

Potentiel d'émission et de transfert de colloïdes et nanoparticules manufacturées issus de lixiviats de déchets solides et nanomatériaux

Amandine Anderson

▶ **To cite this version:**

Amandine Anderson. Potentiel d'émission et de transfert de colloïdes et nanoparticules manufacturées issus de lixiviats de déchets solides et nanomatériaux. Chimie organique. Université de Toulon, 2016. Français. NNT : 2016TOUL0020 . tel-01583986

HAL Id: tel-01583986

https://theses.hal.science/tel-01583986

Submitted on 8 Sep 2017

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.

ÉCOLE DOCTORALE ED548

Laboratoire PROTEE

THÈSE présentée par :

Amandine ANDERSON

soutenue le : **16 décembre 2016**

pour obtenir le grade de Docteur en Chimie

Spécialité : Chimie environnement

Potentiel d'émission et de transfert de colloïdes et nanoparticules manufacturées issus de lixiviats de déchets solides et de nanomatériaux.

THÈSE dirigée par :

Mme Patricia MERDY (MCF, HDR)	Directrice de thèse, Université de Toulon

JURY :

M. Jérôme LABILLE (CR, HDR)	Rapporteur, Université d'Aix-Marseille
Mme Pascale PRUDENT (MCF, HDR)	Rapporteur, Université d'Aix-Marseille
M. Jean - Louis MOREL (Pr)	Examinateur, Université de Lorraine
Mme Montserrat FILELLA (Pr)	Examinateur, Université de Genève
M. Pierre HENNEBERT (IGR, HDR)	Examinateur, INERIS Aix-en-Provence
Mme Isabelle LAMY (DR)	Examinateur, INRA Paris
M. Yves LUCAS (Pr)	Examinateur, Université de Toulon

Résumé

Potentiel d'émission et de transfert de colloïdes et nanoparticules manufacturées issus de lixiviats de déchets solides et de nanomatériaux.

Résumé en français

Une grande variabilité de déchets contenants des nanomatériaux sont largement produits partout dans le monde. En fin de vie, la lixiviation de ces déchets entreposés en décharge, conduit à l'émission de contaminants (organiques et métalliques) dont les modes de transport diffèrent largement selon leurs interactions avec les ligands du milieu traversé. L'union européenne souhaite promouvoir à long terme la réduction progressive des rejets de contaminants dans l'environnement et le Ministère de l'Ecologie projette de mettre en place des normes spécifiques limitant les émissions de nanoparticules. Or, à ce jour, peu de données sont disponibles sur les quantités de contaminants potentiellement émis par les déchets et sur leur capacité de transport. En particulier, les contaminants présents sous forme nanoparticulaires, facilement bioassimilables, ont un comportement dynamique mal identifié et donc peu prévisible.

La complexité et la variabilité dans la composition des déchets et des nanomatériaux impliquent l'étude d'un large panel d'entre eux ; ainsi, notre travail a porté sur la quantification de l'émission des nanoparticules au cours de leur vieillissement à partir de différents déchets (résidus de boues rouges, boues de station d'épuration, sédiments marins et Mâchefers d'Incinérations d'Ordures Ménagères MIOMs) ainsi que leur transport à travers un milieu poreux.

Nous avons identifié les éléments métalliques fortement présents sous forme colloïdale et leur devenir après 1 an et demi de vieillissement. Les tests de transport des nanoparticules, menés par des expériences de percolation en colonne, ont montré que le transport de nanoparticules métalliques a été facilité dans certains cas, dans d'autres, plus classiquement ralenti. Par microscopie Electronique à Balayage, nous avons montré que de nombreux métaux étaient couplés avec des oxydes d'aluminium et de fer ainsi que des substances organiques naturelles de type humiques.

Mots clés Mots clés : nanoparticules – colloïdes – métaux – transport – déchets-percolation en colonne, NTA

Résumé

Emission potential and transfer of colloids and engineered nanoparticles from solid waste leachates and nanomaterials.

Résumé en anglais

Great variability of nanomaterials wastes are widely produced throughout the world. At the end of their life, the leaching of the wastes stored in landfills, leads to the emission of contaminants (organic and metallic) which modes of transport differ widely according to the interactions they have with ligands present in the medium. The European Union wants to promote long-term gradual reduction of contaminant releases to the environment and the Ministry of Ecology plans to establish specific standards limiting emissions of nanoparticles. But to date, limited data are available on the quantities of contaminants potentially emitted by wastes and their transport capacity. In particular, the contaminants present in nanoparticulate form, easily bioavailable, have a dynamic behavior misidentified and therefore unpredictable.

The complexity and variability in the composition of waste and nanomaterials involve the study of a wide range of them; so, our work has focused on quantifying the emission of nanoparticles during their aging from various wastes (red mud residues, sewage sludge, marine sediments and domestic wastes incineration bottom ash MIOMs) and their transport through a porous medium.

We identified metallic elements largely present in colloidal form and their fate after 1½ years of aging. Transport tests of nanoparticles led by column percolation experiments have shown that the transport of the metal nanoparticles is facilitated in some cases, in others, more typically slowed down. Scanning Electron Microscopy have shown that many metals were associated with aluminum and iron oxides and natural organic humic-like substances.

Keywords : nanoparticles – colloids – metals– transport – wastes-column percolation- NTA.

Table des matières

Table des Figures 10

Table des tableaux 14

Remerciements 18

Introduction générale 20

Chapitre 1 : Les colloïdes, les nanoparticules et les nanomatériaux dans l'environnement, un état de l'art. 23

I. Généralités sur les colloïdes, nanoparticules et nanomatériaux. 23

I.1. Caractéristiques d'un colloïde ? 23

I.2. L'origine des colloïdes naturels et manufacturés. 24

I.3. Nanoparticules manufacturées et nanomatériaux 25

II. Emission et devenir des colloïdes et des nanoparticules dans l'environnement 30

II.1. Emission et devenir des NPs dans le sol. 31

II.2. Devenir et devenir des nanoparticules dans le milieu aquatique. 34

II.3. Emission des colloïdes issus de déchets. 35

III. Transport des colloides en milieu poreux. 36

III.1. Forces jouant un rôle sur le transport des nanoparticules 37

III .1.1. Le mouvement brownien 37

III.1.1. Force hydrodynamique sur une sphère en mouvement 38

III.2. Interactions jouant un rôle sur le transport de nanoparticules à travers un milieu poreux 38

III.2.1. Les interactions de type Van der Waals 38

III.2.2. Les interactions électrostatiques. 39

III.3.Mécanismes de transport des colloïdes en milieu poreux. 42

III.3.1. Le phénomène d'advection 42
III.3.2. Le phénomène de dispersion hydrodynamique..... 43
III.3.2.1. La diffusion moléculaire 43
III.3.2.2. La dispersion cinématique 44
III.4. Caractéristiques influençant le transport des colloïdes au sein d'un milieu poreux. 45
III.4.1. La porosité 46
III.4.2. Surface spécifique et distribution des tailles de pores. 46
III.4.3. La perméabilité du matériau. 47
III.4.4. Le pH 47
III.4.5. Le rapport L/S 48
III.4.6. Le débit d'injection 49
III.5. Dépôt et mobilisation (théorie de la filtration). 49
III.6. Transport des métaux dans l'environnement et le rôle des colloïdes dans ce transport. 50

IV. Techniques analytiques appliquée à l'étude des colloïdes. 54
IV.1. Les techniques microscopiques. 54
IV.1.1. La microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie de rayons X (SEM-EDX). 55
IV.1.1.1. Principe et fonctionnement du SEM-EDX 55
IV.1.1.2 Avantages et inconvénients du SEM-EDX 55
IV.1.2. La microscopie électronique à transmission couplée à la spectrométrie de rayons X (TEM-EDX). 56
IV.1.2.1. Principe et fonctionnement du TEM-EDX 56
IV.1.2.1. Avantages et inconvénients du TEM-EDX. 56
IV.1.3. L'Atomic Force Microscopy (AFM) 57
IV.1.3.1.Principe et fonctionnement de l'AFM 57
IV.1.3.2. Avantages et inconvénients de l'AFM 57
IV.2. Les techniques analytiques utilisées pour la mesure de taille et du potentiel zêta des colloides. 58
IV.2.1. La diffusion dynamique de la lumière (DLS) 58
IV.2.1.1. Principe et fonctionnement de la DLS 58
IV.2.1.2.Avantages et inconvénients de la DLS 60

IV.2.2. Le Nanoparticles Tracking Analyser (NTA) 60
IV.2.2.1.Principe et fonctionnement du NTA 61
IV.2.2.2.Avantages et inconvénients du NTA 61

Chapitre 2 : Matériels et méthodes 65

I. Echantillons de Déchets Etudiés 65
I.1. Bauxaline® 65
I.2.Boues de station d'épuration urbaines (STEP) 66
I.3.Les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM) 67
I.4.Sédiments marins de la baie de Marseille 69
I.5.Déchets ménagers broyés (fraction > 30 mm) 70

II. Protocoles expérimentaux de lixiviation et de percolation. 71
II.1. Lixiviation de 5 déchets industriels selon la norme EN 12457-2 : 71
II.1.1. Détermination de la teneur en eau des échantillons : 71
II.1.2. Lixiviation en batch 71
II.1.3. Filtration frontale agitée 72
II.2. Percolation en colonne de 4 déchets industriels différents 73
II.2.1. Mise en place des colonnes 75
II.2.2. Fractionnement et isolement de la fraction colloïdale 75
II.2.3.Test de détermination du volume de pores ayant participé à l'écoulement 76

III. Analyse des lixiviats et des percolats. 76
III.1. Distribution en tailles 76
III.2. Analyse chimique 77
III.2.1. l'ICP-AES (Inductively coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy). 77
III.2.2. La chromatographie ionique (Dionex DX-120) 78
III.3. Analyse des matières organiques 78
III.3.1. L'analyseur de carbone (TOC V-CSH/CSN, Shimadzu) 78
III.3.2. Spectrométrie de fluorescence (F4500, Hitachi) 79

III.4. Microscopie électronique à balayage couplée 80

IV. Conclusion sur la stratégie d'étude choisie pour la thèse. 81

Chapitre 3 : Emission des nanoparticules et colloïdes issus de différents déchets .. 82

I. Mesures de taille d'échantillons hétérogènes et polydisperses 82

I.1. Comparaison des mesures réalisées par deux techniques : DLS/NTA 82

I.2.Suivi de l'évolution de la taille des échantillons par NTA 91

II. Evolution de la composition chimique des échantillons au cours du vieillissement 94

III. Identification des phases porteuses. 106

III.1. La matière organique 106

III.2. Les oxydes métalliques 113

IV. Conclusion 117

Chapitre 4 Transport des colloïdes et nanoparticules dans un milieu poreux. 120

I. Expérience de percolation avec un traceur inerte 120

I.1. Hydrodynamique des particules dans les colonnes 126

I.2. Analyse du comportement hydrodynamique des métaux 131

II. Toxicité des déchets. 136

II.1. Analyse des métaux pour l'essai de percolation en colonne 136

II.2. Caractérisation des substances organiques 145

II.3. Mode de transport des contaminants au cours de l'essai de percolation 149

III. Comparaison et complémentarité des tests de lixiviation en batch et de percolation dans notre étude. 153

IV. Discussion et conclusion 156

Conclusion générale et perspectives.....160

Références bibliographiques 164

Production scientifique 173

Table des Figures

Figure 1: Classification des colloïdes selon leur taille et leur nature (Wilkinson et Lead, 2007). 24

Figure 2 Les différentes catégories de nanomatériaux (schéma adapté par l'IRSN en 2012). 26

Figure 3:Procédés de fabrication des nanomatériaux (d'après le site internet de l'IRSN)..... 27

Figure 4 : Répartition des domaines industriels utilisant les nanomatériaux (rapport DGCIS)29

Figure 5: Les processus et interactions des NPs lors de leur transport d'après (Bottero et al., 2015)..... 31

Figure 6: Transport colloïdal (Durin, 2006) 36

Figure 7: Modèle de Stern de la double couche 40

Figure 8: Notions de vitesse de Darcy et vitesse de pore d'après Pallud en 2000. 43

Figure 9: Flux entrants et sortants des contaminant dans les sols (d'après le ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer). 51

Figure 10: Principales émissions dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon (Thèse Delvallée d'après Paqueton and Ruste, 2006) (Delvallée, 2014) 55

Figure 11: Principe de fonctionnement de l'AFM 57

Figure 12: Principe schématique de la DLS 59

Figure 13: Principe de fonctionnement du NTA..... 61

Figure 14 : Schéma récapitulatif montrant le lien entre objectif de thèse et la bibliographie 64

Figure 15 : Dispositif expérimental du test en batch. 73

Figure 16: Représentation du montage de l'essai de percolation en colonne ascendante. ... 74

Figure 17 : Schématisation de la stratégie d'étude mise en place..... 81

Figure 18: Distribution en taille de la fraction MF du lixiviat de Bauxaline® obtenue par NTA (à gauche) et par DLS (à droite)..... 83

Figure 19: Distribution en taille de la fraction MF du lixiviat de boues de station d'épuration obtenue par NTA (à gauche) et par DLS (à droite). 84

Figure 20: Distribution en taille de la fraction MF du lixiviat de sédiments marins obtenue par NTA (à gauche) et par DLS (à droite). 84

Figure 21 : Distribution en taille de la fraction MF du lixiviat de mâchefers d'incinération d'ordures ménagères obtenue par NTA (à gauche) et par DLS (à droite). 85

Figure 22: Distribution en taille de la fraction MF du lixiviat de déchets ménagers obtenue par NTA (à gauche) et par DLS (à droite). 85

Figure 23 : Distributions en taille des colloïdes des différents échantillons obtenues par NTA. 92

Figure 24: Evolution de la concentration des métaux au cours du temps des fractions MF (a), UF (b) et colloïdale (c) du lixiviat des boues de station d'épuration. 95

Figure 25: Evolution de la concentration des métaux au cours du temps des fractions MF (a), UF (b) et colloïdale (c) du lixiviat de sédiments marins. 97

Figure 26: Evolution de la concentration des métaux au cours du temps des fractions MF (a), UF (b) et colloïdale (c) du lixiviat des déchets ménagers. 99

Figure 27: Evolution de la concentration des métaux au cours du temps des fractions MF (a), UF (b) et colloïdale (c) du lixiviat des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères. 101

Figure 28: Evolution de la concentration des métaux au cours du temps des fractions MF (a), UF (b) et colloïdale (c) du lixiviat de la Bauxaline®. 104

Figure 29 : Evolution de la concentration en carbone organique au cours du temps pour (a) STEP, (b) Sédiments, (c) Déchets ménagers, (d) MIOM, (e) Bauxaline® 107

Figure 30 : Spectres de fluorescence (à gauche) et évolution au cours du temps du ratio intensité de fluorescence sur concentration en carbone organique total (à droite) pour les 5 déchets étudiés. 109

Figure 31 : Photographies MEB-EDX des différents déchets étudiés (a) STEP, (b) Sédiments, (c) Déchets ménagers, (d) MIOM, (e) Bauxaline®. 111

Figure 32 : Corrélation entre différents métaux et le carbone organique total pour (a) déchets ménagers (b) boues de STEP et (c) Bauxaline®. 112
Figure 33 : Corrélations entre différents métaux et le fer pour (a) boues de STEP (b) sédiments marins, (c) déchets ménagers et (d) Bauxaline®. 114

Figure 34 : Corrélations entre différents métaux et le cuivre pour (a) boues de STEP (b) sédiments marins, (c) déchets ménagers et (d) MIOMs. 116

Figure 35 : Courbes de percées représentant la concentration cumulée en bromure ou la conductivité au cours de l'essai (Step, Step sable, Bauxaline et Bauxaline sable) en fonction du volume cumulé. 124

Figure 36 : Distribution en tailles de la fraction colloïdale des percolats des colonnes simples et doubles des différents déchets. 127

Figure 37 : Concentration des métaux présents dans les micro-filtrats, ultrafiltrats et fraction colloïdale au cours des essais de percolation pour STEP (colonne gauche) et STEP-sable (colonne droite). 138

Figure 38 : Concentration des métaux présents dans les micro-filtrats, ultrafiltrats et fraction colloïdale au cours des essais de percolation pour Bauxaline® (colonne gauche) et pour Bauxaline® –sable (colonne droite). 140

Figure 39 : Concentration des métaux présents dans les micro-filtrats, ultrafiltrats et fraction colloïdale au cours des essais de percolation pour MIOM (colonne gauche) et MIOM-Sable (colonne droite). 141

Figure 40 : Concentration des métaux micro-filtrats, ultrafiltrats et fraction colloïdale au cours des essais de percolation pour Sédiments (colonne gauche) et Sédiments – Sable (colonne droite). 143

Figure 41 : Concentration du carbone organique total dans les fractions de percolats pour les colonnes simples et doubles des différents déchets. 146

Figure 42 : Photographies MEB des percolats 1 des fractions MF des boues de STEP, Bauxaline®, MIOMs et Sédiments. 149

Table des tableaux

Tableau 1: Inventaire des domaines dans lesquels les nanomatériaux sont présents..... 28

Tableau 2: Comparaison de perméabilité des roches et matériau..... 47

Tableau 3: Avantages et inconvénients des différentes techniques analytiques listées..... 63

Tableau 4 : Composition en éléments majeurs de la Bauxaline® à pH11.5 issu de l'usine ALTEO de Gardanne (données INERIS)..... 66

Tableau 5: Teneurs limites en métaux pour une qualité des boues admises à l'épandage agricole. 67

Tableau 6: Composition classique d'un MIOM 68

Tableau 7: Classement des mâchefers en fonction de leur composition. 69

Tableau 8: Teneurs en métaux pour les deux seuils de contamination chimique. 69

Tableau 9: Composition globales des déchets d'ordures ménagères en 2007 (d'après l'ADEME)..... 70

Tableau 10: Récapitulatif de la détermination de la teneur en eau des échantillons. 71

Tableau 11:Récapitulatif de la masse humide de déchets à introduire et du volume d'eau mQ à ajouter pour obtenir un rapport L/S de 10..... 72

