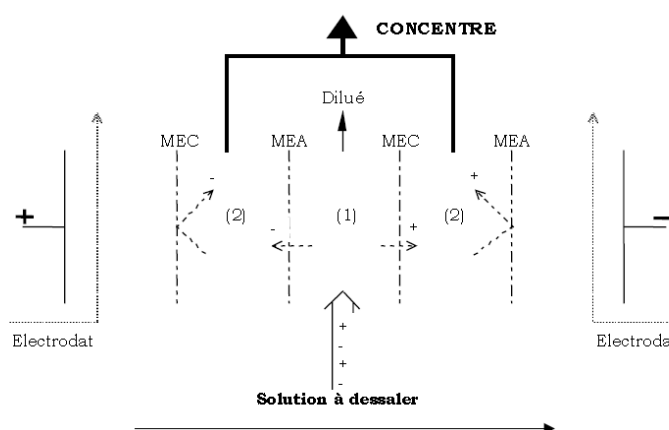


Figure 1 : Principe de l'électrodialyse

L'introduction de la membrane doit être en fonction de la forme échangeable des métaux. Ebbers et al. (2015) ont trouvé l'endroit optimal après le décanteur. C'est à cet endroit où on trouve la plus grande part des métaux sous la forme échangeable. La forme échangeable est très faible dans les

boues séchées et la forme résiduelle est prépondérante (Figure 2). D'autre part, Cd et Pb se trouvent essentiellement sous forme organique et résiduelle. Un très faible pourcentage de Cd (3 %) serait associé aux oxyhydroxydes amorphes. Le Cr et Ni sont surtout sous forme de complexes associés aux acides fulviques et sous forme résiduelle. Le Cu et Zn sont en majeure partie sous forme de complexes organiques stables, complexé ou adsorbé sur les surfaces minérales. La plus grande part est la liaison aux oxydes de Fer (Perrsinard et Ambrosi, 1996).

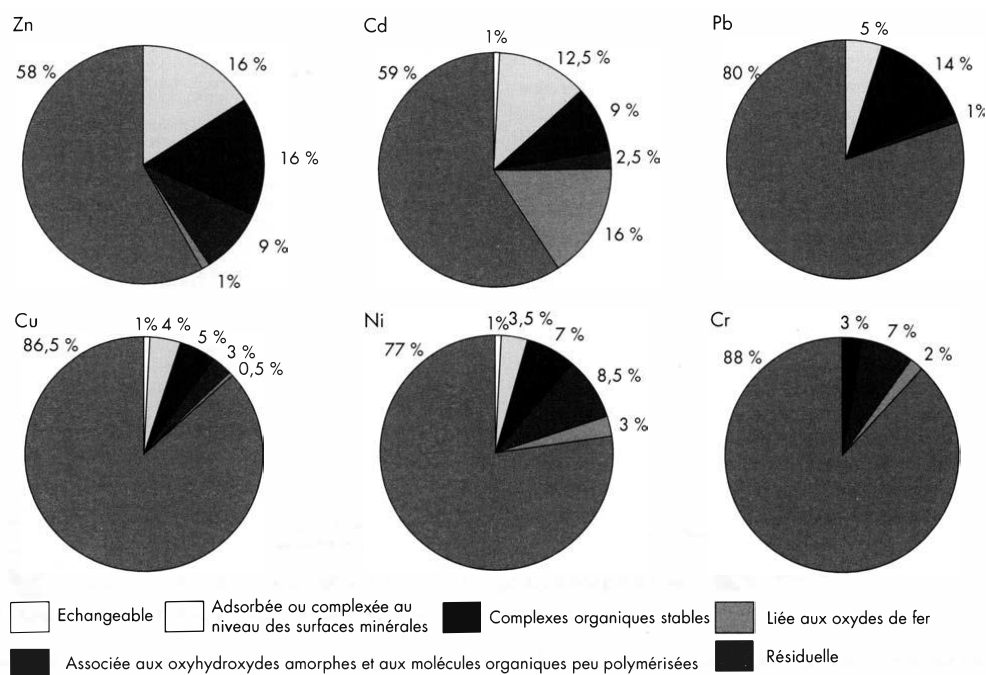


Figure 2 : Répartition des métaux lourds des boues sous différentes formes chimiques

II. Caractérisation des boues d'épuration

1. Matériels et Méthodes

1.1 Préparation des échantillons

1.1.1 Prélèvement des échantillons

Les échantillons sont prélevés dans différents points de la station de Guelma le matin. Ils sont indiqués dans la figure et le tableau 5 :

	1	2	3	4	5	6	7
Origine de la prise	En amont du décanteur	Entre décanteur et bassin d'aération	Les boues recyclées	Boues épaissies	Eaux traitées	Lit de séchage (6 mois)	Lit de séchage (1 an)

Tableau 5 : point de prélèvement des échantillons

Ils sont stockés dans une glacière à 4°C, nous les avons récupéré à 12 :30 h dans les mêmes conditions ils sont transportés vers Annaba pendant 2h de voyage à 16h :30 ils sont mis dans un frigo à 3°C. Le lendemain à 14h :15 nous les avons stockés dans le frigo du laboratoire d'Hydraulique à 4°C pendant deux jours de week-end.