Tableau 12: Caractéristiques du test de percolation 75

Tableau 13 : Limites de détection des éléments métalliques dosés par ICP-AES..... 77

Tableau 14: Caractéristiques des fluorophores (d'après Coble et al.) (Coble, 1996) 79

Tableau 15: Potentiel zêta en fonction de la taille obtenu par NTA (en bleu) et par DLS (en rouge) pour les différents échantillons. 87

Tableau 16: Potentiel zêta moyen obtenu par DLS et NTA pour les échantillons. 88

Tableau 17: Influence de la dilution sur la taille, le nombre total de particules et de particules valides, le pourcentage de particules valides pour l'analyse en flux continu par NTA..... 89

Tableau 18: Influence de la dilution sur la taille, le nombre total de particules et de particules valide, le pourcentage de particules valides pour l'analyse en statique par NTA. 89

Tableau 19: Taille de l'échantillon standard obtenue par NTA et par DLS. 90

Tableau 20 : Récapitulatif des données NTA sur la distribution en taille des colloïdes présents dans les échantillons. 93

Tableau 21 : Teneurs en éléments métalliques (mg/kg) des MES des lixiviats de boues de station d'épuration..... 96

Tableau 22: Teneurs pseudo-totales (mg/kg) après minéralisation de l'échantillon de boues de station d'épuration..... 96

Tableau 23: Pourcentage d'émission par rapport au pseudo-total des espèces métalliques présentes dans le lixiviat des boues de station d'épuration..... 96

Tableau 24: Teneurs pseudo-totales (mg/kg) des espèces métalliques présentes dans les sédiments marins. 98

Tableau 25: Pourcentage d'émission par rapport au pseudo-total des espèces chimiques présentes dans les différentes phases du lixiviat de sédiments marins. 98

Tableau 26 : Teneurs en éléments métalliques (mg/kg) des MES des lixiviats de déchets ménagers..... 100

Tableau 27: Teneurs pseudo-totales (mg/kg) des espèces métalliques présentes dans les déchets ménagers. 100

Tableau 28: Pourcentage d'émission par rapport au pseudo-total des espèces métalliques présentes dans le lixiviat de déchets ménagers. 100

Tableau 29 : Teneurs en métaux (mg/kg) dans les MES des MIOMs..... 102

Tableau 30: Teneurs pseudo-totales (mg/kg) des espèces métalliques présentes dans les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères. 102

Tableau 31: Pourcentage d'émission par rapport au pseudo-total des espèces chimiques présentes dans les différentes phases du lixiviat de mâchefers d'incinération d'ordures ménagères. 103

Tableau 32: Teneurs pseudo-totales (en mg/kg) des espèces métalliques présentes dans la Bauxaline®. 104

Tableau 33: Pourcentage d'émission par rapport au pseudo-total des espèces chimiques présentes dans les différentes phases du lixiviat de Bauxaline®. 105

Tableau 34: Bilan de masse obtenu pour les différents déchets. 106

Tableau 35 : Teneurs maximales MF et UF (en mg/kg), % phase colloïdale à 550 jours pour les 5 déchets 118

Tableau 36: Récapitulatif des paramètres hydrodynamiques des colonnes simples et doubles pour les différents déchets 121

Tableau 37: Suivis de la conductivité et de la concentration en ion bromures en sortie de colonnes simple et double des différents échantillons. 123

Tableau 38 : Paramètres hydrodynamiques de l'essai de percolation en colonne déterminés par le test réalisé avec le traceur inerte 125

Tableau 39: Surfaces spécifiques des échantillons étudiés exprimé en m^2/g. 126

Tableau 40 : pH et conductivité en mS/cm des différents échantillons de la première fraction et de la quinzième fraction et potentiel zêta moyen. 130

Tableau 41 : Facteurs retard et Kd observables pour la colonne STEP..... 133

Tableau 42 : Facteurs de Retard et Kd observables pour la colonne Bauxaline® 134

Tableau 43 : Facteurs de Retard et Kd observables pour la colonne Bauxaline® -Sable 134

Tableau 44 : Facteurs retard et Kd observables pour la colonne Sédiments. 135

Tableau 45 : Facteurs retard et Kd observables pour la colonne Sédiments-sable. 135

Tableau 46 : Corrélation entre les teneurs des différentes espèces en solution de percolation pour les colonnes simples et doubles de STEP, Bauxaline® et Sédiments..... 150

Tableau 47 : Comparatif des résultats obtenus par lixiviation en batch et par percolation pour les boues de station d'épuration 154

Tableau 48 : Comparatif des résultats obtenus par lixiviation en batch et par percolation pour la Bauxaline® 154

Tableau 49 : Comparatif des résultats obtenus par lixiviation en batch et par percolation pour les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères. 154

Tableau 50 : Comparatif des résultats obtenus par lixiviation en batch et par percolation pour les sédiments marins 155

Remerciements

Voilà déjà trois ans que j'ai quitté mon Nord natal pour venir faire ma thèse à l'Université de Toulon, ce qui m'a permis de connaître le laboratoire PROTEE et les collègues. Je les remercie tous de l'accueil qu'ils m'ont réservée. Les repas du midi dans la salle à café n'auraient pas eu le même goût si des personnes comme Christian, Stéphane, Natacha, Jean-Louis, Véronique et tous les autres n'apportaient pas leur grain de sel (blagues, anecdotes…).

Je remercie ma directrice de thèse Patricia Merdy pour avoir cru en moi et en mes capacités pour réussir au mieux cette thèse. Je remercie également Pierre Hennebert de l'INERIS pour m'avoir fourni les échantillons sur lesquels travailler, pour les discussions intéressantes autour de mon sujet de thèse.

Je remercie également l'ensemble du personnel du laboratoire PROTEE comme Stéphane Mounier, directeur du laboratoire, Gaël Durrieu et Christophe Lepoupon, ingénieurs du laboratoire, grâce à qui j'ai pu me former aux techniques analytiques du laboratoire, Christian Martino sans qui mes expériences de percolation n'auraient pas été aussi faciles que cela à gérer.

Je remercie tous les doctorants que j'ai pu rencontrer au cours de mes trois années passées au laboratoire : Huy, Hanane, Bruno, Tanalou, Rabia, Amanda, Bruna, Madi, Ayoub avec lesquels j'ai passé de très bons moments. Une mention particulière à Cédric, doctorant commençant en même temps que moi, qui a partagé le même bureau que moi pendant plus de la moitié de la thèse, qui m'a aidé dans la conception des colonnes, dans les manips sur le transport, qui m'a fait tourner en bourrique quelques fois avec ses « blagues ».

La réussite de cette thèse a également reposé sur le travail effectué par Marion, stagiaire master 1 et 2, qui m'a énormément aidé sur la partie transport de ma thèse.

D'autres personnes me viennent à l'esprit comme Floriane ou Lucie qui m'ont été de très bons conseils et à l'écoute quand j'en ai eu besoin.

Un remerciement particulier à mes encadrants de stage de master 1 et 2 qui m'ont donné l'envie de continuer en faisant une thèse et qui ont également cru en mes capacités.

Bien évidemment ces remerciements ne peuvent pas se terminer sans remercier mes parents et mes beaux-parents pour leur soutien, leur écoute sans faille pendant ces trois années. Et je terminerai par toi, la personne qui partage ma vie depuis 3 ans, qui a su m'écouter, m'épauler, me soutenir pendant cette thèse.

Je tiens également à remercier la région Provence-Alpes Côte d'Azur (PACA) pour avoir permis la réalisation de cette thèse par son soutien financier.

Introduction générale

La production de déchets à travers le monde est importante. En 2010, la France produit 355 millions de tonnes de déchets par an et se retrouve au-dessus de la moyenne de l'Union Européenne. Globalement, les quantités de déchets traitées sont inférieures à 5 % des quantités produites et 64 % des déchets ont été valorisés. Le reste est soit stocké soit envoyé vers les usines d'incinération d'ordures ménagères. Aussi, face à cette production croissante de déchets, l'Etat français oblige les industriels à connaître la composition chimique globale de leurs déchets afin de faciliter leur traçabilité et leur gestion. Le stockage est une des méthodes les plus classiques de traitement des déchets classés comme non dangereux. Pourtant, les lixiviats générés par percolation de l'eau dans les déchets sont potentiellement chargés en contaminants de toutes sortes : organiques (comme des résidus de médicaments), inorganiques (y compris les éléments métalliques) (Kjeldsen et al., 2002) . Le principal risque associé au stockage est la contamination du sous-sol, de l'eau souterraine et des eaux de surface par migration des contaminants lixiviés. Or de nombreuses décharges ont, dans le passé, été implantées sans géomembrane ni drains. Pour la France, depuis l'arrêté du 9 septembre 1997, la mise en place d'une géomembrane en polymères et d'une couche de drainage est obligatoire mais un suivi des lixiviats de décharges doit être régulier car, non seulement la géomembrane peut être dégradée mais certaines études montrent que les déchets peuvent continuer à émettre des contaminants pendant des décennies voire des centaines d'années (Bozkurt et al.,2000 ; Kjeldsen et al., 2002) .

Par ailleurs, à compter du 1er janvier 2013, les fabricants, importateurs et distributeurs de substances à l'état nanoparticulaire sont tenus de les déclarer. En effet, les nanoparticules (NPs), y compris les NPs métalliques dont le comportement et les effets ne sont pas encore véritablement connus peuvent présenter un risque environnemental et sanitaire spécifique, généralement attribué à leur grande bioassimilabilité. Afin d'être en capacité de prévoir ce risque, il faut connaître les paramètres clés responsables de l'émission de ces NPs ainsi que leur transport à partir de divers types de déchets.

L'émission de colloïdes et de NPs manufacturées par des lixiviats de déchets solides est peu présente dans la littérature scientifique et représente un sujet d'étude depuis les années

2010. Les résultats sont peu satisfaisants car ils concernent seulement des résultats sur des lixiviats de décharge et les transferts vers les eaux souterraines. Pourtant, beaucoup de déchets représentent des milieux chimiques réactifs contenant des matières minérales et organiques en suspension et une activité biologique non négligeable, offrant une capacité d'interactions multiples avec les contaminants de toutes sortes présents dans ces déchets également, parmi ceux-ci figurant les NPs métalliques. Une large proportion de contaminants peut migrer vers les milieux aquatiques naturels, transportés par des colloïdes de différentes tailles (Lead et Smith, 2009), ces derniers pouvant ainsi influencer leur spéciation, leur mobilité et leur toxicité (Baumann et al., 2006). Dans ce contexte, il est fondamental d'apporter des éléments de réponse sur la capacité des déchets à émettre des colloïdes dans l'environnement, et en particulier ceux riches en métaux Une fois émis, la fraction colloïdale va évoluer soit en passant dans la phase particulaire par des phénomènes d'agrégation ou de coagulation, soit en passant dans la phase dissoute. Le vieillissement doit donc également être pris en compte dans l'évaluation du risque à long terme, en particulier en considérant la fraction colloïdale. Jusqu'ici aucune étude ne s'est attachée au vieillissement de cette fraction dans les lixiviats de déchets.

La fraction colloïdale des particules en suspension constitue potentiellement un vecteur non négligeable pour la mobilité des contaminants dissous ou nanoparticulaires, de par leur grande surface spécifique et leur grande réactivité de surface. C'est pourquoi le transport de nanoparticules issues de déchets industriels en milieu poreux, peu documenté et mal compris aujourd'hui, doit être étudié en plus de l'émission. Sous certaines conditions la fraction colloïdale aura tendance à faciliter le transport de substances dangereuses telles que les métaux lourds ou des contaminants organiques. Des mesures in situ (Kretzschmar et Sticher, 1998 ; Ross et Sherrell, 1999) et en laboratoire (Fauré, Sardin, et Vitorge, 1996 ; McGechan et Lewis, 2002) indiquent que le transport colloïdal de certains contaminants était prépondérant par rapport au transport soluble. Pourtant de nombreux outils de modélisation du transfert de contaminants n'en tiennent pas compte, ceci ayant pour conséquence une sous-estimation des vitesses et distances de transport des polluants.

Les valeurs réglementaires d'acceptation des déchets en décharge ou en valorisation de milieu naturel sont fondées sur l'hypothèse implicite que la fraction lixiviable des déchets inférieure à 0.45 µm est une fraction dissoute vraie, bien qu'elle inclut en réalité la fraction

colloïdale. Aussi, si la présence de colloïdes et de NPs est vérifiée pour différents lixiviats de déchets, on peut se poser la question de la justesse et de la cohérence des valeurs réglementaires actuelles. Encore faut-il pouvoir proposer une technique analytique alternative simple à mettre en œuvre pour une application en routine d'identification et de quantification des fractions colloïdales et nanoparticulaires. Différentes techniques de caractérisation des colloïdes et des nanoparticules ont été décrites en détails dans certaines études mais elles sont longues, fastidieuses, spécifiques et donc en inadéquation avec une recherche de moyen d'analyse de routine. A ce jour, il n'existe pas de méthode de surveillance en routine de ces NPs et colloïdes dans l'environnement ou dans des matrices complexes telles que les lixiviats de déchets. C'est pourquoi, des protocoles analytiques appropriés à l'étude de la fraction colloïdale en milieu complexe doivent être élaborés afin d'apporter des solutions concrètes aux verrous analytiques qui se présentent lors de l'étude des colloïdes en milieu complexe.

C'est dans ce contexte que ma thèse s'inscrit et elle a pour objectif d'évaluer le potentiel d'émission de colloïdes et de nanoparticules par les lixiviats de déchets (chapitre 3) et leur potentiel de transport en milieu poreux (chapitre 4). A travers cette étude, les interactions qui existent entre les espèces métalliques et les autres constituants de la fraction colloïdale ont tenté d'être éclaircies afin d'être mieux prédictif dans les risques à long terme. Enfin la technique, Nanoparticles Tracking Analysis (NTA) a été développée et comparée à la méthode classique Dynamic Light Scattering (DLS) pour évaluer les distributions en tailles et potentiels zêta des particules en suspensions. Il faut souligner que les échantillons de l'étude ne sont pas des échantillons modèles reconstitués mais des échantillons réels issus de déchets, prélevés par l'INERIS sur le terrain. Cette étude présente donc son intérêt d'une part parce que ces colloïdes sont largement présents dans les milieux réels, d'autre part parce qu'ils sont étudiés avec leurs caractéristiques propres. La complexité des échantillons reflète donc celle trouvée dans l'environnement et nous avons tenté de donner des résultats transposables à la réalité. Le chapitre 1 de la thèse reprend l'état de l'art sur les colloïdes, NPs et nanomatériaux, le chapitre 2 décrit les méthodes expérimentales utilisées pour l'étude, le chapitre 3 décrit les résultats obtenus sur l'émision et l'évolution temporelle de la fraction colloïdale issue des déchets, le chapitre 4 traite du transport en colonne des lixiviats déchantillons de déchets, avec un focus particulier porté sur la fraction colloïdale.

Chapitre 1 : Les colloïdes, les nanoparticules et les nanomatériaux dans l'environnement, un état de l'art.

Les colloïdes, les nanoparticules et les nanomatériaux sont trois entités différentes. Il convient donc de les différencier et de comprendre en quoi ils différent. Ainsi, ce chapitre introductif va dresser un état de l'art de ces trois entités présentes dans l'environnement et va exposer les raisons pour lesquelles on s'intéresse à eux.

I. Généralités sur les colloïdes, nanoparticules et nanomatériaux.

I.1. Caractéristiques d'un colloïde ?

Les colloïdes sont définis la plupart du temps par leur taille et très rarement par leurs propriétés chimiques. L'International Union for Pure and Applied Chemistry (IUPAC) définit, en 1997, un colloïde comme étant une particule, molécule ou édifice polymoléculaires ayant dans au moins une direction, une dimension comprise entre 1 nm et 1 µm. La limite inférieure est définie autour de 1 nm sans ambiguïté (Lead et al., 1997). En revanche, la limite supérieure peut varier selon les auteurs de 0.2 à 0.5 µm en atteignant parfois même 1 µm (Buffle et Leppard, 1995 ; Lead et al., 1997). Cette limite supérieure est définie dès lors que les forces gravitationnelles l'emportent sur les forces dues au mouvement brownien (Wilkinson et Lead, 2007). Ce sont donc des particules très petites, qui ne sédimentent pas et restent en suspension dans un liquide. Ils constituent une troisième classe granulométrique, se situant entre la phase dissoute et la phase particulaire. En sciences environnementales, la définition a été étendue aux particules dont l'une des dimensions peut atteindre 2 à 10 µm à cause de leur grande variété et de leur forme très peu sphérique (Kanti Sen et Khilar, 2006 ; McCarthy et Zachara, 1989a).

Les colloïdes possèdent généralement une grande surface spécifique de l'ordre de 1000 $m^2.g^{-1}$ pour les plus petites particules (Sposito, 1990). Les colloïdes ne sédimentent pas par eux-mêmes (leur vitesse de sédimentation est inférieure à 10^{-2} $cm.s^{-1}$ mais peuvent s'agréger et dans ce cas, sédimenter. En pratique, la prise en compte du transport colloïdal revient à considérer une nouvelle phase : la matrice solide, la phase gazeuse, la phase liquide et la phase colloïdale (Choi et Yavuz Corapcioglu, 1997 ; Corapcioglu et Jiang, 1993).

I.2. L'origine des colloïdes naturels et manufacturés.

Les colloïdes naturels sont rencontrés dans de nombreux compartiments de l'environnement en forte concentration (jusqu'à 100 $mg.L^{-1}$) : eaux douces de surface, eaux souterraines, mers et océans, eaux interstitielles des sédiments, sols… Compte tenu de leur diversité, de leur origine et de leur nature bio-physico-chimique, Lead et Wilkinson se proposent de classer les colloïdes rencontrés dans les eaux naturelles en deux groupes principaux distincts : les colloïdes organiques et les colloïdes inorganiques. Les colloïdes inorganiques sont constitués essentiellement d'argiles de type aluminosilicates, d'oxyhydroxy)des métalliques et de carbonates métalliques, oxydes d'aluminium et de manganèse ainsi que des sulfures de fer. Les colloïdes organiques, quant à eux, comprennent les carbohydrates, les protéines, les lipides, les agrégats humiques, les acides fulviques et humiques. Ils présentent donc une très grande variabilité des propriétés physico-chimiques (figure 1).