1.1.2 Préparation des échantillons pour MEB

Le premier jour de la semaine, Au niveau du laboratoire d'Hydraulique, nous avons pris 50 ml de chaque échantillon. Nous avons procédé à une filtration sous vide à l'aide des filtres de 0,45 µm. Nous avons effectué deux essais pour chaque échantillon, ensuite nous avons entamé le séchage de cette boue à 105°C pendant 24h. La quantité des métaux contenue dans l'échantillon est la somme de la quantité dans le filtrat et le liquide filtré. Dans ce travail, l'analyse des métaux contenus dans le liquide filtré a été écartée, nous nous concentrons seulement sur le contenu dans le filtrat.

Une fois séché, nous avons broyé cette boue à l'aide d'un mortier « mortier à agate » au niveau du laboratoire 3M (ENSMM). Cette opération permet aussi d'homogénéiser la matière prélevée, suivi d'un tamisage de la poudre à l'aide de deux tamis le premier à 500 µm et le second à 125 µm afin d'éliminer les grosses particules.

Au niveau de l'unité de recherche l'URTI nous avons aggloméré les poudres à froid à l'aide d'une presse afin d'obtenir des pastilles pour l'analyse avec la microscopie électronique à balayage (MEB-EDX) au niveau du laboratoire 3M (ENSMM).

Les poids des boues récupérées des 5 échantillons après filtration et séchage sont récapitulés dans le tableau 6 suivant :

	Après séchage (g)	Après broyage (g)	Après tamisage (g)
1	0.125	0.0386	0.0282
2	0.098	-	-
	0.095		
3	0.371	-	-

	0.371	-	-
	0.373	0.1821	0.1671
4	0.291	0.0944	0.0487
5	0.089	-	-
	0.092		
	0.096		

Tableau 6 : Pesées des boues séchées, broyées et tamisées dans les différents points

Il a été difficile de récupérer les faibles quantités des boues filtrées des échantillons 2 et 5. Le poids des boues de 6 mois et d'un an est récapitulé dans le tableau suivant :

	Avant séchage (g)	Après séchage (g)	Après broyage (g)	Après tamisage (g)
Boue 1an	3.62	3.006	2.7230	1.7806
Boue 6mois	1.939	1.768	1.3879	1.1759

Tableau 7 : Pesées des boues des Lits de séchages de 6 mois et d'un an

2. Mesure par MEB-EDX

2.1 Description du MEB-EDX (SEM-EDX)

La microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse X est une technique de caractérisation microstructurale des matériaux en permettant de visualiser des caractères morphologiques avec un grandissement élevé et une profondeur de champ accrue. Il peut explorer les propriétés des matériaux à l'échelle nanométrique. En mars 2015, l'ENSMM a été muni d'un MEB-EDX Quanta 250 à filament de tungstène de la compagnie FEI. Le MEB-EDX est de type environnemental, il est doté de trois différents modes de fonctionnement (mode vide élevé, intermédiaire et mode ESEM), permettant d'analyser la plus large gamme d'échantillon. Il est conçu pour fournir le maximum d'images et des données de microanalyse à partir de tous les échantillons sans ou avec préparation, rendant ainsi possible l'examen d'échantillons biologiques (humides ou gras), en les conservant dans un état intact pour une éventuelle utilisation dans d'autres analyses. Le Quanta MEB-EDX est équipé de système analytique du spectre du rayonnement X qui permet la microanalyse des rayons X (spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie) EDS ou EDX pour energy dispersive X-ray spectrometry.

2.2 Principe de fonctionnement

Le principe de cette technique repose sur l'interaction entre un faisceau d'électron engendré par un "canon à électrons" et une matrice cristalline ou non. Le faisceau d'électrons secondaires ou celui des électrons rétrodiffusés quittant la surface, sous l'impact de la sonde électronique, est attiré par le collecteur. Le balayage de la sonde sur l'échantillon est utilisé pour en obtenir une image point par point, ligne par ligne, selon un processus séquentiel. Cette technique donne des informations sur le relief de l'échantillon, la morphologie des grains et leur agencement. Le principe de la microanalyse est basé sur la détection des photons X émis par l'échantillon sous bombardement d'électrons. Les électrons du faisceau incident interagissent avec les électrons de cœur des atomes

de l'échantillon et lorsqu'un atome est ionisé, une désexcitation radiative très rapide se produit. Un électron des couches supérieures de l'atome rejoint la couche inoccupée d'énergie inférieure. Afin de conserver un bilan énergétique global, un photon X est émis simultanément. L'énergie de ce photon est caractéristique de l'atome ionisé. Le spectre d'émission X est donc représentatif des constituants chimiques de l'échantillon.