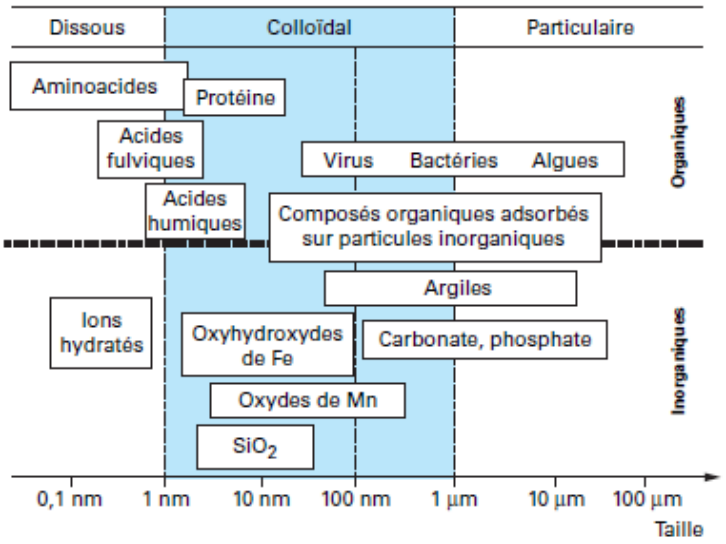


Figure 1: Classification des colloïdes selon leur taille et leur nature (Wilkinson et Lead, 2007).

Les colloïdes du sol peuvent être apportés à la surface par les eaux de ruissellement ou par le sol lui-même. Dans ce contexte, la première source importante est la mobilisation de fragments de minéraux et de roche indigène due à un changement dans la chimie de la solution. En effet, la libération et la dispersion de colloïdes dans la plupart des sols est favorisée par un pH élevé et par une force ionique faible (Pan et Xing, 2012).Une deuxième source peut être la présence de composants macromoléculaires de la matière organique du

sol. La précipitation de minéraux peut également être une source de colloïdes dans les sols. Ils peuvent également avoir des origines anthropiques comme certains nanomatériaux et les déchets industriels. En effet, les déchets sont des sources potentielles d'émissions de colloïdes mais leur devenir et leur transport dans l'environnement restent pour le moment mal connus. Différents procédés d'émission (volatilisation, aérosols, combustion…) dans l'eau, les sols et l'atmosphère sont décrits mais uniquement partiellement. Les déchets comme étant des sources d'émission de colloïdes est un problème nouveau datant des années 2010. Cependant, très peu d'études jusqu'à présent s'attardent sur l'émission et l'évolution de colloïdes présents dans les déchets (Hennebert et al., 2013).

Les nanoparticules manufacturées, à l'inverse des nanoparticules naturelles, sont des nanoparticules produites intentionnellement et utilisées dans de nombreux domaines scientifiques et technologiques telles que les nanosciences et nanotechnologies qui sont devenues une priorité R&D en Europe et Amérique du Nord. Depuis les années 90s, il existe un accroissement rapide des nanotechnologies, qui trouvent leurs applications dans de nombreux domaines de l'industrie et de la vie de tous les jours et médecine. La production mondiale de 2011 des nanomatériaux était estimée à plus de 270 000 tonnes.

I.3. Nanoparticules manufacturées et nanomatériaux

D'après le rapport écrit par Eric Gaffet en 2011, la définition de nanoparticules a été donné par l'ISO (International Standard Organisation) en septembre 2008, à savoir :
« 1) la définition nanométrique considère le domaine de dimension compris entre 1 et 100 nm.
2) les nano-objets sont des matériaux présentant une, deux ou trois dimensions externes dans le domaine nanométrique. » (Gaffet E., 2011)

Un nanomatériau, quant à lui, est composé pour tout ou une partie de nano-objets (nanoparticules par exemple), leur conférant des propriétés améliorées ou spécifiques de l'échelle nanométrique. La figure 2 propose de montrer les différentes catégories de nanomatériaux.

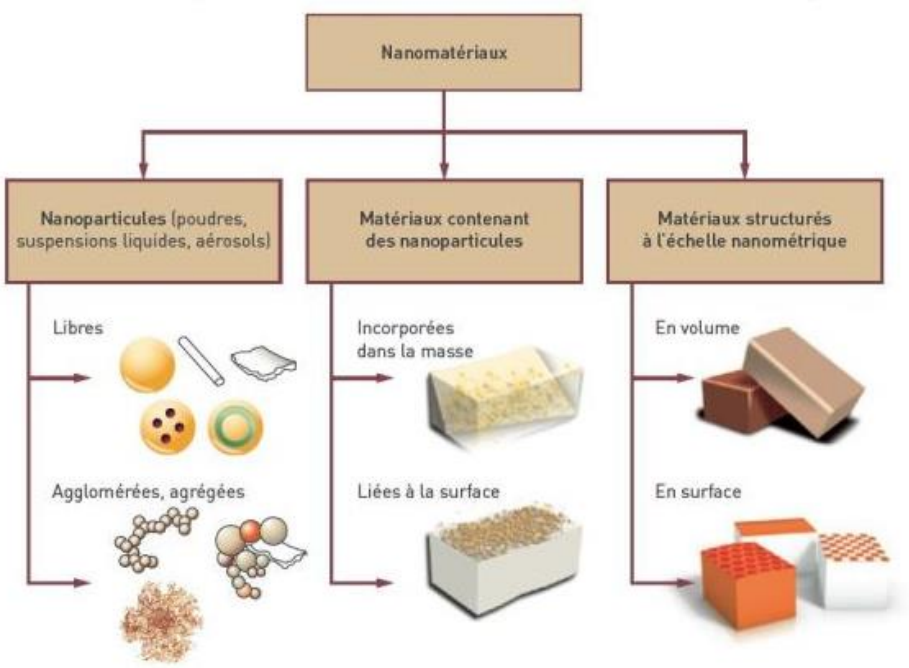


Figure 2 : Les différentes catégories de nanomatériaux (schéma adapté par l'IRSN en 2012).

A l'échelle européenne, il faut attendre 2010 pour que la commission européenne lance une consultation sur la définition des nanomatériaux. Un nanomatériau remplit au moins l'un des critères suivants :

- Il est composé de particules avec au moins une dimension dans la gamme 1-100 nanomètres, pour au moins 1% d'entre elles.
- Il a des structurations internes ou de surface avec au moins une dimension dans la gamme 1-100 nanomètres
- Il a une surface spécifique de plus de $60 m^2.cm^{-3}$ en excluant les matériaux formés de particules de tailles inférieures au nanomètre.

Une science appelée nanotechnologie conçoit ces nanomatériaux. Cette science est interdisciplinaire puisqu'elle fait appel à la recherche, au développement et aux activités industrielles. Elle représente un chiffre d'affaire annuel mondial de l'ordre du milliard de dollars américains (Aitken, 2006). Sur la période 2006-2009, 212 nouveaux produits basés sur la nanotechnologie ont vu le jour soit une production de 1025 objets par 485 compagnies dans 24 pays différents dans le monde (Peralta-Videa et al., 2011). La production des nanoparticules manufacturées est réalisée selon deux procédés de fabrication différents : « top down » et « bottom up » schématisée par la figure 3 suivante. La fabrication selon le procédé « top down » est réalisée grâce à des techniques qui permettent de couper un

matériau en pièces plus petites pour ensuite arriver à l'échelle nanométrique et créer des NPs. La fabrication selon le procédé « bottom up » quant à elle s'appuie sur des techniques permettant d'augmenter la taille d'unités très petites telles que des molécules individuelles ou des atomes seuls jusqu'à obtenir la taille souhaitée des nanoparticules (Bhatt et Tripathi, 2011).

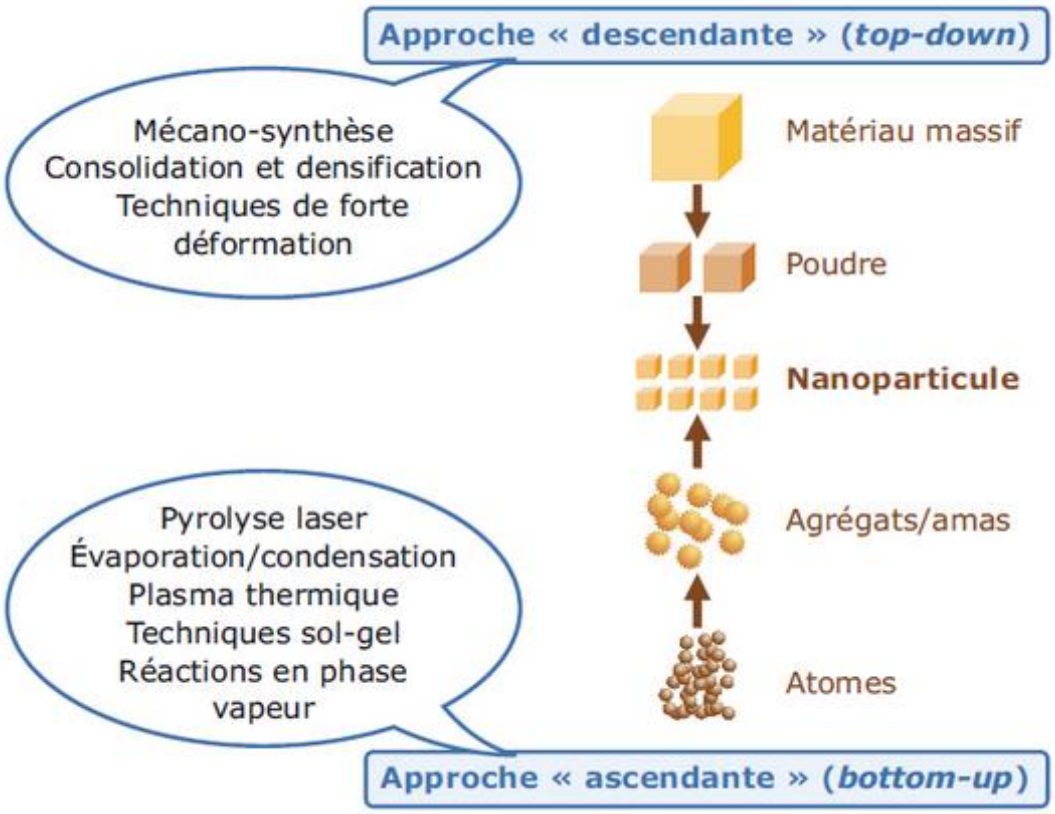


Figure 3:Procédés de fabrication des nanomatériaux (d'après le site internet de l'IRSN)

Au fur et à mesure de son développement, les nanomatériaux trouvent leur place dans différents domaines, notamment dans la médecine, l'électronique, les cosmétiques et les produits d'hygiène, les textiles, les technologies de l'information, l'alimentation, le BTP, le sport et loisirs, le secteur de la sécurité et de la défense et la protection de l'environnement. En somme, ils sont présents dans de nombreux secteurs (tableau 1). Aussi, un risque potentiel est associé à ces nanomatériaux manufacturés puisque certaines nanoparticules manufacturées qui en sont issues peuvent devenir des contaminants affectant la santé de l'homme et l'environnement (Gottschalk et Nowack, 2011). Cependant, la législation actuelle ne prend pas en compte les risques potentiels sur la santé et l'environnement liés à ces nouveaux matériaux. Il convient donc de trouver une méthodologie adéquate pour évaluer au mieux ces risques. Pour ce faire, il faut pouvoir caractériser ces nanomatériaux de

par leurs propriétés physiques et leur propriétés chimiques mais également connaître leur devenir comportement et biodisponibilité dans l'environnement. Il est supposé que la plupart des nanomatériaux manufacturés sont émis dans l'environnement pendant leur utilisation. Cette émission est dite non intentionnelle. Cependant, ils peuvent également être émis tout au long de leur cycle de vie et par diverses voies.

Santé et Beauté	**Electronique et informatique**	**Maison et jardin**	**Aliments et boisson**	**Autres**
Pansements Tests de grossesse Dentifrice Cosmétiques Crème solaire	Matériel informatique Ecran d'ordinateur Jeux	Peintures Oreiller anti bactérien Coussins autonettoyants	Réfrigérateur anti bactérien Revêtement antiadhérence pour poêle Huile de canola	Revêtements Lubrifiants Skis Raquettes de tennis Club de golf Filtre à air

Tableau 1: Inventaire des domaines dans lesquels les nanomatériaux sont présents.

Les colloïdes et les nanoparticules manufacturées peuvent être de nature complexes et différents paramètres doivent être mesurées afin de les caractériser : leur concentration, leurs propriétés morphologiques, chimiques et physico-chimiques (Hassellöv et al., 2008 ; Meißner, Potthoff, et Richter, 2009). Pour cela différentes techniques analytiques existent, néanmoins la plupart de ces techniques ont été utilisées sur des échantillons modèles simplifiés et non sur des échantillons environnementaux complexes tels que ceux étudiés lors de la thèse. Aussi, il a fallu, dans le cadre de cette thèse, apporter des réponses concrètes au niveau d'un développement analytique adapté à l'étude de la fraction colloïdale issue de déchets industriels.

Une étude récente menée par l'institut national pour la santé publique et l'environnement des Pays-Bas dans le domaine de l'agro-alimentaire souligne bien une utilisation importante de nanoparticules type silice SiO_2 comme additifs dans les produits alimentaires mais également des nanoparticules manufacturées de dioxyde de titane.

La Direction générale de la compétitivité, de l'industrie et des services (DGCIS) a mené une étude sur « les réalités industrielles dans le domaine des nanomatériaux en France » en 2012. 40 à 50 producteurs de nanomatériaux ont été identifiés dont 80 % de PME. La production annuelle est de l'ordre de 135 000 tonnes dont 90 % contenait des nanoparticules de type TiO_2, SiO_2, CeO_2. Plusieurs dizaines de tonnes de nanofibres et de nanotubes sont produites par an. De plus, ce rapport a permis de connaître la répartition des domaines industriels utilisant les nanomatériaux (figure 4).

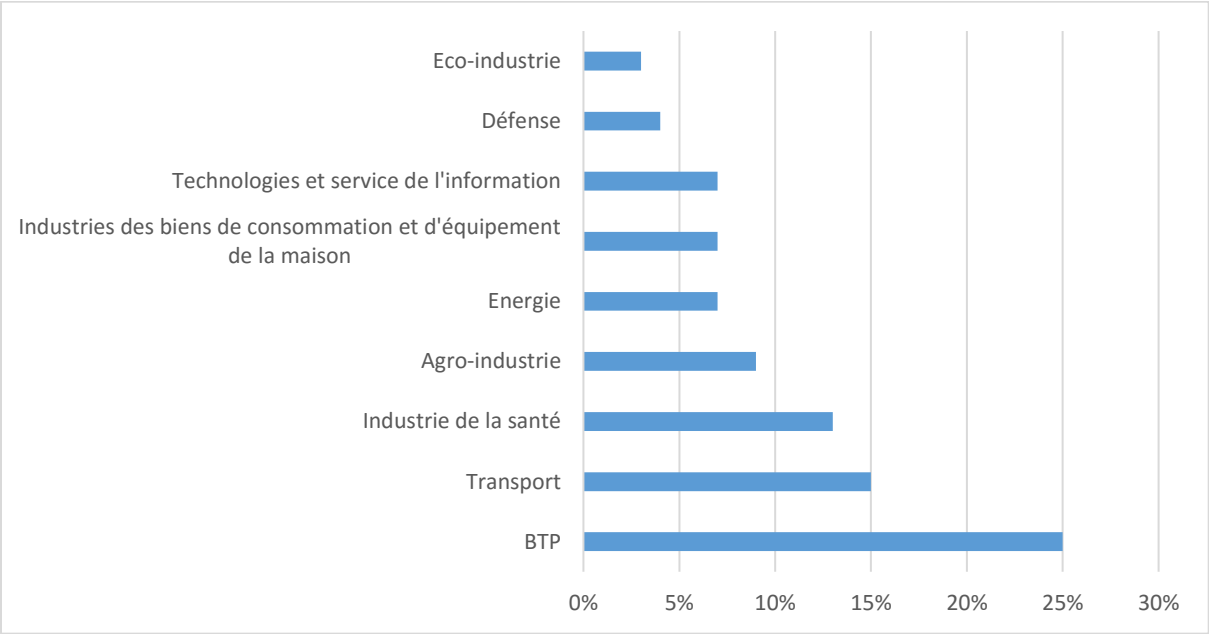


Figure 4 : Répartition des domaines industriels utilisant les nanomatériaux (rapport DGCIS)

Depuis le 1er janvier 2013, il est obligatoire de déclarer l'usage des substances à l'état nanoparticulaire ainsi que des quantités annuelles produites, importées et distribués sur le territoire français d'après les articles L.523-1 à L523-8 du code de l'environnement.

Un rapport public a été publié par le ministère du développement durable en 2013 concernant cette déclaration :

- 670 entités françaises ont soumis au moins une déclaration
- Parmi celles ayant soumis une déclaration : 22 % sont des importateurs, 6 % des producteurs, 68 % des distributeurs et 4 % des acteurs « autres ».
- 280 000 tonnes de substances à l'état nanoparticulaire ont été produites et 220 000 tonnes importées en France en 2012 soit un total de 500 000 tonnes de ces substances mises sur le marché en 2012 en France.

Plusieurs études ont été menées par la DGCIS sur les nanotechnologies présentes en Allemagne. En 2011, l'Allemagne est leader européen dans le domaine des nanotechnologies et au 3^{e} rang mondial derrière les USA et le Japon d'après la compagnie Lux Research. 740 entreprises sont dans ce domaine en 2008 et près de 1000 en 2011. La moitié de ces entreprises se retrouvent dans le secteur industriel et plus de 38 % dans le secteur des services. Il se trouve que pour 30 % de ces entreprises, les nanotechnologies représentent plus de 60 % de leur chiffre d'affaire et pour 20 % entre 30 et 60 % de leur chiffre. Ces entreprises emploient environ 60 000 salariés pour un chiffre annuel de plus de 30 milliards d'euros.