3. Résultats

3.1 Concentrations des métaux lourds

La composition des éléments détectés par l'analyse EDX dans les boues des lits de séchage est comparée aux résultats de Roula (2005) et Pierrisnard et Ambrosi (1996) et mesures moyennes de l'exploitant dans le tableau 8.

Eléments	Boues 6 mois en % de masse	Boues 1 an en % de masse	Mesure annuelle moyenne (mg/kg MS)	Roula (2005) en ppm	Pierrisnard et Ambrosi (1996) mg/kg
Mg	-	-	-	920	-
Fe	2,48	1,88	-	5160	-
Zn	0,4	0,25	533	210	996
Mn	0,36	0,22	-	980	-
Cu	0,08	0,06	122	570	469
Cr	0,46	0,27	31	54,3	102
Pb	0	0	9	192	240
Hg	0	0,13	0,001	0,98	-
Cd	0,47	0,23	7	10,6	9
Au	0,66	-	-	-	-
Ni	0,91	0,55	37	-	34

Tableau 8 : Concentration chimique des élément obtenu les boues résiduaire

La mesure ne permet pas de détecter l'élément Pb dans les deux échantillons 6 mois et an et l'élément Hg de la boue de 6 mois. L'analyse EDX permet de détecter les éléments : Al, Si, Mo, Au, Mo, Ag, Ti, Mn, Fe, et Co dans toutes les prises d'échantillons 1, 3 et 4 ainsi des boues de 6 mois et un an. Le tableau exhaustif des compositions aux différents points en % de masse est donné en Annexe 3. La composition en oxydes est donnée dans le tableau 9.

Eléments	Filtrat 1 en %	Filtrat 4 en %	Boues 6 mois en %	Boues 1 an en %	Pierrisnard et Ambrosi (1996) en % de poids d'oxydes
SiO ₂	-	-	19,75	-	12,03
Al ₂ O ₃	8,38	4,94	8,5	7,05	4,40
Fe ₂ O ₃	4,74	2,18	0,67	0,4	6,91
MnO	2,1	0,5	0,85	0,45	0,03
TiO ₂	3,01	1,78	0,01	0,27	0,27
Au ₂ O ₃	0,05	0,07	0,74	15,52	-
AgO	0,07	0	0,01	0	-
CdO	0,37	0,54	0,54	0,15	-
Cr ₂ O ₃	3,98	1,78	0,67	0,48	-
NiO	1,66	1,39	1,16	2,68	-
PbO ₂	0,6	0,51	0	2,3	-

Tableau 9 : Concentration chimique des oxydes dans les boues résiduaire

Le CaO, Na₂O, K₂O et P₂O₅ n'ont pas été sélectionnés lors de la mesure expérimentale. D'autres formes d'oxyde ont été détectées dans les 4 prises : CuO, ZnO, HgO₂, V₂O₅ et CoO. Le poids du

carbone organique et minéral dans la boue a été mesuré, respectivement, 20% et 4% (Pierrisnard et Ambrosi, 1996). Les minéraux magnétiques à environ 1% n'ont pas pu être déterminés. La comparaison entre la composition des oxydes dans les boues de 6 mois, 1 an et celle de Pierrisnard et Ambrosi (1996) est illustrée dans la figure 3. L'évolution de la composition des oxydes dans la STEP est illustrée dans la figure 4.

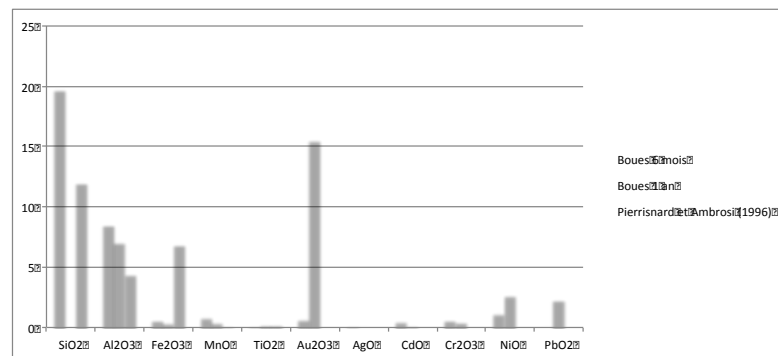


Figure 3 : Compositions des oxydes dans les boues

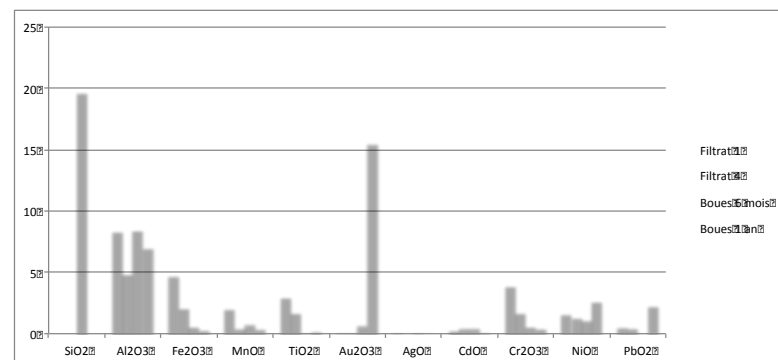


Figure 4 : Compositions des oxydes dans les boues

Les compositions du TiO₂ et Al₂O₃ des boues de Guelma et celles de Pierrisnard et Ambrosi (1996) sont relativement proche, contrairement au Fe₂O₃ (Figure 3). Dans l'exemple de référence, la déphosphatation est réalisé avec une précipitation avec du FeCl₃, de plus il contient un traitement par digestion anaérobie des boues libérant par conséquent des formes libres de métaux. Le restant des compositions sont largement disparates du à la différence des procédés de traitement et de la préparation de l'échantillon pour la mesure. La diminution des compositions à travers les phases de traitement dans la STEP est observée pour les oxydes de Fe₂O₃, MnO, TiO₂ et Cr₂O₃. Nous pensons que ces éléments se retrouvent sous formes de complexes organiques (Figure 2). Les conditions aérobioses ne permettent pas de les hydrolyser (Ebberts et al., 2015). Les photographies et spectres de chaque échantillon sont présentés dans les figures de 5 à 9.

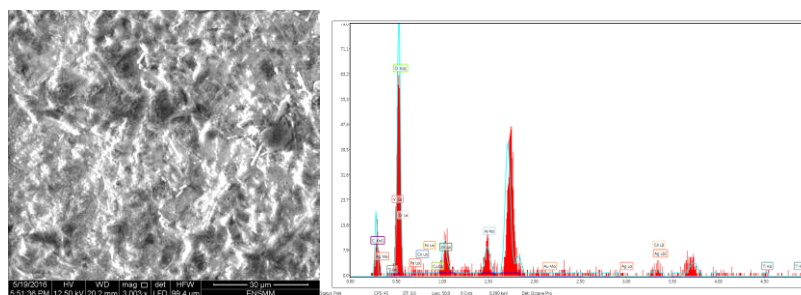


Figure 5 : Photographie et spectre du filtrat en amont du décanteur

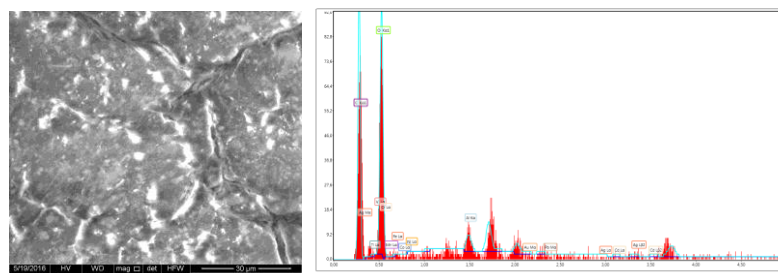


Figure 6 : Photographie et spectre du filtrat des boues recyclées

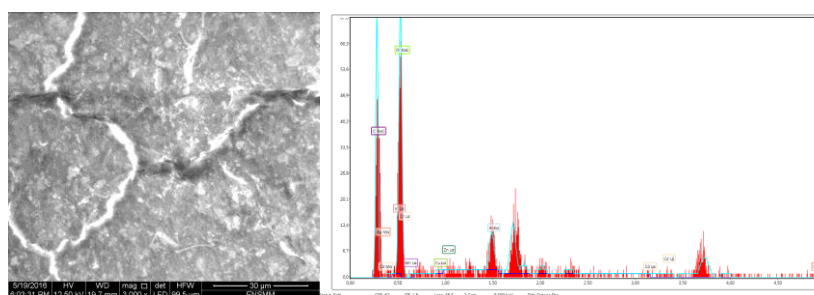


Figure 7 : Photographie et spectre du filtrat en sortie de l'épaississeur

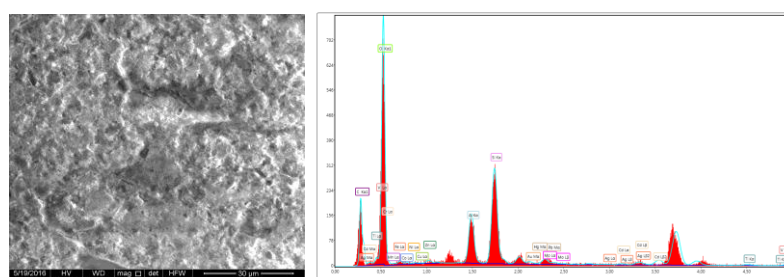


Figure 8 : Photographie et spectre du filtrat du Lit de séchage de 6 mois

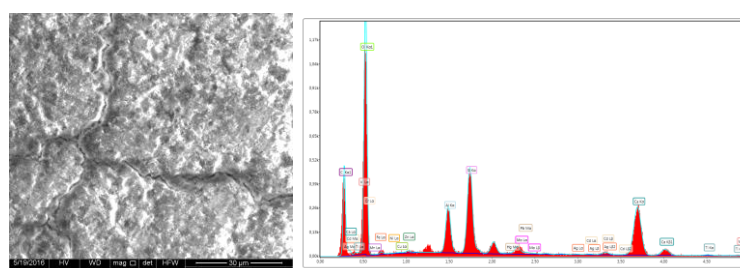


Figure 9 : Photographie et spectre du filtrat du Lit de séchage d'un an

La STEP de Guelma génère 893 tonne par an de boues en MS et elle traite en moyenne la charge de 119 563 équivalents habitants (Boufas, 2016). D'après Westerhoff et al., (2015), nous estimons le potentiel de recyclabilité à hauteur de 250 040 de Dollars par an.