Les citoyens et les gouvernements à travers le monde sont préoccupés par les effets encore mal ou non connus des nouvelles propriétés de ces nanomatériaux. Industriels, syndicats, associations estiment qu'il est nécessaire d'avoir une législation concernant les nanomatériaux manufacturés. Cependant, à ce jour, peu de textes réglementaires à l'échelle française et européenne prennent en compte la spécificité de ces objets. Pour répondre à ces préoccupations, une augmentation des sujets de recherche en santé et sécurité a été remarquée afin d'évaluer le risque potentiel de ces nanomatériaux à nuire à l'environnement et à la santé humaine.

II. Emission et devenir des colloïdes et des nanoparticules dans l'environnement

L'émission des nanoparticules dans l'environnement se fait par deux voies essentiellement :

- Un relargage involontaire : les effluents industriels, lors de la baignade de personnes ayant mises de la crème solaire, lors de lavages textiles, lors du ruissellement des eaux de pluie pour les ciments et peintures extérieures, lorsque les peintures appliquées aux bateaux se corrodent, par le dépôt atmosphérique, par un déversement accidentel.

- Un relargage volontaire : les activités liées à l'agriculture et à la remédiation des écosystèmes pollués.

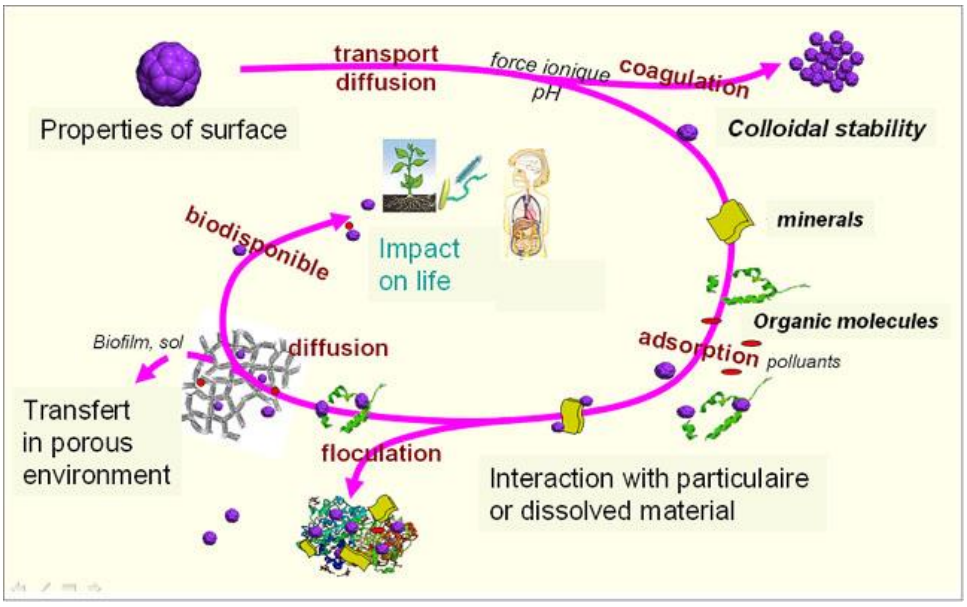


Figure 5: Les processus et interactions des NPs lors de leur transport d'après (Bottero et al., 2015)

Le relargage des nanomatériaux intervient aussi bien lors de l'utilisation directe des produits que sous l'effet d'usure, d'abrasion ou de dégradation de ces derniers.

En fin de vie des produits, le relargage existe. Des études ont démontré la présence de nanoparticules d'oxyde de cérium intactes dans des résidus de la combustion des déchets de telle sorte qu'elles peuvent se retrouver dans les centres d'enfouissement ou dans les matières premières (Walser et al. 2012). Une étude plus récente a démontré que la nanostructure des déchets peut se transférer dans les émissions brutes en sortie de four (INERIS, 2015).

Néanmoins, peu de travaux sont menés et publiés sur le relargage et le devenir des nanomatériaux dans l'environnement. La majorité des travaux réalisés jusqu'à présent sont souvent dans des conditions éloignées de la réalité. Or la notion de transport des NPs dans l'environnement doit être comprise pour améliorer les modèles prédictifs. Le transport des NPs est difficile à prédire tant que les processus et interactions qu'elles subissent ne seront pas élucidés.

II.1. Emission et devenir des NPs dans le sol.

La taille des nanoparticules leur donne la possibilité de migrer dans le sol sur des distances plus importantes que les particules de plus grande taille, avant d'être piégées dans la

matrice du sol. Ainsi, le devenir des nanoparticules manufacturées est variable et est lié à leurs caractéristiques physico-chimiques. En effet, en fonction de leur taille, elles peuvent être plus ou moins fortement adsorbées sur les particules du sol. (Lecoanet, Bottero, et Wiesner, 2004 ; Lecoanet et Wiesner, 2004 ; Zhang et al., 2015). Par exemple, les nanoparticules de fullerène ont tendance à rester en surface du sol ou à s'agglomérer. L'évaluation de la mobilité de ces nanoparticules de fullerène à travers des matrices poreuses comme les aquifères d'eaux souterraines ou les traitements d'eau montre un grand potentiel de migration dans un aquifère non fracturé (Lecoanet, Bottero, et Wiesner, 2004). De plus, la rétention des nanoparticules peut être due aux différences entre les types de sol et d'environnement. Par exemple, la mobilité des colloïdes minéraux dans un sol sédimentaire est fortement affectée par les charges des particules du sol (Wiesner et al., 2006). L'étude de la transformation des nanoparticules manufacturées dans des conditions environnementales naturelles (par exemple champs) reste cependant encore difficile à mettre en œuvre du fait de la présence des nanoparticules naturelles de structure et d'ordre de grandeurs semblables.

Les nanoparticules et nanomatériaux subissent de nombreuses transformations lorsqu'elles rentrent en contact avec les composants et organismes du sol, affectant ainsi leur devenir, leur mobilité et leur toxicité dans les sols. Quelques grands types de transformations chimiques, physiques, biologiques, existent dans l'environnement telles que les interactions avec des macromolécules engendrant des modifications d'agrégation, la dissolution de certains nanomatériaux ou encore le vieillissement des enrobages associés aux nanomatériaux (Simonin M, 2015).

Il existe deux types de modification d'agrégation :

- **Homoagrégation** (agrégation entre nanomatériaux) par divers facteurs environnementaux tels que le pH et la force ionique. Pour avoir une forte homoagrégation, il faut que le pH soit proche du point isoélectrique et que la force ionique soit élevée jusqu'à la concentration critique de coagulation (CCC). Dans ce cas, l'agrégation n'augmente plus à cause de la diffusion. Les forces ioniques des sols sont souvent inférieures aux CCC mesurées, permettant ainsi de prédire un faible

taux d'homoagrégation dans les sols des nanomatériaux sauf aux pH proches du point isoélectrique.

- **Hétéroagrégation** (agrégation des nanomatériaux avec des colloides naturels présents dans les sols). Ce processus est le plus couramment rencontré dans les sols, cependant c'est un phénomène difficile à étudier expérimentalement car il y a présence d'une grande variété de colloïdes et de nanoparticules dans les sols (argiles, limon, matière organique…) pouvant interagir avec les nanomatériaux. Les interactions entre les nanoparticules et l'argile en milieu aquatique semblent être dépendantes du pH et de la force ionique et le phosphate dissous va venir s'adsorber à la surface des nanoparticules d'oxyde de cérium (Cornelis et al., 2011).

L'agrégation n'est pas la seule transformation subie par les nanomatériaux, une dissolution est également possible. En effet, ceux constitués de métaux tels que Ag ou Zn sont les plus susceptibles de se solubiliser dans l'environnement en formant des oxydes métalliques partiellement solubles et en ayant une forte affinité avec les ligands inorganiques et organiques sulfurés (Lowry et al., 2012). Néanmoins, très peu de données sont présentes dans la littérature de nos jours à cause des limitations analytiques notamment la difficulté à séparer la fraction dissoute de la fraction nanoparticulaire dans les sols. Une étude réalisée par Vittori Antisari et al. a montré une dissolution faible des nanoparticules CeO_2, Fe_3O_4 et SnO_2 dans un sol (Vittori Antisari et al., 2013). Cornelis et al ont montré que dans 16 sols différents il n'y a eu aucune dissolution des nanoparticules de cérium (Cornelis et al., 2011). Cependant, d'après différentes études il existe une solubilisation importante des nanoparticules d'argent et de zinc (Kool, Ortiz, et van Gestel, 2011 ; Rousk et al., 2012), limitée par la présence d'enrobage (Coutris, Joner, et Oughton, 2012). Il apparaît donc que la dissolution de nanoparticules semble être un processus s'effectuant sur du long terme. L'étude du vieillissement de ces nanoparticules semble être nécessaire pour étudier et évaluer leur toxicité (Coutris, Joner, et Oughton, 2012 ; Simonin M. 2015 ; Whitley et al., 2013).

Dans les sols, les nanomatériaux subissent des transformations suite aux activités biologiques associées à des réactions d'oxydo-réduction. La bio transformation la plus fréquente semble être l'adsorption de bio-macromolécules tels que des protéines ou des polysaccharides à la surface de ces nanomatériaux (Lowry et al., 2012). Il est très difficile de

prévoir les transformations subies par les nanomatériaux dans les sols. De plus, ce qui est vrai pour un type de sol peut devenir différent pour un autre type de sol puisque ces transformations dépendent des caractéristiques propres des argiles, de la matière organique des conditions de pH et de la force ionique qui varient d'un sol à un autre.

Toutes ces études semblent suggérer que les nanomatériaux présentent une très faible mobilité dans les sols et donc que le risque de transport de ces contaminants vers les eaux souterraines ou vers des sites proches semble être faible. Néanmoins, la littérature reste pauvre sur ces conclusions (12 publications pour l'étude de 6 nanoparticules différentes) et soulève d'autres questions. Les paramètres clés du sol influençant le transport des nanomatériaux ne sont pas clairement identifiés alors qu'ils sont primordiaux pour une meilleure évaluation des risques.

II.2. Devenir et devenir des nanoparticules dans le milieu aquatique.

La quantité de nanoparticules relarguées dans l'eau reste de nos jours encore inconnue malgré diverses modélisations puisque les modèles peinent à prendre en compte les diverses interactions qui régissent la mobilité des NPs une fois libérées Ainsi, en 2013, des recherches ont estimé qu'entre 0.4 et 7 % des 300 000 tonnes de nanomatériaux produits dans le monde en 2010 ont été relarguées dans l'eau. Néanmoins, ces estimations sous-évaluent la réalité puisque pas moins de 500 000 tonnes de substances à l'état nanoparticulaire ont été recensées sur le territoire français grâce à la déclaration obligatoire d'après le décret 2012-232 publié au Journal Officiel.

Le devenir des nanoparticules dans les milieux aquatiques dépend de nombreux facteurs tels que leur solubilité, leur capacité de dispersion, des interactions entre nanoparticules, des réactions chimiques naturelles ou anthropiques qui les affectent et des processus biologiques et abiotiques ayant pour résultat leur élimination de l'eau ou leur dégradation partielle. Ces processus de dégradation pouvant se produire sont notamment les réactions d'hydrolyse et de photocatalyse dans les eaux de surface. Ainsi, ces réactions peuvent changer les propriétés physiques et chimiques des nanoparticules et de fait leur comportement dans un environnement aquatique (AFFSA, 2008 ; EPA, 2007).

Il semble donc que les nanoparticules, nanomatériaux et colloïdes soient émis dans l'environnement par de nombreuses voies différentes.

II.3. Emission des colloïdes issus de déchets.

La question de l'émission des colloïdes ou nanoparticules issus de déchets est une question récente et seulement quelques études scientifiques portent sur ce sujet.

Jensen et al, en 1998 s'attachent à la spéciation des métaux lourds présents dans des lixiviats de décharges. Certains métaux lourds comme le cadmium, le nickel, le zinc, le cuivre et le plomb se trouveraient dans la fraction colloïdale qui est elle-même associée à des fractions non colloïdales de nature organique (matière organique type humique ou fulvique) sauf pour le zinc. De ce fait, le comportement de ces métaux associés à des petites molécules organiques ou à une fraction colloïdale sera différent de ceux présents sous forme dissoute (Jensen Dorthe L., Ledin Anna., et Christensen Thomas H., [s.d.]).

Öman et al, en 2007 se sont intéressés à caractériser les lixiviats de décharges en Suisse. Il s'avère que plus de 90 composés organiques tels que PCB, HAP, pesticides… et plus de 50 composés inorganiques tels que des métaux lourds ont été détectés, pour la plupart en faible concentration. Néanmoins, étant donné leur toxicité, ces éléments constituent un problème pour l'environnement et la santé humaine (Öman et Junestedt, 2008).

Une troisième étude réalisée par Hennebert et al en 2013 montre la présence de nanoparticules ou de colloïdes dans 25 lixiviats de déchets différents. Certains éléments tels que le manganèse, l'arsenic, le cobalt, le plomb le sélénium et le zinc sont toujours présents sous forme colloïdale tandis que d'autres espèces chimiques comme le carbone organique total, le fer, le phosphore, le baryum, le chrome, le cuivre et le nickel sont en partie sous forme colloïdale pour plus de la moitié des échantillons étudiés. Aussi, il semble que ces lixiviats de déchets sont des sources significatives de contaminants dans la fraction colloïdale (Hennebert et al., 2013).

A travers ces études, on s'aperçoit que la fraction colloïdale (colloïdes porteurs) issus de déchets joue un rôle important sur le comportement et le devenir de contaminants dans l'environnement mais sans en comprendre totalement les modes d'interaction. Il est donc important de compléter ces travaux de recherche notamment à travers l'étude présentée

dans le cadre de cette thèse où on s'intéressera plus particulièrement à ces colloïdes porteurs à travers l'identification des phases porteuses.

III. Transport des colloïdes en milieu poreux.

Les premières recherches concernant le transport dans l'environnement datent des années 1970 et elles ont évolué au cours des dernières décennies (DeNovio, Saiers, et Ryan, 2004 ; Grolimund et al., 1996 ; Herzig, Leclerc, et Goff, 1970 ; Kretzschmar et al., 1999 ; McCarthy et Zachara, 1989b ; Ryan et Elimelech, 1996).

Le transfert des colloïdes dans un milieu dépend de leurs interactions mutuelles, de leurs interactions avec l'eau et la matrice constituants le milieu où ils évoluent et également leurs interactions avec les espèces en solution (Durin, 2006). La figure 7 montre que le sol et la solution du sol constituent quatre phases :

- La phase liquide
- La matrice poreuse
- Les particules colloïdales mobiles en phase aqueuse
- Les particules colloïdales immobiles.

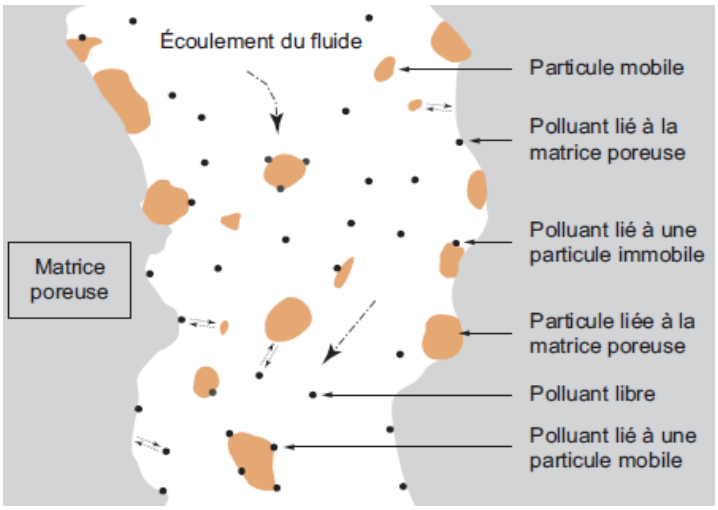


Figure 6: Transport colloïdal (Durin, 2006)

Dans le cas présent, on considère que tout le volume poreux est occupé par de l'eau éliminant ainsi la phase gazeuse. La mobilisation des colloïdes tend à augmenter avec le degré de saturation du matériau. Néanmoins, les mécanismes mis en jeu dans la zone insaturée sont également à prendre en compte.

Un milieu poreux est un milieu constitué de grains solides et d'espaces vides appelés pores, pouvant être interconnectés ou non. Trois caractéristiques majeures définissent un milieu poreux : la texture, la structure et la porosité. La texture d'un milieu poreux est une notion quantitative permettant de distinguer les milieux grâce à la répartition des grains solides en fonction de la géométrie qui est indépendante de la nature et de la composition des minéraux. La structure d'un milieu, quant à elle, est déterminée à l'aide de l'arrangement spatial des différents constituants de la phase solide et les liaisons entre ces derniers. La structure du sol va permettre de définir l'organisation des pores. De plus, la porosité du milieu peut être définie par la taille de ses pores (Klute, 1986). On va pouvoir distinguer : les micropores dont le diamètre est inférieur à deux nanomètres ; les mésopores dont le diamètre est compris entre deux et cinquante nanomètres et les macropores dont le diamètre est supérieur à cinquante nanomètres.

III.1. Forces jouant un rôle sur le transport des nanoparticules

Des forces interviennent dans le transport des particules colloïdales : le mouvement brownien des colloïdes, la force hydrodynamique, la force de gravité en fonction de la taille et de la densité des particules et la force d'Archimède (Israelachvili, Jacob, 1985).