III. Conclusions et Perspectives

Cette étude consiste à une approche qui s'inscrit dans le cadre de l'efficacité énergétique et la mesure des impacts environnementaux en estimant des méthodes de récupération des métaux lourds véhiculés dans les eaux usées.

Actuellement, Les techniques membranaires sont les plus efficaces pour la recyclabilité des éléments traces métalliques malgré leur élaboration est très coûteuse.

Dans les différentes unités de la station d'épuration de Guelma, Les ETM se trouvent sous différentes formes en éléments libres et oxydes, concentrés au niveau de l'amont du bassin d'aération d'où la possibilité de procéder à leur récupération.

Les résultats de la technique de caractérisation des métaux lourds par le MEB-EDX ne sont pas précis d'où la nécessité d'utiliser d'autres méthodes tels que le spectromètre à absorption atomique. Et enfin le processus de réutilisation devient un instrument de préservation de la ressource et un moyen de réduction de la pollution résiduelle engendrés par les activités urbaines et industrielles .

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ADDA B. A., MENOUER A., Étude et Caractérisation des boues huileuses au niveau RA1/Z, Mémoire de Master, 2014, 69p.
- Arroussi A., Slimane S. K., Benosman A., Bensaha S., Wastewater Treatment using Chitosan-based Adsorbents, J. Mater. Environ. Sci. 5 (S2) (2014) 2391-2396.
- Blessing M., Ghestem J.P. Aperçu bibliographique des techniques de caractérisation des nanoparticules dans les eaux. Rapport BRGM/RP-60850-FR, 2012, 71 p.
- Boufas R. A., Analyse de Cycle de Vie d'une Usine – Etude de cas : STEP de Guelma, Mémoire de PFE, 2016, 60p.
- Boukrah H., Etude comparative de l'adsorption des ions de plomb sur différents adsorbants., Mémoire de Magistère, 2008, 140 p.
- BOURVEN I., Caractérisation de la fraction organique et minérale de la matrice extracellulaire issue de boues biologiques, Thèse de Doctorat, 2012, 181p.
- COULIBALY S. L., Abattement des phosphates des eaux usées par adsorption sur des géomatériaux constitués de Latérite, grès et schistes ardoisiers, Thèse de Doctorat, 2014, 236p.
- Ebbers B., Ottosen L.M, Jensen P.E, Electrodialytic treatment of municipal wastewater and sludge for the removal of heavy metals and recovery of phosphorus, *Electrochimica Acta* 181 (2015) 90–99.
- El-Samrani A. G., Lartiges B. S., Ghanbaja J., Yvon J., and Kohler A., Trace element carriers in combined sewer during dry and wet weather : an electron microscope investigation. *Water Research*, 38 :2063–2076, 2004. xviii, 56, 57, 58, 121
- Fourest E. Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés. Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble, France, 1993.
- Geylers S. - 1992 - Etude expérimentale de la fixation et de la mobilité des métaux lourds dans un sol pollué - DEA « Géosciences de l'environnement », LEM - CPB - INPL Nancy, 34 p - (Inédit).
- Guillet B., Jeanroy E., Rougier C., Souchier B. - 1980 - Le cycle biogéochimique et la dynamique du comportement des éléments traces (Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Cr) dans les pédogénèses organiques acides. L'exemple des sols bruni(lés et podzolitiques sur le granite des ballons, Vosges méridionales - Note scientifique et technique du centre de pédologie, n° 27, 65 p.
- Hassellöv M, Readman JW, Ranville JF, Tiede K, 2008. Nanoparticle analysis and characterization methodologies in environmental risk assessment of engineered nanoparticles. *Ecotoxicology* 17: 344-361.