III .1.1. Le mouvement brownien

Il est défini comme étant un mouvement irrégulier, perpétuel et aléatoire des particules en suspension dans les trois directions de l'espace. Il est le résultat de l'action combinée de l'énergie thermique des particules de la solution et des fluctuations de la force moyenne exercée sur ces particules par les molécules du fluide environnant. La diffusion brownienne (D_{bw}) résulte de ce mouvement (Lamy, 2008). Elle est la manifestation macroscopique du mouvement thermique et se traduit par l'homogénéisation de la concentration des particules :

$$D_{bw} = \frac{kT}{3\,\pi\,\mu\,d}$$

Avec k la constante de Boltzmann ($1{,}38.10^{-23}$ JK^{-1}), T la température absolue (K), μ la viscosité dynamique du fluide ($N.m^{-2}.s$), d le diamètre de la particule (m).

La diffusion brownienne dépend de la température, de la viscosité dynamique du fluide et de la taille de colloïdes, mais elle est indépendante de la densité des particules.

III.1.1. Force hydrodynamique sur une sphère en mouvement

Cette force dépend de la distance de séparation entre la particule et l'obstacle qui influe sur la particule. D'après Hubbe, cette force peut se décomposer en deux composantes : la force tangentielle F_D et la force orthogonale F_I :

$F_D = 32{,}06 a_p^2 \boldsymbol{\tau}_0$ et $F_I = 81{,}2 \mu^{-1/2} a_p^3 \boldsymbol{\tau}_0^{3/2}$ où $\boldsymbol{\tau}_0$ est la contrainte à la paroi (Pa).

$\boldsymbol{\tau}_0 = \mu\gamma$ pour un fluide newtonien où γ est le gradient de vitesse donné pour un milieu poreux par $\gamma = \frac{4v}{r}$

III.2. Interactions jouant un rôle sur le transport de nanoparticules à travers un milieu poreux

Nous allons définir ici plus en détail les interactions entre colloïdes ou entre colloïde et la surface du milieu poreux qui interviennent dans le transport de ces colloïdes au sein d'un milieu poreux. On en distingue trois principales : les interactions de Van der Waals, les interactions électrostatiques et les interactions stériques à longue distance.

III.2.1. Les interactions de type Van der Waals

Elles ont pour origine les interactions aux échelles atomique et moléculaire dues à la polarité induite ou permanente des molécules.

La polarité s'explique par la création dans les atomes d'un dipôle par les positions des électrons autour du noyau et par le champ électrique éventuel des molécules voisines. On peut distinguer différentes interactions de van der Waals en fonction de la nature de ces dipôles (induits ou permanents). Les forces de Van der Waals entre deux surfaces

sont toujours attractives et s'exercent sur des distances entre 0.2 et 10 nm. Selon Israelachvili, le potentiel résultant de la force de Van der Waals entre une sphère de diamètre d_p et une surface plane distante de h s'écrit sous la forme suivante :

$\Phi_{wdv} = - Ad_p/12h$

Où A est la constante de Hamaker exprimée en $kg.m^2.s^{-2}$ (J) dépendante du système.

Lorsque la distance entre deux molécules est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde du champ électrique responsable de ces interactions, il y a création d'une différence de phase entre les mouvements de vibrations des deux molécules.

L'équation de Gregory est utilisée par certains auteurs puisqu'elle prend en compte cet effet de différence de phase ou de retard dans l'expression du potentiel résultant de la force de Van der Waals.

$\Phi_{wdv} = - Ad_p/12h\ (1+14h/\lambda_d)^{-1}$

Où λ_d exprimée en nm est la longueur d'onde caractéristique du diélectrique.

III.2.2. Les interactions électrostatiques.

La majorité des colloïdes naturels et des minéraux des sols présente des surfaces chargées (positivement ou négativement). Dans les eaux souterraines, ces différentes charges perturbent l'électroneutralité au voisinage des surfaces. La distribution du potentiel électrique autour d'une particule est décrite par le modèle de Gouy et Chapman. Les contre-ions faisant partie de la première couche d'ions sont fixés sur la surface de la particule. Une deuxième couche appelée couche diffuse, quant à elle, contient des ions mobiles. Le potentiel électrique va décroître très rapidement avec la distance d'une valeur ψ_0 à la surface jusqu'à une valeur nulle dans la solution. Une couche de plus présente à la surface de la particule (couche de Stern) être prise en compte par le modèle de Stern. L'épaisseur de la couche diffuse est le résultat de la compétition entre les forces attractives, électrostatiques et la diffusion des espèces.

Ainsi, plus la force ionique est faible dans la solution, plus la diffusion et donc, l'épaisseur de la couche diffuse augmentent (figure 8).

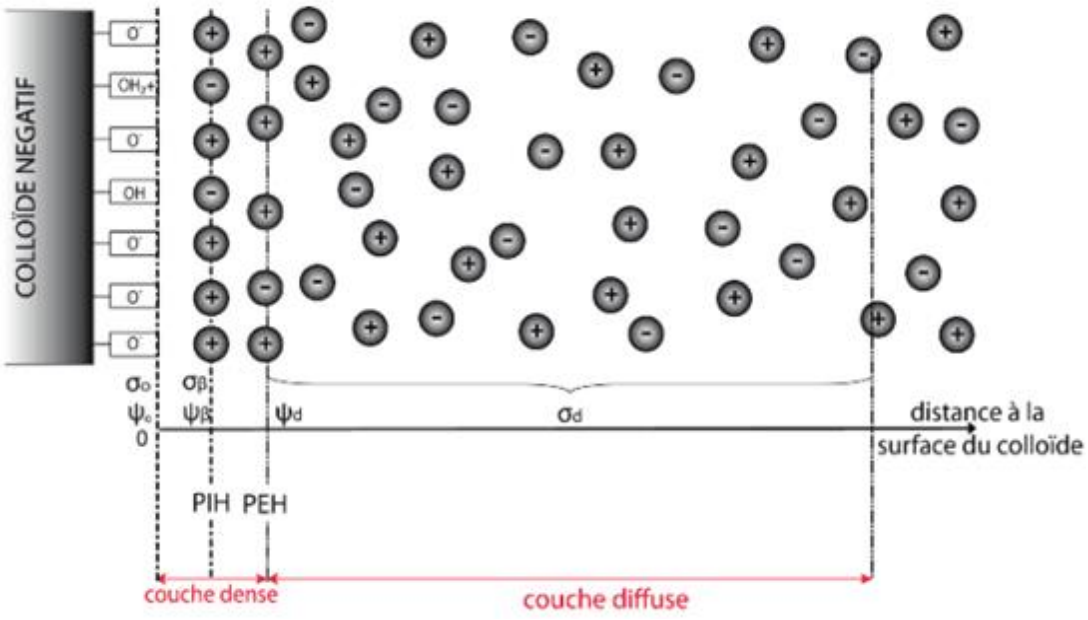


Figure 7: Modèle de Stern de la double couche

Quand la particule se met en mouvement, le déplacement relatif de la surface de la particule par rapport au liquide va créer une zone de cisaillement où la vitesse du fluide est nulle. Cette zone est appelée surface de cisaillement. Le potentiel zêta est défini comme étant le potentiel électrique de cette surface. L'épaisseur de cette double couche χ est définie comme étant la distance à laquelle le rapport des potentiels est égal à e^1, son inverse étant la distance de Debye κ

$K= \chi^{-1}=(1000\ N_A\ Fie^2/\varepsilon_r\varepsilon_0 k_B T)^{1/2}$

Où FI exprimée en $kg.m^{-3}$ est la force ionique de la solution, e est la charge électrique élémentaire de l'électron ($-1.602*10^{-19}$ C), k_B est la constante de Boltzmann ($1.38*10^{-23}$ JK^{-1}), T exprimée en K est la température, ε_0 est la permittivité électrique du vide ($8.85*10^{-1}$ $F.m^{-1}$) et ε_r est la constante diélectrique relative de la solution.

En fonction de la force ionique, l'épaisseur de la double couche peut varier de quelques nanomètres à une centaine de nanomètres. Dans une suspension, les colloïdes sont

impliqués dans des interactions au sein de la double couche. L'énergie d'interaction électrostatique, qu'elle soit répulsive ou attractive, entre une sphère de diamètre d_p et une surface plane est donnée par l'équation suivante :

$$\Phi_{edl}=\varepsilon_0\varepsilon_r\pi\, d_p/2(2\psi_c\psi_p \ln(\frac{1+\exp(-\kappa h)}{1-\exp(-\kappa h)})+(\psi_c^2 + \psi_p^2)\ln(1-\exp(-2\kappa h))$$

Où ψ_p exprimé en volt est le potentiel de surface de la particule et ψ_c exprimé en volt est le potentiel de surface du collecteur. Cette expression est valable uniquement pour ψ_c et $\psi_p < 60$ mV.

En pratique, les potentiels de surface sont approchés par les potentiels zêtas des particules. Les interactions de Van der Waals, les interactions électrostatiques dépendent de la taille des colloïdes, des potentiels zêtas, de la force ionique et de la valence des ions présents dans la solution. Grâce à ces différents paramètres, une barrière de potentiel peut être ou non observée signifiant un potentiel répulsif. Dès lors que la taille des colloïdes diminue ou que la force ionique du milieu augmente avec tout autre paramètre constant, on observe une diminution de la hauteur de la barrière d'énergie.

L'apparition d'un deuxième minimum d'énergie peut être interprétée comme une possibilité pour un colloïde d'adhérer à la surface à une certaine distance de celle-ci.

Pour connaitre la stabilité d'une suspension colloïdale ou la possibilité pour un colloïde d'adhérer à la surface d'un collecteur, la théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) est couramment utilisée. Néanmoins, cette théorie ne tient pas compte de certaines interactions telles que les interactions stériques ou dues au caractère hydrophobe ou hydrophile de la surface considérée. Aussi, une théorie XDLVO existe prenant en compte les interactions du type Lewis Acide Base responsables de toutes les interactions non électrostatiques, non covalentes et polaires dans l'eau. Ces interactions interviennent en milieu aqueux, à faible distance et ont une décroissance exponentielle avec h (Jacobs et al., 2007 ; Meinders, van der Mei, et Busscher, 1995).

III.3.Mécanismes de transport des colloïdes en milieu poreux.

Les mécanismes du transport de colloïdes dans un milieu poreux sont l'advection et la dispersion hydrodynamique composée elle-même de la dispersion cinématique et de la diffusion moléculaire (Yeh et Tripathi, 1989 ; Yixuan Han, 2010)

III.3.1. Le phénomène d'advection

Le phénomène d'advection permet de décrire le transport de masse par le déplacement d'ensemble du fluide (dans notre étude, de l'eau) dans le milieu considéré (ici un sable). Une loi, la loi de Darcy, régit ce phénomène et peut s'écrire sous la forme suivante pour une étude à une dimension :

$$q = -k\frac{dh}{dx}$$

Où q exprimée en $m.s^{-1}$ est la vitesse de Darcy, k exprimée en $m.s^{-1}$ est la conductivité hydraulique du milieu et dh/dx est le gradient hydraulique.

La vitesse de Darcy peut s'exprimer comme étant une densité de flux volumique faisant intervenir le débit volumique d'eau Q et la surface totale de la section du milieu poreux S. Ainsi, $q = \frac{Q}{S}$. Elle représente donc une vitesse moyenne globale de l'eau dans le milieu poreux. La présence de porosité réduit la surface de la section et, par conséquent, la vitesse de l'eau évoluant dans la porosité est supérieure à la vitesse de Darcy. On la nomme vitesse de pore et s'exprime ainsi $v = \frac{Q}{\theta}$ où Θ est la porosité du milieu.

La figure suivante schématise ces deux notions. Nous pouvons souligner que le chemin parcouru par l'eau dans le milieu poreux est plus long que celui considéré par la loi de Darcy (ligne droite) et la surface réelle considérée pour l'écoulement est plus petite. Ceci explique donc le fait que la vitesse de pore soit plus importante que la vitesse de Darcy à un débit volumique constant. La figure 9 schématise les notions de vitesses de Darcy et de pore.

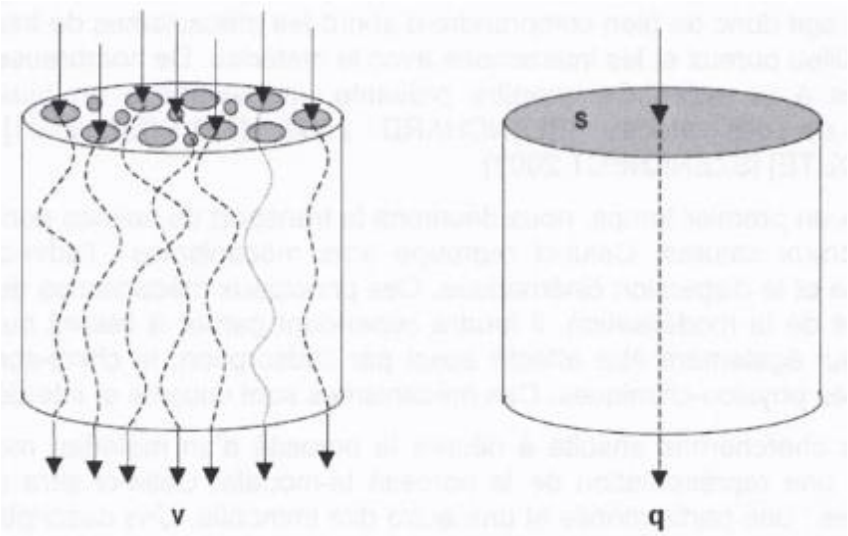


Figure 8: Notions de vitesse de Darcy et vitesse de pore d'après Pallud en 2000.

La conductivité hydraulique k est dépendante de la perméabilité du milieu poreux, propriété intrinsèque qui dépend aussi des propriétés caractéristiques de la solution telles que la masse volumique ρ et la viscosité cinématique γ.

III.3.2. Le phénomène de dispersion hydrodynamique.

Le phénomène de dispersion hydrodynamique est composé de deux entités différentes : la diffusion moléculaire résultante de l'agitation des particules dans le milieu et la dispersion cinématique due à l'hétérogénéité de la distribution des vitesses dans un milieu poreux.

III.3.2.1. La diffusion moléculaire

Le phénomène de diffusion moléculaire tend à homogénéiser le soluté. Cette diffusion s'explique par le mouvement Brownien des particules définir dans le paragraphe III-1.

Cependant, l'influence de la diffusion moléculaire est perceptible uniquement pour des écoulements très lents (vitesses < 10^{-7} $cm.h^{-1}$). A l'inverse, quand la vitesse des écoulements augmente c'est le phénomène de dispersion cinématique qui prédomine.

A l'échelle macroscopique, la diffusion d'ions dans l'eau pure peut se décrire à l'aide des deux lois de Fick :

$J_i=-D_i*\text{grad } C_i$

$\partial C_i/\partial t = D_i * \partial^2 C_i/\partial x^2$

Où C_i est la concentration du soluté i exprimée en $kg.m^{-3}$, D_i est le coefficient de diffusion moléculaire exprimé en $m^2.s$ et J_i est le flux de soluté transporté par unité de surface exprimé en $kg.m^{-2}.s$

La première équation se nomme la première loi de Fick et elle montre que le flux de soluté est inversement proportionnel au gradient de concentration de la substance. La deuxième loi de Fick est une équation de conservation, obtenue pour un déplacement monodimensionnel en considérant le coefficient de diffusion constant.

Dans le cas d'un réseau poreux, le transport des solutés est plus complexe que dans le cas précédent. Les colloïdes ont un chemin à parcourir plus long que celui considéré par la loi de Darcy (cf précédemment), dû à la tortuosité du milieu poreux. Nous avons également souligné que l'eau présente une vitesse supérieure à a vitesse apparente de l'écoulement. Le transport peut également être freiné par les chocs des colloïdes avec les parois des pores. Le flux des solutés traversant le milieu poreux peut ainsi être décrit par l'équation suivante faisant apparaître le coefficient D_{eff} qui est le coefficient de diffusion effectif.

$\partial C_i/\partial t = D_{eff} * \partial^2 C_i/\partial x^2$

III.3.2.2. La dispersion cinématique

Le phénomène de dispersion cinématique est dû à l'hétérogénéité de la distribution des vitesses dans un milieu poreux, elle-même résultante de trois autres phénomènes (Molinari et Rochon, 1976):

- La distribution non uniforme des vitesses dans un pore.

Grâce à l'équation de Navier-Stokes on peut en déduire qu'une particule présente au centre d'un pore aura une vitesse plus rapide qu'une autre particule plus proche des parois. Néanmoins, à cause de leur taille, les nanoparticules ne seront jamais proches des parois et n'auront donc jamais les plus petites vitesses du fluide. Ainsi, on obtient une vitesse

moyenne des colloïdes qui est plus importante que celle du fluide. Cet effet hydrodynamique est appelé exclusion stérique.

- Les vitesses moyennes de propagation différentes

La disparité des vitesses dans l'échelle crée un phénomène de dispersion mécanique dû à distribution des vitesses au sein d'un pore, à la distribution des tailles de pores et à la tortuosité du milieu.

- La fluctuation des parcours de l'eau par rapport à la direction principale de l'écoulement.

Le coefficient de dispersion cinématique est défini comme étant proportionnel à la vitesse interstitielle de l'eau, il est donné par l'équation suivante :

$D_{cin} = \lambda .v$ où v exprimée en $m.s^{-1}$ est la vitesse interstitielle ou vitesse de pores et λ exprimée en m est la dispersivité.

La dispersion hydrodynamique peut être calculée à partir de la loi de Fick. Le flux dispersif est donc également inversement proportionnel au gradient de concentration du soluté :

$\Phi_D = -\Theta * D_L * \text{grad } C$

Où D_L exprimé en $m^2.s^{-1}$ est le coefficient de dispersion hydrodynamique qui est égal à la somme des coefficients de dispersion cinématique et de diffusion moléculaire.

III.4. Caractéristiques influençant le transport des colloïdes au sein d'un milieu poreux.

La porosité du milieu joue un rôle important dans le transport des colloïdes à travers un milieu poreux. En effet, la perméabilité est influencée par le volume poral et son organisation géométrique qui est caractérisée par la distribution des tailles de pores.