- Jardé E., Composition organique de boues résiduaire de stations d'épuration lorraines : Caractérisation moléculaire et effets de la biodégradation , Thèse de Doctorat, 2005, 287p.
- Le Hécho, I., Potin-Gautier, M., Lespes, G., 2010. Défis analytiques liés aux nanomatériaux. Techniques de l'Ingénieur, référence NM 8015.
- Maldonado D. K. L., Caractérisation et origine des métaux traces, hydrocarbures aromatiques polycycliques et pesticides transportés par les retombées atmosphériques et les eaux de ruissellement dans les bassins versants séparatifs péri-urbains, Thèse de Doctorat, 2009, 297p.
- Molle P., Harouiya N., Prost-Boucle S., Morlay C, Esser D., Besnault S. M. S, Déphosphatation des eaux usées par filtres plantés garnis de phosphorites, 2012, Document technique pour le développement de la filière, 2012, 44p.
- Oubagha N., Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, Mémoire de Magister, 2011, 151p.
- Pedroni L., Etude expérimentale et numérique de la sédimentation et de la consolidation des boues de traitement des eaux acides, Thèse de Doctorat, 2011, 313p.
- Pierrisnard F., Ambrosi J., Caractérisation minéralogique, chimique et spéciation des métaux lourds dans les boues de la station d'épuration de la ville de Marseille, Déchets, Sciences et Techniques, N°4, décembre- 4., trimestre 1996, 4p.
- Pony A., Estimation de performances épuratoires : Caractérisation de boues de station d'épuration, Mémoire de Master, 2009, 49p.
- Roula S., Caractérisation physico-chimiques et valorisation des boues résiduaire urbaine pour la confection de substrat de culture en pépinière hors-sol, Mémoire de Magistère, 2005, 115 p.
- Tatangelo A., Optimisation de la précipitation des métaux lourds en mélange et valorisation des boues d'hydroxydes : application aux effluents de traitement de surface, Thèse de Doctorat, 2006, 296.
- Tiede K, Tear SP, David H, Boxall A, 2009. Imaging of engineered nanoparticles and their aggregates under fully liquid conditions in environmental matrices. *Water Res.* 43: 3335-3343.
- Torkzaban T, Kim Y, Mulvihill M, Wan J, Tokunaga T, 2010. Transport and deposition of functionalized CdTe nanoparticles in saturated porous media. *J. Contam. Hydrol.* 118: 208–217.
- Westerhoff P., Lee S., Yang Y., Gordon G.W., Hristovski K., Halden R. U, and Herckes P., Characterization, Recovery Opportunities, and Valuation of Metals in Municipal Sludges from U.S. Wastewater Treatment Plants Nationwide, *Environ. Sci. Technol.*, 2015, 49 (16), pp 9479–9488.

Annexes 1 revue bibliographique des techniques de caractérisation des nanoparticules (Blessing et Ghestem, 2012).

Type de nanoparticules	Type d'étude	Milieu/Matrice	Techniques analytiques pour la caractérisation des NP	Commentaires	Titre	Référence
Au NPs (5-20 nm)	Analytique	Synthétique	ICPMS et MET	Faisabilité d'une quantification directe de NP par ICPMS sans digestion des NP. Limite de quantification de 0,15 µg/l (équivalent à 4 10 ⁹ particules/l de taille 15 nm)	ICP-MS: a powerful technique for quantitative determination of gold nanoparticles without previous dissolving.	Allabashi et al. (2009)
Au NPs (5, 10 et 20nm)	Analytique	Synthétique	Couplage LC et électrophorèse avec ICPMS et comparaison avec MET et DLS	Comparaison de méthodes pour la détermination de tailles de NP : bon accord entre les méthodes testées	Size characterisation of Au nanoparticles by ICP-MS coupling techniques	Helfrich et al. (2006)
Ag NPs (10 nm)	Comportement des NP	Synthétique	DRX, BET, MET, zeta potentiel, ICPOES et technique innovante ES-SPMS	Etude de l'état d'agrégation de nanoparticules d'argent en fonction du pH	Agglomeration, isolation and dissolution of commercially manufactured silver nanoparticles in aqueous environments	Elzey et al. (2010)
Ag NPs (20-60 nm)	Application	Synthétique et naturelle (eau de consommation et boue)	HDC-ICPMS , ICPMS non couplé et MET	Comparaison de techniques pour la quantification de NP et détermination de la répartition de NP entre phase dissoute et phase particulaire.	Application of hydrodynamic chromatography-ICP-MS to investigate the fate of silver nanoparticles in activated sludge	Tiede et al. (2010)
Au (>200nm) et SiO ₂ (>470nm) NPs	Analytique	Synthétique	ICPOES	Essais de quantification de solutions monodisperses de NP par ICPOES avec introduction spécifique d'échantillon	Characterization of single Au and SiO ₂ nano- and microparticles by ICP-OES using monodisperse droplets of standard solutions for calibration	Garcia et al. (2010)
TiO ₂ NPs (4-30 nm)	Application	Eaux usées	ICPOES, MET-EDS	Quantification du titane entrant et sortant d'usines de traitement d'eau usée et identification de nanoparticules dans les eaux de sortie	Occurrence and removal of titanium at full scale wastewater treatment plants: implications for TiO ₂ nanomaterials	Westerhoff et al. (2011)
TiO ₂ (10 x 50 nm)	Comportement des NP	Synthétique	DRX MET	Etude du comportement en solution de nanomatériaux de TiO ₂ . Influence de conditions physicochimiques diverses	Aging of TiO ₂ nanocomposites used in sunscreen. Dispersion and fate of the degradation products in aqueous environment	Labille et al. (2010)