La saturation du milieu utilisé présente également un impact sur le transport, mais dans le cadre de cette thèse, les expériences de percolation sont réalisées à partir d'un milieu poreux saturé. De plus, certains paramètres expérimentaux tels que le pH, le débit

d'injection, la température ou le rapport liquide sur solide (L/S) peuvent aussi influencer le transport des colloïdes au sein du milieu.

III.4.1. La porosité

Les matériaux poreux présentent des cavités ou des canaux appelés pores. On peut définir la porosité comme étant le ratio du volume des pores vides sur le volume total du matériau. La taille et la forme de ces pores sont variables.

Dès lors que le matériau est saturé, il se crée une hétérogénéité dans la distribution de l'écoulement dans les pores. Le flux se déplace majoritairement dans les macropores mais quand la teneur en eau tend à diminuer, ce sont les premiers à se drainer. Un chemin préférentiel se crée ainsi.

Les pores peuvent également être classés par leur forme ou leur position dans le milieu. On distingue 3 classes différentes :

- Les pores fermés
- Les pores ouverts en cul de sac
- Les pores cylindriques à double ouverture.

Ces trois classes de pores définissent le volume poral total du matériau. Le volume poral efficace est quant à lui, défini comme étant la part du volume poral total du matériau participant réellement à la percolation.

III.4.2. Surface spécifique et distribution des tailles de pores.

La surface spécifique du matériau est déterminée par la porosité et la distribution du volume poral. Elle est exprimée en surface par unité de masse de solide ($m^2.g^{-1}$ ou $m^2.kg^{-1}$). Ainsi, les phénomènes tels que l'adsorption sont influencés par le volume poral total et la surface spécifique. Cette dernière est inversement proportionnelle au diamètre moyen des pores constitutifs du milieu. Plus la taille des pores est grande, plus la surface spécifique du matériau est faible. Ceci explique le fait que pour deux matériaux ayant la même porosité, leurs surfaces spécifiques peuvent être différentes. Par exemple, un matériau ne contenant que des gros pores aura une surface spécifique plus petite par rapport à un matériau ne

contenant que des pores fins. La surface spécifique est une grandeur importante à déterminer pour évaluer le comportement au relargage d'un matériau. Ainsi, lors d'un essai de percolation, on peut estimer la surface mise en contact avec le percolant.

III.4.3. La perméabilité du matériau.

La perméabilité du matériau est une grandeur intrinsèque. En effet, plus un matériau est perméable et plus la vitesse du fluide sera grande. Elle caractérise le comportement hydraulique des matériaux et permet donc de les comparer entre eux, elle représente un bon indicateur de la structure du réseau poral, elle permet de connaître l'intérêt ou non de réaliser un essai de percolation. En effet, si la perméabilité est trop faible, l'intérêt est relativement faible puisque les débits à l'intérieur du matériau seront très faibles. Cependant, si l'essai de percolation est réalisé, alors il faudra adapter le débit et le ratio L/S pour qu'ils soient très faibles pour être représentatifs. Le tableau 2 permet une comparaison de perméabilité entre différents matériaux et roches.

Type de matériau	*Perméabilité (m^2)*
Sable	$10^{-11} – 10^{-12}$
Calcaire	$10^{-12} - 10^{-14}$
Grès	$10^{-13} - 10^{-16}$
Craie poreux	$10^{-14} - 10^{-15}$
Argile	$10^{-16} - 10^{-18}$
Sédiment marin	$10^{-12} - 10^{-19}$
Granit	$10^{-19} - 10^{-20}$
Argilite	$10^{-20} - 10^{-22}$

Tableau 2: Comparaison de perméabilité des roches et matériau

La structure du milieu poreux, notamment, le volume poral, la taille et la connectivité des pores, la tortuosité du réseau sont des paramètres influençant la valeur de la perméabilité du matériau.

III.4.4. Le pH

Le pH du percolant influence grandement le relargage des solutés. Pour certains éléments, la vitesse de relargage de ces éléments peut être plus élevée en milieu très acide ou très

basique. Ceci est vrai pour les éléments tels que l'aluminium, le calcium, le magnésium, le silicium, le fer, le nickel, le zinc, le cuivre ou encore le plomb. Pour d'autres éléments ou composés comme le sulfate, le sodium le molybdène, et l'antimoine, leur comportement au relargage semble être moins influencé par le pH.

Ainsi, le relargage des éléments chimiques dans un milieu poreux est contrôlé par le pH du percolant. Pour notre étude, l'eau mQ (pH = 7) est le percolant. Néanmoins, il est important de souligner que le pH des percolats en sortie est différent du pH de l'eau mQ injecté. Aussi, le relargage est donc susceptible d'évoluer au cours de l'essai et les équilibres chimiques ne sont pas les mêmes en entrée et en sortie. C'est pour cela qu'il faut connaître la valeur du pH des percolats en sortie de colonne pour comprendre les mécanismes mis en jeu dans cet essai puisque le relargage des solutés est un processus dynamique.

III.4.5. Le rapport L/S

Le rapport liquide sur solide (L/S) est couramment utilisé pour les essais de lixiviation et de percolation. Il est défini comme étant le rapport entre la quantité de liquide utilisé pour les essais et la quantité de solide utilisée. Le rapport L/S cumulé est utilisé pour connaitre la sévérité du test réalisé. Il est exprimé en $L.kg^{-1}$.

Lors des essais de lixiviation et de percolation en laboratoire, le rapport L/S est souvent exagéré (bien au-delà des conditions réelles présentes dans l'environnement). Ceci permet d'accélérer le processus de relargage et donc de prévoir et d'évaluer à long terme le comportement du matériau utilisé.

Ce rapport L/S influence le pH et donc le comportement au relargage. Cependant, l'évolution du pH en fonction du rapport L/S suit généralement la même tendance : un pic en début d'essai puis une stabilisation.

Le choix du rapport L/S est important puisque c'est lui qui va permettre de prévoir le comportement du matériau à différentes étapes de son cycle de vie. Un rapport faible renseignera sur le comportement à court terme tandis qu'un rapport fort renseignera sur le comportement à long terme (relargage cumulé). Le choix de ce rapport dépend également du matériau utilisé et de son utilisation future.

De plus, l'influence du rapport L/S dépend également du type d'essai réalisé. En effet, pour une lixiviation en batch à un rapport L/S connu, l'échange de solutés entre la matrice et la solution se fait la plupart du temps par le phénomène de diffusion moléculaire en se rapprochant d'un équilibre. Pour une percolation, la solution mise en contact avec le matériau est renouvelée en permanence à l'entrée et évacuée en sortie de colonne sans atteindre nécessairement un équilibre minéral/solution.

III.4.6. Le débit d'injection

Pendant un essai de percolation le débit d'injection peut être amené à varier. En effet, si la matrice tend à se dégrader ou à se dissoudre, le débit est susceptible d'augmenter.

Ce débit d'injection va permettre de déterminer la vitesse de pores et par conséquent le temps de contact entre le liquide et la matrice du matériau. La variabilité du débit au cours de l'essai peut perturber l'analyse des résultats de relargage empêchant ainsi la détermination précise des temps de contact.

III.5. Dépôt et mobilisation (théorie de la filtration).

Le dépôt et la rétention des nanoparticules vont limiter la capacité de ces nanoparticules à être transportées. Il convient donc de prédire le dépôt des particules à travers un milieu poreux granulaire sous un flux saturé grâce à la théorie classique de la filtration. En 1937, Iwaski va exprimer la variation de la concentration particulaire avec la distance :

$\frac{\partial C}{\partial z} = -\lambda C$ où λ est le coefficient de filtration.

Ce coefficient de filtration peut être déterminé expérimentalement : on injecte une suspension colloïdale de concentration C_0 dans une colonne de longueur L. En sortie, la suspension colloïdale a une concentration C.

Alors $\lambda = \frac{1}{L}\ln(\frac{C}{C0})$

Cependant, il existe des déviations de cette théorie classique de filtration. La première est que la concentration des colloïdes retenue diminue avec la distance de transport à un taux supérieur à celui attendu. Aussi, le coefficient de filtration n'est pas spatialement invariant mais décroît avec la distance. La seconde déviation a été démontrée plus récemment que la première. Selon plusieurs études, il semblerait qu'il y ait un pic de

colloïdes retenus non loin de la source d'injection. Ces déviations présentent deux origines majeures : l'hétérogénéité de la charge de surface et la rugosité de surface dans les milieux poreux.

D'après l'étude de McDowell-Boyer et al. en 1986, les colloïdes peuvent être retenus par la filtration mécanique et trois mécanismes physiques limitent le mouvement de colloïdes dans le sol (McDowell-Boyer Laura M., Hunt James R., et Sitar Nicholas, 1986):

- Le gâteau de surface où la taille des colloïdes est égale ou supérieure à celle du pore. Ils ne peuvent donc pas traverser le milieu poreux et resteront en surface. L'accumulation des colloïdes peut engendrer une diminution de la perméabilité.
- Le piégeage ou filtration où la taille des particules colloïdales est suffisamment petite pour traverser le milieu poreux, mais elles ne peuvent passer dans les pores les plus petits. Ce phénomène est appelé « straining ».
- La rétention physico-chimique où la taille des colloïdes est très petite par rapport à celle des pores du milieu, permettant ainsi leur déplacement mais ces particules seront retenues par l'effet des forces physico-chimiques entre particules et milieu décrites par la théorie DLVO. L'association particule-milieu poreux et particule-particule a lieu quand les charges des particules sont positives et celles du milieu négatives et vice versa. Les propriétés de surface des colloïdes et de la phase solide du milieu ainsi que les paramètres physico-chimiques du fluide sont donc importants (McDowell-Boyer Laura M., Hunt James R., et Sitar Nicholas, 1986).

III.6. Transport des métaux dans l'environnement et le rôle des colloïdes dans ce transport.

Les éléments chimiques tels que les métaux (cuivre, plomb, nickel), les métalloïdes (arsenic) et les non-métaux (fluor, chlore…) sont naturellement présents dans les sols et certains de ces éléments sont nécessaire à la vie en quantité très faibles (cuivre, fer). Ils proviennent de l'altération des roches tout comme des contaminations locales engendrées par les activités industrielles ou agricoles. Les apports par voie aérienne des rejets industriels, transports et épandages agricoles constituent les contaminations diffuses des sols. Les teneurs en éléments traces métalliques, au-delà d'un certain seuil, peuvent devenir toxiques pour l'homme et l'environnement et s'accumuler dans la chaîne alimentaire et altérer la

biodiversité des sols. De plus, cette contamination peut impacter la structure et le fonctionnement des sols en affectant le comportement, la densité et l'activité des communautés microbiennes et macrofaune présentes dans le sol. C'est dans ce contexte que la connaissance du transport/transfert des espèces métalliques notamment dans les sols est importante pour comprendre les contaminations éventuelles de l'environnement.

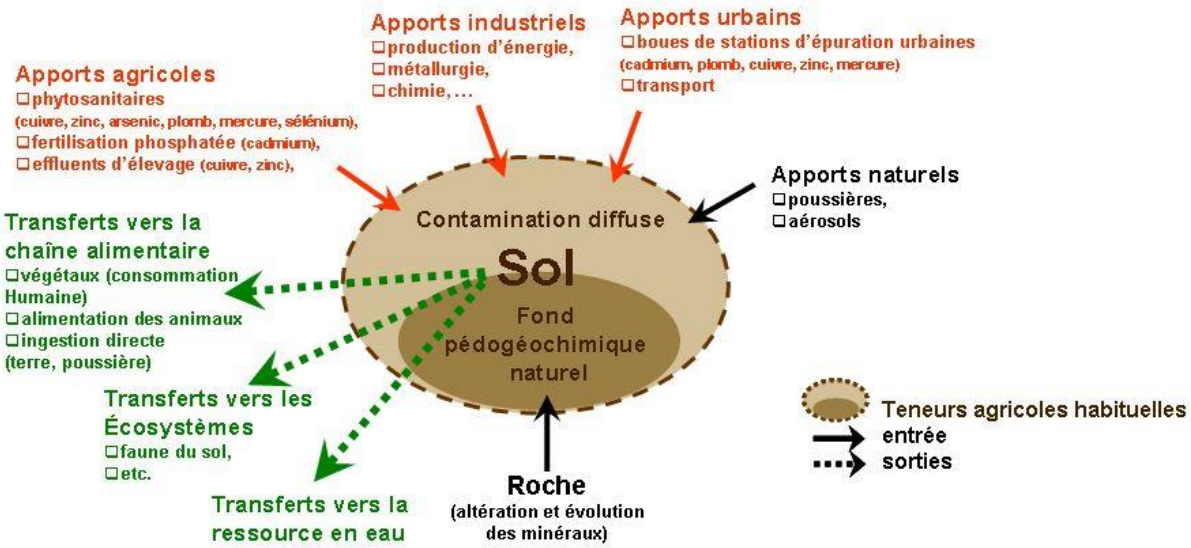


Figure 9: Flux entrants et sortants des contaminant dans les sols (d'après le ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer).

Le transfert des métaux lourds dans les sols est régi par trois composantes majeures : le transport aqueux, le transport particulaire et enfin les mécanismes de rétention (Yong, Mohammed, et Warkentin, 1992). Le transport aqueux des solutés et des métaux lourds dissous résulte de l'advection et de la dispersion hydrodynamique. La rétention représente plusieurs mécanismes physicochimiques qui lient les métaux lourds à la matrice solide : la précipitation, la co-précipitation, l'échange ionique, la complexation de surface (Stumm, Sigg, et Sulzberger, 1992 ; Yong, Mohammed, et Warkentin, 1992).

Différentes approchent peuvent expliquer la mobilité des métaux. Elle peut être caractérisée par un coefficient de distribution entre phases solide et soluble (Anderson et Christensen, 1988), ou par l'étude de la distribution des métaux entre différentes phases, caractérisant ainsi leur mobilité potentielle (Asami, Kubota, et Orikasa, [s.d.]). Certains facteurs influencent directement le transport des métaux notamment le pH ou la concentration en

certains ions comme les ions chlorure qui peuvent favoriser la mobilité de certains métaux (1989). La teneur en argile des sols va également modifier la rétention des métaux (Sidhu, Gilkes, et Posner, 1977)

Bien qu'ils soient présents en faible proportion en masse, les colloïdes jouent un rôle majeur dans la circulation des polluants. Aussi, si on ne tient pas compte du rôle joué par les colloïdes dans le transport de contaminants, cela peut entraîner d'importantes sous-estimations des distances parcourues par les contaminants (McCarthy et Zachara, 1989b). La forme majoritaire de transport pour un contaminant fortement adsorbée sur des colloïdes est le transport colloïdal (Grolimund et al., 1996). En effet, certains contaminants peuvent parcourir de longues distances dans le sol s'ils sont sorbés ou attachés aux particules colloïdales. Ce phénomène de transport est appelé « transport facilité par les colloïdes » (Bo, 2012). D'après Ryan et Elimelech, trois critères doivent être réunis pour que le transport facilité par les colloïdes soit réellement possible : (1) les colloïdes doivent être générés ; (2) les polluants doivent être associés aux particules colloïdales et (3) les colloïdes doivent être transporté dans le milieu poreux. Aussi, uniquement les polluants très peu solubles qui se sorbent facilement sur les solides seront affectés par le transport facilité par les colloïdes. De plus, des contaminants associés à des colloïdes peuvent être détectés sans que les colloïdes soient à l'origine de leur transfert, comme peuvent le rapporter Ryan et Elimelech dans le cas du césium 137 sur le site de Tchernobyl (Ryan et Elimelech, 1996).
Certains colloïdes peuvent être des contaminants ou alors servir de vecteurs au transport d'autres contaminants, ce qui leur confère une propriété très importante à tenir compte (Wan et Tokunaga, 1997). La diffusion très limitée des colloïdes dans la matrice solide leur permet d'être très mobiles dans le sens de l'écoulement (Niehren et Kinzelbach, 1998). Comprendre le transport et le dépôt des colloïdes est nécessaire pour de nombreuses applications dans le milieu souterrain et en particulier la prédiction du transport facilité des contaminants (Camesano, Unice, et Logan, 1999 ; Muris, 2004).

Dans les sols, la libération de particules à partir de la matrice du sol suite à des changements dans la chimie de la solution est l'un des processus responsables de la mobilisation des colloïdes. De nombreuses études ont souligné que la dispersion et la libération des particules colloïdales dans la plupart des sols sont favorisées par un pH élevé, une concentration élevée en Na^+ et une faible force ionique (Kaplan et al., 1996 ; Seta et

Karathanasis, 1996). Ces conditions physico-chimiques du milieu conduisent à une augmentation de l'épaisseur de la double couche des particules colloïdales favorisant ainsi la dispersion des particules. Ces conditions physico-chimiques favorables à la libération de particules peuvent avoir lieu par exemple lors de fortes pluies (Miller et Baharuddin, 1986) durant lesquelles un grand volume d'eau de faible force ionique s'infiltre dans le sol. De plus, lors de fortes précipitations, l'écoulement rapide de l'eau entraîne un arrachement mécanique des particules colloïdales (Kretzschmar R. et Sticher H., 1998 ; Rousseau, 2003).

Par conséquent, la composition des colloïdes mobilisés *in situ* est généralement similaire à celle des fractions fines du sol (< 2 µm) (Grolimund et al., 1996 ; Kaplan et al., 1993). Les phases solides qui constituent la fraction fine du sol et qui peuvent être mobilisées sont les minéraux argileux ; les oxydes et les oxyhydroxydes de Fe, Al et Mn, la silice, les carbonates et la matière organique. Cependant, en comparaison avec la fraction fine du sol, la fraction colloïdale mobile peut être enrichie ou appauvrie en certaines phases colloïdales. Ainsi Kaplan *et al.* montrent que le transport des oxydes de Fe et Al et de la kaolinite a été favorisé du fait de leur petite taille (< 200 nm) et de leur charge de surface élevée. Par contre, les particules de quartz et de vermiculite interstratifiée dont la taille était plus élevée (> 200 nm), semblent avoir été filtrées de la suspension durant leur transport dans le profil de sol (Kaplan et al., 1996).