Type de nanoparticules	Type d'étude	Milieu/Matrice	Techniques analytiques pour la caractérisation des NP	Commentaires	Titre	Référence
Au, TiO ₂ , ZnO et Fe ₂ O ₃	Analytique	Synthétique et naturelle (eau de lac, suspension de sols)	MEB environnemental et EDS	Performances de la technique MEB environnemental pour la caractérisation de NP diverses dans des matrices liquides environnementales	Imaging of engineered nanoparticles and their aggregates under fully liquid conditions in environmental matrices	Tiede et al. (2009)
TiO ₂ and ZnO (5-20nm), CdS CdTe quantum dots (6-10nm)	Analytique	Synthétique	TEM, AFM, DLS, FFF/UV, ...	Comparaison de techniques de détermination de la taille de NP : pas de technique universelle. Chaque technique a ses avantages et inconvénients en fonction du contexte.	Characterizing Manufactured Nanoparticles in the Environment: Multimethod Determination of Particle Sizes	Domingos et al. (2009)
SiO ₂ , TiO ₂ , Ag NPs et Fullerene	Comportement des NP	Synthétique et naturelle	Spectroscopie de fluorescence	Répartition de diverses familles de nanoparticules entre la phase aqueuse et particulaire de suspension de boues d'usine de traitement. Les propriétés de surface des NP influencent fortement la distribution des NP	Biosorption of nanoparticles to heterotrophic wastewater biomass	Kiser et al. (2010)
CdS- CdTe QDs (1-10nm) et Au NPs	Comportement des NP	Synthétique et naturelle	DLS, MET, UV Vis, ICPMS, MEB	Interaction et mécanismes d'interaction entre des nanoparticules de type CdTe ou Au des des particules de sable en milieu saturé. Influence de changement de conditions environnementales (notamment force ionique)	Transport and deposition of functionalized CdTe nanoparticles in saturated porous media	Torkzaban et al. (2010)
C60 et C70	Analytique et Application	Synthétique et naturelle (eau de rivière, effluents, eaux usées, matières en suspension)	Extraction Liquide liquide (ultrason) et LC MS/MS	Développement d'une méthode de quantification de NP fullerène et occurrence dans différentes matrices environnementales liquide et solide (matières en suspension)	First determination of C60 and C70 fullerenes and N-methylfulleropyrrolidine C60 on the suspended material of wastewater effluents by liquid chromatography hybrid quadrupole linear ion trap tandem mass spectrometry	Farré et al. (2010)
C60 and C70	Analytique	Synthétique	Spectrométrie Infrarouge	Validation d'une méthode de quantification de fullerène par IR.	Near-infrared spectrophotometric determination of compositions of fullerene samples	Tran et al. (2005)
C60 to C98	Analytique et Application	Synthétique	L/L extraction et LC/ESI MS	Développement d'une méthode de quantification de NP fullerène et application à l'utilisation de tests toxicologiques	Quantification of Fullerenes by LC/ESI-MS and Its Application to in Vivo Toxicity Assays	Isaacson et al. (2007)
C60 (80-260 nm)	Analytique	Synthétique	Assymétrie FFF en couplage avec DLS (taille) et LC APPI MS (quantification), MET	Développement d'une méthode de caractérisation de suspension de fullerène (taille et concentration). Confirmation par MET	Asymmetric flow field flow fractionation of aqueous C60 nanoparticles with size determination by dynamic light scattering and quantification by liquid chromatography atmospheric pressure photo-ionization mass spectrometry	Isaacson & Bouchard (2010)