Les activités humaines (la fertilisation des sols, les amendements ou l'épandage de déchets) peuvent être à l'origine des déséquilibres dans la chimie de la solution du sol. Ainsi Gounaris *et al.* (1993) ont montré que les lixiviats collectés dans des décharges de déchets ménagers contenaient principalement des précipités de carbonates et de sulfates possédant des revêtements de matière organique (Gounaris, Anderson, et Holsen, 1993).

La mobilité des particules colloïdales dans les sols peut être limitée d'une part par des phénomènes de piégeage physique ou par attraction physico-chimique par les surfaces des constituants du sol. Le piégeage physique est contrôlé par la dimension des pores du sol et par la taille et la morphologie des particules colloïdales. D'autre part, les colloïdes peuvent être immobilisés par rétention par les constituants du sol qui est contrôlée par des forces électrostatiques, chimiques ou de van der Waals. Ce processus est favorisé lorsque les surfaces colloïdales sont chargées positivement car la matrice du sol a généralement une charge nette négative. Inversement, lorsque les particules colloïdales portent une charge

négative, les interactions avec les constituants du sol sont limitées. Ainsi, l'adsorption de matière organique à la surface des particules minérales provoquant une augmentation de la charge négative des particules colloïdales, accroît la stabilisation électrostatique mais également stérique des particules colloïdales et favorise donc la mobilité des colloïdes à travers le sol (Beckett et Le, 1990 ; Kretzschmar R. et Sticher H., 1998). Par ailleurs, dans les chemins d'écoulement préférentiels dans les sols, les interactions entre les particules colloïdales et la matrice du sol sont minimisées grâce à la vitesse relativement élevée de l'eau favorisant ainsi la mobilité des colloïdes (McCarthy et Zachara, 1989b).

IV. Techniques analytiques appliquée à l'étude des colloïdes.

Dans ce paragraphe, quelques-unes des techniques analytiques appliquées à l'étude des nanoparticules seront présentées.

IV.1. Les techniques microscopiques.

Les techniques microscopiques pour l'analyse des colloïdes sont relativement peu utilisées notamment la microscopie électronique à balayage (SEM) puisque la préparation des échantillons est une étape cruciale pour l'observation en microscopie. En effet, elle peut être à l'origine d'artéfacts physique tels que l'agrégation ou la désagrégation des particules (Perret et al., 1991). Aussi bien pour le SEM-EDX que pour le TEM-EDX, l'analyse manuelle des particules via la microscopie électronique demande beaucoup de temps et est fastidieuse (McMurry, 2000). C'est pour cela que dès les années 1980, l'analyse automatique de particules pour connaître leur taille et leur composition chimique s'est développée grâce à l'utilisation de logiciels permettant la reconnaissance automatique des particules par traitement de l'image acquise par microscopie (Casuccio et al., 1983). En microscopie, les quantités analysées se mesurent à l'échelle de quelques centaines de nanogrammes alors que l'analyse « bulk » se pratique en général sur quelques dizaines de microgrammes. Le problème de la représentativité de la fraction analysée est donc posé. Le nombre de particules à analyser est fonction des éléments à détecter et de l'hétérogénéité de composition des particules. On estime qu'il faut analyser 200 particules pour les éléments majeurs et 2000 particules pour les éléments mineurs pour avoir une précision de 5% (Choël, Deboudt, et Flament, 2009 ; McMurry, 2000). Plus le nombre de particule est grand

et plus la représentativité sera correcte. Néanmoins, cela induit une analyse de particules relativement longue (environ 8 heures pour 1000 particules).

IV.1.1. La microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie de rayons X (SEM-EDX).

IV.1.1.1. Principe et fonctionnement du SEM-EDX

Lorsque le faisceau électronique d'énergie E_0 pénètre dans un échantillon solide, il subit un certain nombre d'interactions élastiques et inélastiques. Les interactions élastiques, qui se produisent avec les atomes de l'échantillon observé, engendrent des variations plus ou moins brutales de la direction des électrons incidents. Les interactions inélastiques, quant à elles, provoquent une perte progressive de l'énergie des électrons incidents par transfert d'énergie aux électrons des orbitales atomiques de l'échantillon observé, provoquant alors excitation et ionisation des atomes présents et perte radiative.

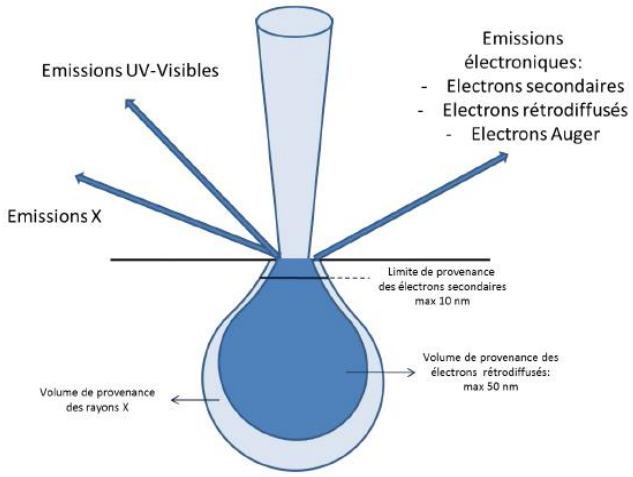


Figure 10: Principales émissions dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon (Thèse Delvallée d'après Paqueton and Ruste, 2006) (Delvallée, 2014)

La figure 1 présente les principales émissions produites lors de l'interaction électron-matière. Les émissions X permettent d'avoir un spectre caractéristique pour chaque particule analysée et ainsi en connaître la composition élémentaire, tandis que les émissions électroniques permettent l'analyse morphologique des particules observées.

IV.1.1.2 Avantages et inconvénients du SEM-EDX

Comme toute technique microscopique, le point le plus crucial est la préparation de l'échantillon à analyser pour éviter tout artéfact. C'est donc pour cela que la technique est encore très peu adoptée pour l'étude de colloïdes en milieu naturel. Cependant, avec le développement d'une technique environnementale plus récente, la SEM environnementale, il est possible d'observer les colloïdes aquatiques naturels. La différence entre ces deux techniques résulte sur l'importance du vide dans la chambre à échantillon. En effet, pour un SEM classique, la chambre à échantillon doit être maintenue sous un vide poussé tandis qu'en SEM environnemental, le vide peut être diminué. Cette technique permet d'enregistrer les différentes morphologies et conformation des échantillons à différentes humidités relatives dans la chambre à échantillon. Cet enregistrement aide à l'identification des artéfacts. Elle permet également l'observation d'échantillons liquides. Ainsi, cette technique minimise l'introduction d'artéfacts et les dégâts engendrés sur les échantillons. Néanmoins les images sont moins claires que celles obtenues par SEM classique due à l'humidité relative présente dans la chambre à échantillons.

IV.1.2. La microscopie électronique à transmission couplée à la spectrométrie de rayons X (TEM-EDX).

IV.1.2.1. Principe et fonctionnement du TEM-EDX

Le principe du TEM a été mis au point par Max Knoll et Ernst Ruska en 1931. Il suffit de placer un échantillon mince sous un faisceau d'électrons en utilisant un système de lentilles magnétiques pour projeter l'image électronique de l'échantillon sur un écran phosphorescent la transformant ainsi en image optique. Pour des échantillons cristallins, un autre mode d'utilisation existe et consiste à visualiser le cliché de diffraction de l'échantillon.

L'intérêt majeur de ce type de microscopie est de pouvoir combiner cette grande résolution avec les informations de la diffraction. Il est également possible d'étudier la composition chimique de l'échantillon tout comme pour le SEM en étudiant le rayonnement X provoqué par le faisceau électronique.

IV.1.2.1. Avantages et inconvénients du TEM-EDX.

L'inconvénient majeur réside en la préparation des échantillons pour leur observation. Mondi C. et al. proposent un protocole de préparation consistant en une ultracentrifugation

dans des tubes contenant des grilles de TEM uniquement pour des particules sphériques de taille supérieure à 30 nm. Pour les échantillons de tourbe, la solution doit être mixée avec une résine Nanoplast® et centrifugé sur des grilles de TEM posés sur un disque horizontal (Mondi et al., 2002). L'autre inconvénient notable est le temps d'analyse d'un échantillon qui reste important.

IV.1.3. Microscopie de Force Atomique (AFM)

La technique microscopique la plus employée est l'AFM puisqu'elle permet de caractériser les colloïdes même sous forme liquide.

IV.1.3.1.Principe et fonctionnement de l'AFM

Le principe de la Microscopie de Force Atomique (AFM) consiste à mesurer la force d'interaction entre l'atome du bout de la pointe du microscope (qui sert de sonde) et les atomes de la surface de l'échantillon. La pointe est solidaire d'un bras de levier et l'échantillon est déplacé au-dessous de la pointe.

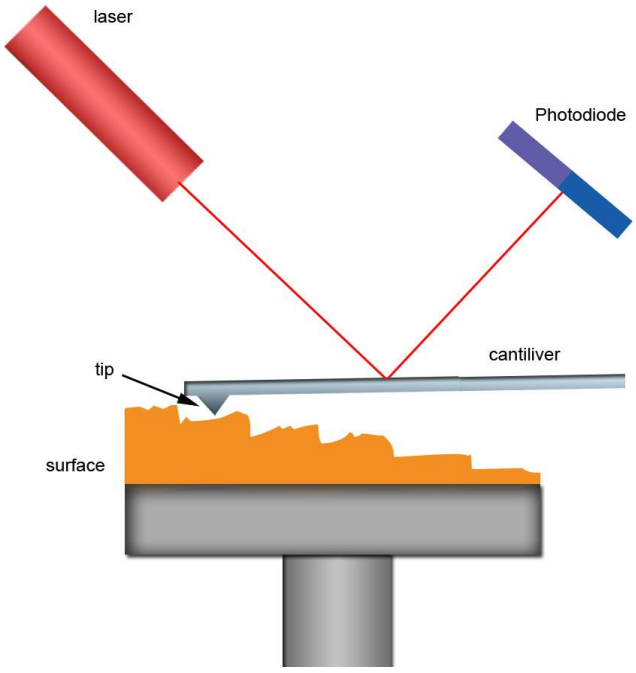


Figure 11: Principe de fonctionnement de l'AFM

IV.1.3.2. Avantages et inconvénients de l'AFM

De la même façon que pour le SEM et le TEM, la préparation des échantillons reste toujours une étape très délicate. Pour la caractérisation de colloïdes, plusieurs techniques de préparation des échantillons existent mais la plus couramment utilisée est celle d'adsorption pour les échantillons solides (Baalousha et Lead, 2013 ; Domingos et al., 2009a): la feuille de mica est immergée pendant 30 minutes dans une solution de nanoparticules. Pour des analyses à air ambiant, les échantillons sont rincés trois fois une minute à l'eau déionisée et sont séchés à l'air ambiant pendant 24 heures. Pour les échantillons liquides la méthode employée est celle de sorption : le substrat en mica est transféré dans la cellule de l'AFM qui est immédiatement remplie d'une solution d'électrolyte permettant de surveiller les propriétés physicochimiques (force ionique et pH) de la solution colloïdale aussi vite que possible (Baalousha et Lead, 2013). L'analyse à l'air ambiant peut être avantageuse par rapport à celle en mode liquide due à la faible netteté des images dans ce mode. Il a été montré que ces deux modes d'analyse présentent des résultats similaires en termes de morphologie et de taille de particules. La préparation reste un point crucial car elle permet de minimiser les artéfacts d'analyse tels que l'agrégation ou la cristallisation de sels (Baalousha et Lead, 2013).

L'AFM présente d'autres inconvénients : champ réduit dans la pratique, temps de mesure relativement long (10 à 30 minutes), présence d'artéfacts dans l'image et usure rapide d'une pointe. Cependant, cette technique présente également des avantages à ne pas négliger comme la résolution nanométrique, possibilités de mesure sur différents matériaux.

IV.2. Les techniques analytiques utilisées pour la mesure de taille et du potentiel zêta des colloïdes.

IV.2.1. La diffusion dynamique de la lumière (DLS)

IV.2.1.1. Principe et fonctionnement de la DLS

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) est la technique la plus employée pour mesurer la taille et le potentiel zêta des colloïdes. Cependant, cette technique est optimisée pour des molécules modèles de type latex par exemple et monodisperses et non pour des colloïdes naturels, hétérogènes et polydisperses.

Cet instrument se sert de la diffusion dynamique de la lumière. En effet, il mesure le mouvement brownien des particules et le relie à leur taille grâce à l'équation de Stockes-Einstein. Cette mesure se fait en illuminant les particules par un laser et en analysant les fluctuations d'intensité de la lumière dispersée.

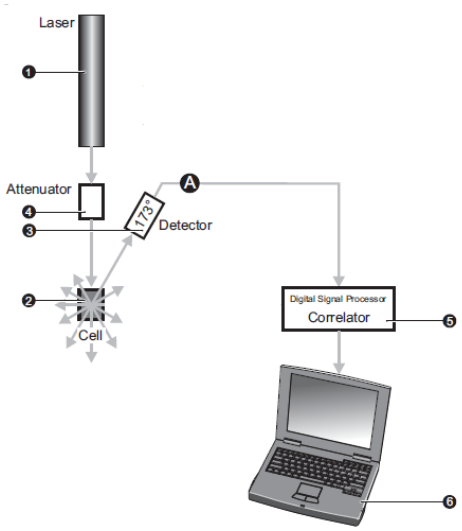


Figure 12: Principe schématique de la DLS

Dans le cadre d'un échantillon monodisperse, les particules les plus larges bougent lentement et donc l'intensité fluctue lentement. De la même façon, les particules les plus petites bougent rapidement et donc l'intensité fluctue rapidement. La figure suivante illustre ces deux affirmations. Mathématiquement, une fonction d'autocorrélation est déterminée afin de rendre compte des fluctuations de l'intensité de la lumière en fonction de la taille des particules. Cette fonction dépend de la diffusion des particules mesurées et est définie :

$$G = \int_0^\infty I(t)I(t+\tau)dt = B + Ae^{-2q^2D\tau}$$

Où B est la ligne de base, A l'amplitude, D coefficient diffusion

q est définit par l'équation suivante :

$$q = \frac{4\pi\, n}{\lambda}\sin(\frac{\theta}{2})$$

Où n est l'indice de réfraction du solvant, λ est la longueur d'onde du laser à vide et θ l'angle de dispersion.

Le coefficient de diffusion peut être converti en diamètre hydrodynamique (D_H) en utilisant l'équation Stokes-Einstein :

$D_H = \frac{kT}{3 \pi \eta D}$ où k est la constante de Boltzmann, T la température et η la viscosité du dispersant.

Les particules en suspension dans un liquide ne sont jamais immobiles. Leur mouvement est dû à des collisions avec les molécules du milieu qui les entourent, et il est dépendant de leur taille. Une grosse particule aura un déplacement plus lent qu'une autre de plus faible diamètre.

IV.2.1.2.Avantages et inconvénients de la DLS

Les principaux avantages de la DLS sont les suivants : l'appareil est facile de manipulation, les analyses sont rapides. La fiabilité des résultats sur des échantillons monodisperses n'est plus à démontrer. Un faible volume d'échantillon est nécessaire pour l'analyse et ce volume peut être conservé et être utilisé pour une autre analyse puisqu'elle ne détruit pas l'échantillon au cours de la mesure.

Cependant, cette technique présente également des inconvénients non négligeables. En dessous de 100 nm, la DLS n'est pas capable d'apporter des résultats fiables. De plus, les mesures sont souvent surestimées par rapport à d'autres méthodes et il est strictement impossible de discriminer les nanoparticules seules d'un agrégat puisque l'agrégat aura la même vitesse qu'une nanoparticule seule ayant la même taille. De plus, dès lors que l'échantillon est polydisperse ou que la distribution est large, cette technique n'est pas adaptée puisque les particules les plus grosses seront mieux représentées que les plus petites qui ont un coefficient de diffusion plus petit et surtout le traitement des données de la DLS fait appel à un algorithme qui est souvent inefficace pour analyser les échantillons trop polydisperses. C'est pour cela qu'il est nécessaire de fractionner les échantillons polydisperses pour que les mesures aient une signification. Enfin, le calcul de la taille se fait sur l'hypothèse que les nanoparticules sont sphériques.

IV.2.2. Le Nanoparticles Tracking Analyser (NTA)

IV.2.2.1.Principe et fonctionnement du NTA

Un nouvel appareil de mesure de tailles de particules semble représenter une méthode alternative à la DLS intéressante : le «Nanoparticles Tracking Analysis » (NTA) développé par la société Nanosight (Malvern à présent). C'est une méthode unique permettant de visualiser et d'analyser les particules une par une de diamètre compris entre 10 et 2000 nm sous forme liquide en reliant le mouvement Brownien à la taille. Le mouvement des particules est dépendant uniquement de la température, de la taille des particules et de la viscosité du liquide. Aussi, l'indice de réfraction n'est pas nécessaire. Les particules sont excitées à l'aide d'un laser (dans notre cas la source est à 405 nm) qui les illuminent. La lumière diffusée par les particules est captée par une caméra digitale (CCD) et le mouvement de chacune des particules est traqué. Le mouvement de chaque particule est relié au diamètre hydrodynamique d'une sphère équivalente qui est calculé à partir de l'équation de Stokes-Einstein. Dans cette équation, le coefficient de diffusion D_H est déduit par le suivi du mouvement brownien des particules. De plus, cette technique permet de relier la concentration (de l'ordre de 10^7 à 10^8) de l'échantillon aux différentes classes de tailles repérées. Enfin, cette technique permet également de mesurer le potentiel zêta de chaque particule présente dans l'échantillon et de le corréler aux différentes classes de taille. Cette technique est donc innovatrice et semble être appropriée à nos échantillons.