Type de nanoparticules	Type d'étude	Milieu/Matrice	Techniques analytiques pour la caractérisation des NP	Commentaires	Titre	Référence
Noir de carbone, nanotubes de carbone	Analytique	Synthétique	DLS, MET	Difficultés expérimentales liées à l'instabilité des solutions de NP. Impact de ces difficultés sur la mise en place d'études toxicologiques	Characterization of Carbon Based Nanoparticles Dispersion in Aqueous Solution Using Dynamic Light Scattering Technique	Miglietta et al. (2009)
NP diverses (moins de 100 nm)	Application	Naturelle (eau de consommation issue d'eau de lac)	MET, AFM, LIBD	Quantification d'environ 10^8 particules par ml, principalement organiques. Détermination de leur répartition en taille entre 10 et 100nm et de leur forme (taille moyenne 20nm). Impact du traitement subi par l'eau de consommation sur le nombre de particules.	Size, number and chemical composition of nanosized particles in drinking water determined by analytical microscopy and LIBD	Kaegi et al. (2008)
NP diverses (plus de 50nm)	Analytique	Naturelle (lac, rivière, estuaires,...)	NTA (Nanoparticle tracking analysis : illumination par laser et observation au microscope du mouvement des particules)	Utilisation d'une technique spécifique (NTA) pour la détermination de la taille et de la concentration de NP dans des échantillons naturels. Des quantités comprises entre 0,5 et $20 \cdot 10^8$ particules par ml ont été trouvées.	Measurements of nanoparticle number concentrations and size distributions in contrasting aquatic environments using nanoparticle tracking analysis	Gallego-Urrea et al. (2010)
NP-Colloïdes (15nm-1µm)	Analytique	Lixiviats de composts	Assymetric FFF et couplage avec UV Vis, ICPMS	Optimisation de la technique AsFFFF pour la caractérisation de NP et application à des lixiviats de composts. Quantification par couplage avec ICPMS. Mise en avant de l'importance de la phase de préparation et des artefacts liés (exemple de la filtration à 0,45µm)	Metal associations to microparticles, nanocolloids and macromolecules in compost leachates: Size characterization by asymmetrical flow field-flow fractionation coupled to ICP-MS	Bolea et al. (2010)
NP (1-50 nm)	Analytique	Naturelle (eau de rivière)	FFF-HR ICPMS	Première utilisation du couplage FFF avec un ICPMS haute résolution. Quantification et répartition en taille de 42 éléments du ng au µg/l. Principales phases porteuses colloïdales : colloïdes organiques et colloïdes de fer. Mise en évidence évidente du potentiel de la technique mais aussi des artefacts analytiques liés.	High resolution ICPMS as an on-line detector for flow field-flow fractionation; multi-element determination of colloidal size distributions in a natural water sample	Stolpe et al. (2005)
NP métalliques (5-300nm) : Ag, TiO ₂ , SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ .	Analytique et Application	Naturelle	Hydrodynamic Chromatography-ICPMS, MET	Développement, validation et application de la technique HDC ICPMS. Calibration en taille à l'aide de Au NPs reconnues stables pour cette utilisation. Aspects quantitatifs à valider en raison de l'absence de matériaux de référence.	A robust size-characterisation methodology for studying nanoparticle behaviour in 'real' environmental samples, using hydrodynamic chromatography coupled to ICP-MS	Tiede et al. (2009)
NP naturelles	Analytique et Application	Synthétique et naturelle (lixiviats de sol)	FFF asymétrique-UV vis et MALLS (multiAngle Light Scattering)	Développement et validation de la technique FFF asymétrique. Calibration par nanosphères de taille 20 à 150 nm. Application à une matrice complexe.	Optimisation of asymmetrical flow field flow fractionation for environmental nanoparticles separation	Dubascoux et al. (2008)

Annexe 2 : Liste non exhaustive des polluants spécifiques au traitement de surfaces (Tantangelo, 2006)

Polluants (avec exemples)	Origine
Métaux (zinc, nickel, chrome, cuivre, aluminium, fer, cadmium)	préparation de surfaces, dépôt chimique, dépôt électrolytique, conversion, anodisation, traitement thermique, démétallisation
Cyanures (CN^- , SCN^-)	dégraissage, dépôt, traitement thermique
Matières en suspension (MES)	hydroxydes métalliques, carbonates, poussières
Composés phosphorés	dégraissage, phosphatation, traitement thermique, brillantage, nickelage chimique
Composés azotés (NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-)	dégraissage, décapage, dépôt, phosphatation, traitement thermique, gravure, brunissage
Composés Organiques	huiles, graisses, solvants, mouillants, brillantants
Composés organo-halogénés	huiles chlorées, solvants de dégraissage et solvants de peinture
Fluorures	décapage, passivation, polissage, dépôt
Autres sels (Cl^- , SO_4^{2-} , K^+ , Na^+ , Ca^{2+})	divers
Acides et bases	régulation du pH, décapage, etc
Déchets dangereux (boues...)	épuration des effluents liquides

Annexe 3 : Composition des éléments mesurée par MEB-EDX

Eléments	Boue 6 mois	Boue 1 an	Filtrat 3	Filtrat 1	Filtrat 4
C K	16,3	13,54	24,96	15,94	23,22
Cu L	0,08	0,06	0,01	0,19	0,16
Zn L	0,4	0,25	0,08	8,36	0,26
Al K	4,5	3,73	1,13	4,44	2,62
Si K	9,23	7,25			
Au M	0,66	-	0,34	0,05	0,06
Hg M	0	0,13	0,03	0,57	0,25
Mo L	1,54	1,84			0
Pb M	0	0	0,12	0,52	0,44
Ag L	0,01	0,13	0	0,06	0,01
Cd L	0,47	0,23	0,11	0,32	0,4
Ti K	0,44	0,29	0,41	1,8	0,35
V K	0,47	0,25	0,04	1,55	0,67
Cr K	0,46	0,27	0,43	2,72	1,22
Mn K	0,36	0,22	0,13	1,62	0,39
Fe K	2,48	1,88	1,46	3,32	1,52
Co K	0,61	-	1,16	2,01	0,38
Ni K	0,91	0,55	0,41	1,3	1,09
O ₂	61,07	55,38	69,2	55,23	66,96