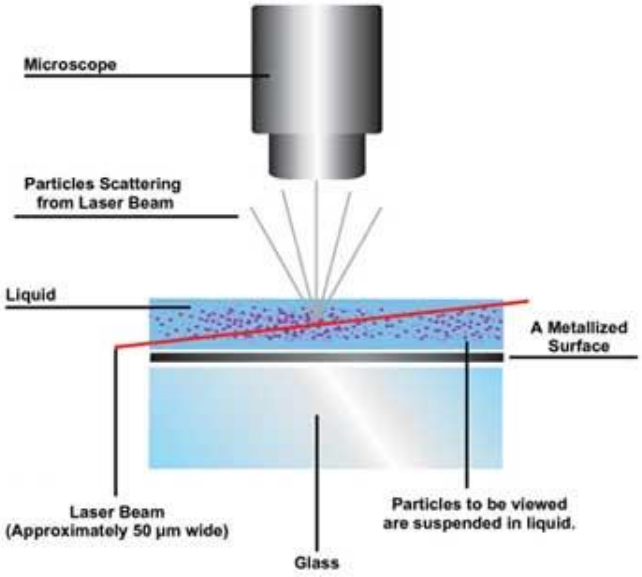


Figure 13: Principe de fonctionnement du NTA

IV.2.2.2.Avantages et inconvénients du NTA

Les principaux avantages du NTA sont les suivants : il présente une haute sensibilité au niveau de la concentration en nombre de particules, une haute résolution pour la détermination de la taille des particules. Les échantillons peuvent être réutilisés pour d'autres analyses et un faible volume est nécessaire pour la mesure. L'analyse est rapide à mettre en place. L'avantage majeur de cette technique par rapport à la DLS est qu'elle permet d'obtenir une distribution en taille cohérente pour des échantillons très polydisperses et hétérogènes.

Les inconvénients majeurs du NTA sont les suivants : les mesures sont dépendantes des valeurs choisies pour trois paramètres déterminants et doivent être conservés pour permettre la comparaison inter-échantillons (le camera level, le focus et le detection threshold). Il présente une faible sensibilité pour les particules les plus petites. Les mesures étant réalisées sur une faible quantité d'échantillon il est recommandé de réaliser les mesures sur au moins 1000 particules par échantillons pour que la mesure soit considérée comme valable statistiquement.

Ces deux techniques NTA et DLS présentent un inconvénient en commun : pour le calcul de la taille des nanoparticules, ils font l'hypothèse qu'elles sont sphériques. Or nous savons que les colloïdes présentent des formes très diversifiées. Aussi, on peut avoir une sous-évaluation de la taille de ces colloïdes par ces techniques. C'est pour cela qu'il faut coupler ces techniques aux techniques microscopiques pour s'approcher au mieux de la réalité de l'échantillon. Les avantages et les inconvénients des différentes techniques citées ci-dessus sont regroupés dans le tableau 3 récapitulatif suivant :

Techniques	*Avantages*	*Inconvénients*	*Publications*
NTA (Nanoparticle Tracking analysis)	- Haute sensibilité au niveau de la concentration en nombre des particules - Perturbation minimale des échantill - Haute résolution pour la détermina de la taille des particules - Distribution en taille indépendante la présence de particules plus larges d'agrégats - Facile, rapide et peu chère en entret - Faible volume d'échantillon	- Faible sensibilité pour les parti-cules petites - La détermination de la concentration semble dépendre du matériau - Mesures dépendantes de l'opérateur - Difficultés à atteindre les calculs réalisés par le logiciel - - Ne tient pas compte de la form des particules pour son calcul	(Gallego-Urrea, Tuoriniemi, et Hassellöv, 2011) (Domingos et al., 2009b) (Geranio, Heuberger, et Nowack, 2009) (Bob Carr et Matthew Wright, 2013)
DLS (Dynamic Light	- Manipulation facile de l'appareil - Rapide pour des échantillons	- Temps d'acquisition long pour échantillons environnementaux	(Filella et al., 1997 ; Hoo et

Scattering)	monodisperses - Fiabilité des résultats sur échantillon monodisperses - Faible volume d'échantillon - Technique non destructive	complexes - Traitement des corrélogrammes fastidieux - Absence de fiabilité pour des échantillons polydisperses s'ils ne sont pas fractionnés avant analyse (effet de masques) - Ne tient pas compte de la forme particules pour son calcul	al., 2008 ; Vasco Filipe, Andrea Hawe, et Wim Jiskoot, 2010)
SEM-EDS (Scanning Electronic Microscopy)	- Haute résolution latérale - Obtention de la taille et de la composition de chaque particule	- Préparation de l'échantillon entraine des artéfacts - Quantification surévaluée pour les éléments légers (C, N, O) - Technique destructive	(Doucet, Maguire, et Lead, 2005)
TEM-EDS (Transmission Electronic Microscopy)	- Très grande résolution - Nanotomographie possible - Composition chimique + taille de chaque particule	- Préparation de l'échantillon entraine des artéfacts - Très coûteuse - Temps de préparation des échantillons variables - Méthode chronophage - Technique destructive	(Mavrocordatos et Perret, 1998 ; Mondi et al., 2002 ; Perret et al., 1991)
AFM (Atomic Force Microscopy)	- résolution nanométrique - possibilités de mesure sur différents matériaux - appareil peu encombrant	- champ réduit dans la pratique - temps de mesure relativement long (10 à 30 minutes - présence d'artéfacts dans l'image - usure rapide d'une pointe. - Technique destructive	(Baalousha et Lead, 2013 ; Domingos et al., 2009b ; Hoo et al., 2008)

Tableau 3: Avantages et inconvénients des différentes techniques analytiques listées.

Pour conclure sur ce chapitre de synthèse bibliographique portant sur les colloïdes, nanoparticules, nanomatériaux voici un schéma récapitulatif reprenant ces notions qui permet de faire un lien entre la bibliographie et l'objectif de la thèse.

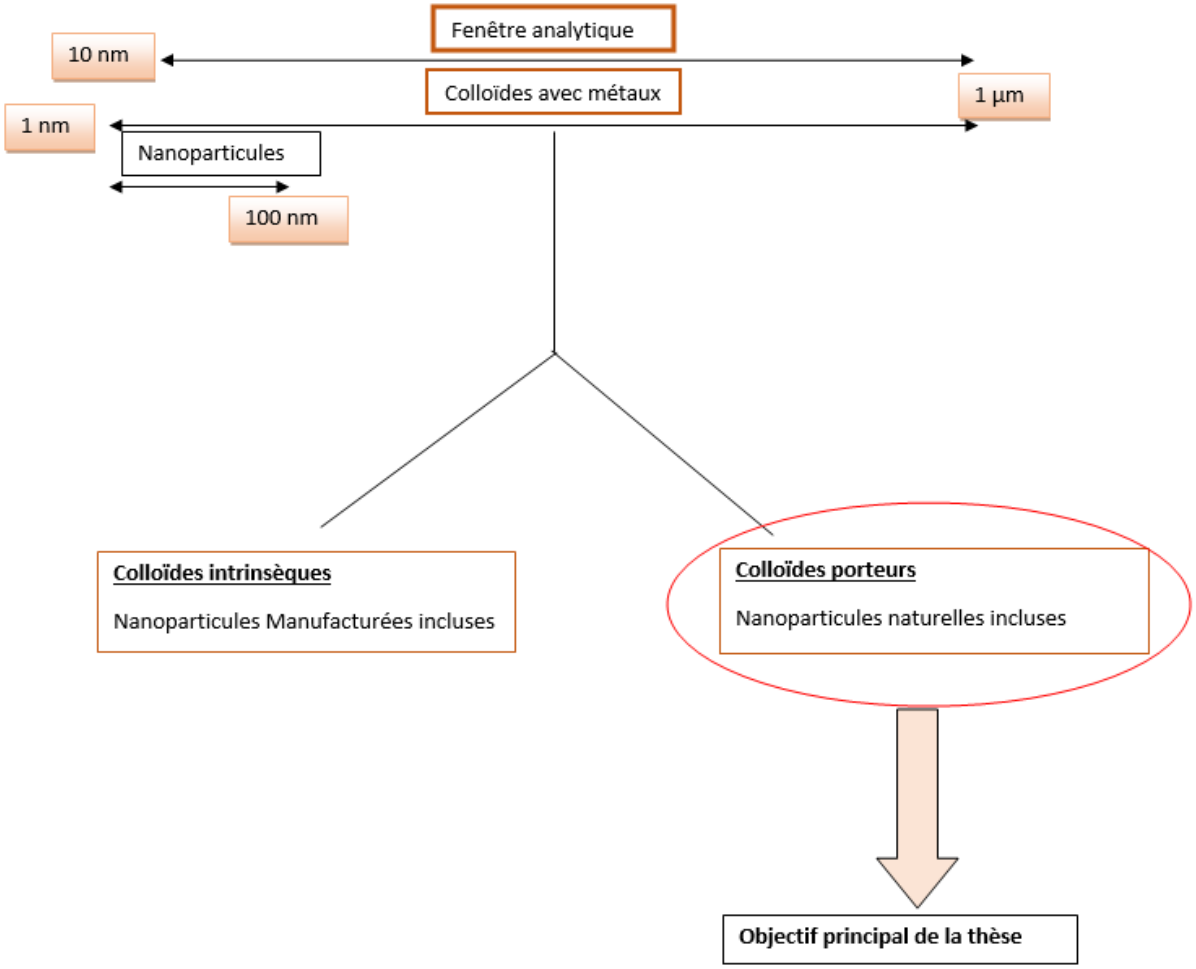


Figure 14 : Schéma récapitulatif montrant le lien entre objectif de thèse et la bibliographie

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

I. Echantillons de Déchets Etudiés

L'ensemble des déchets a été fourni par l'INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des risques), centre Ardevie (centre de compétences et d'expertise déchets et matériaux). Ils ont été collectés sur place en 2013.

Pour l'étude de l'émission et du transport de contaminants provenant de déchets industriels et domestiques, les échantillons de déchets étudiés se doivent d'être représentatifs du plus grand nombre de déchets rencontrés, tels que les déchets stockés en décharge ou encore ceux rejetés dans l'environnement. Non seulement les déchets choisis pour l'étude se doivent d'être représentatifs d'une classe de déchets mais ils doivent aussi être choisis pour représenter diverses classes de déchets afin de couvrir une large diversité de composition et donc de comportements. Pour ces raisons, l'étude s'est portée sur un panel de 5 déchets contrastés au niveau de leur origine et composition chimique.

I.1. Bauxaline®

L'extraction de l'alumine du minerai de bauxite par le procédé Bayer génère de grandes quantités de résidus minéraux : les boues rouges. Depuis 1990, le site de Gardanne étudie les moyens de valoriser ces résidus sous la forme de Bauxaline®. Dans les années 2000, le site de production de Gardanne utilise le filtre presse comme procédé industriel de déshydratation des résidus de bauxite. Trois filtres-presses ont été construits : un sur le site de production de Gardanne, les deux autres sur le site de stockage de Mange Garri. Ces installations traitent 100 % des résidus de bauxite à terre depuis le 31 décembre 2015, date de l'arrêt des rejets en mer. Les résidus de bauxite, une fois lavés et séchés dans un filtre-presse constituent ce que l'on appellera la Bauxaline®.

La société ALTEO de Gardanne produit 400 000 tonnes par an de Bauxaline®. Elle a engagé un vaste programme d'actions afin de développer différentes voies de valorisation/réutilisation de ce déchet, dont le projet de faisabilité BauxGeste (dit aussi Bauxaline® Technologies). Avant de s'engager sur une voie de valorisation, il est

fondamental de connaître l'émission et le transport des éléments présents dans la Bauxaline® pour juger des risques potentiels.

Le tableau 4 souligne la composition chimique élémentaire de la Bauxaline® issue de l'usine ALTEO de Gardanne. Elle est composée d'autres éléments chimiques tels que le chrome, l'arsenic, le plomb, le nickel.

Constituants majeurs	*% massique*
Fe_2O_3	14
Al_2O_3	50
TiO_2	11.5
SiO_2	6
Na_2O	3.5
CaO	5.5

Tableau 4 : Composition en éléments majeurs de la Bauxaline® à pH 11.5 issu de l'usine ALTEO de Gardanne (données INERIS).

La Bauxaline® a été choisie comme déchet industriel car elle la quantité totale stockée depuis le commencement de l'extraction d'alumine au XIXème siècle est significative. Elle est évaluée à 2,7 milliards de tonnes.

I.2.Boues de station d'épuration urbaines (STEP)

Les boues de STEP récoltées par l'INERIS proviennent d'une STEP urbaine, elles sont non prétraitées (Opérateur : Saur). Le pH est supérieur à 9.5 car ce sont des boues chaulées, qui sont représentatives des boues de STEP puisque le chaulage est une technique largement répandue. Un arrêté de 1998 impose le contrôle de certains contaminants organiques et inorganiques dans les boues de stations d'épuration avant qu'elles subissent une revalorisation agricole (épandage) dans le but de règlementer et de limiter le flux de contaminants apportés au niveau des sols (Rapport du Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement durable et de l'Aménagement du territoire du 5 mai 2009). Les quantités annuelles produites en France sont de l'ordre de 1 millions de tonnes de matières sèches.

Le tableau 5 récapitule les teneurs limites en métaux pour une qualité des boues admises à l'épandage agricole.

Métaux	*Teneur limite selon la réglementation française (mg/kg Ms) Arrêté du 08/01/1998*	*Teneur limite selon la Directive 86/278 de l'Europe (mg/kg Ms)*
Cd	10	20 à 40
Cr	1000	-
Cu	1000	1000 à 1750
Hg	10	16 à 25
Ni	200	300 à 400
Pb	800	750 à 1200
Zn	3000	2500 à 4000
Cr + Cu + Ni + Zn	4000	

Tableau 5: Teneurs limites en métaux pour une qualité des boues admises à l'épandage agricole.

I.3.Les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM)

Les MIOMs récoltés par l'INERIS proviennent d'un incinérateur de Marseille opéré par Everé à Fos-sur-Mer.

Aujourd'hui il y a plus de 11 millions de tonnes de déchets ménagers en France traitées dans des incinérateurs, ce qui permet la réduction significative du volume des déchets à stocker (Quilici, 2001). Les MIOMs obtenus représentent 3 millions de tonnes par an. Ces MIOMs sont constitués de métaux ferreux et non-ferreux, de minéraux comme la silice, le verre, ou le calcaire et de composés organiques. Ces déchets peuvent être recyclés pour produire de l'acier, de l'aluminium ou des granulés pour le BTP, il est donc important de pouvoir quantifier leur potentiel d'émission de contaminants colloïdaux métalliques dans l'environnement. Le tableau 6 reprend une composition classique d'un MIOM même si leur composition peut varier d'une usine d'incinération à une autre, mais les résultats compilés dans ce tableau permettent de donner une estimation de la composition d'un MIOM.

Le tableau 7 donne les paramètres clés permettant de classer les MIOMs en 3 catégories distinctes selon les teneurs de ces différents paramètres. En effet, les MIOMs peuvent être valorisables, maturables ou stockables. Il est donc important de quantifier ces paramètres pour pouvoir connaître leur devenir.

Paramètre	*Unité*	*Minimum*	*Maximum*	*Médiane*
Imbrûlés	% sur sec	1.1	5	2.4
Si	% sur sec	30	61	49
Ca	% sur sec	7.4	15	11
Fe	% sur sec	3.9	18	7.6
Al	% sur sec	1.6	18	5.8
Na	% sur sec	0.86	8	4.1
Mg	% sur sec	0.7	3.5	1.6
Sulfates	% sur sec	0.11	6.4	1
K	% sur sec	0.22	1.6	0.75
Ti	% sur sec	0.12	2.3	0.57
P	% sur sec	0.4	0.75	0.51
Cl	% sur sec	0.01	0.58	0.3
Zn	mg/kg Ms	1250	3570	2195
Pb	mg/kg Ms	431	3763	1731
Cu	mg/kg Ms	810	3000	1423
Mn	mg/kg Ms	630	2127	944
Cr	mg/kg Ms	165	800	433
Sn	mg/kg Ms	<20	600	173
Ni	mg/kg Ms	65	250	126
Cd	mg/kg Ms	<2	37	15
As	mg/kg Ms	<5	22	10
Hg	mg/kg Ms	<0.05	111	13
Dioxines et furanes	ng/kg Ms	4	21	9.2

Tableau 6: Composition classique d'un MIOM

Paramètre	*Unité*	*Mâchefer « Valorisable »*	*Mâchefer « Maturable »*	*Mâchefer « Stockable »*
Fraction soluble	%	<5	5 à 10	>10
Imbrûlés	%	<5	<5	>5
Sulfates	mg/kg	<10000	10000 à 15000	>15000
COT	mg/kg	<1500	1500 à 2000	>2000
Hg	mg/kg	<0.2	0.2 à 0.4	>0.4
Pb	mg/kg	<10	10 à 50	>50
Cd	mg/kg	<1	1 à 2	>2
As	mg/kg	<2	2 à 4	>4
Cr IV	mg/kg	<1	1 à 2	>2

Tableau 7 : Classement des mâchefers en fonction de leur composition.

I.4.Sédiments marins de la baie de Marseille

Les sédiments marins ont été récoltés dans la baie de Marseille et sont représentatifs d'une zone portuaire contaminée bien que chaque port présente ses spécificités.

Ils constituent un puits de contamination et peuvent potentiellement être remis en suspension au cours d'un dragage par exemple. L'arrêté du 14 juin 2000 précise deux seuils N1 et N2 de contamination chimique pour les teneurs en métaux qui permettent le classement du sédiment considéré et autorisent ou non son entreposage ou sa réutilisation (GEODE, novembre 2007). Le tableau 8 reprend ces teneurs en métaux pour les deux seuils. Globalement les sédiments contaminés dragués représenteraient 6 millions de tonnes en France.

Métaux	*N1 (mg/kg)*	*N2 (mg/kg)*
As	25	50
Cd	1.2	2.4
Cr	90	180
Cu	45	90
Ni	37	74
Pb	100	200
Zn	276	552

Tableau 8 : Teneurs en métaux pour les deux seuils de contamination chimique.

I.5.Déchets ménagers broyés (fraction > 30 mm)

Les déchets ménagers récoltés par l'INERIS correspondent à la fraction supérieure à 30 mm et proviennent du centre de tri mécano-biologique de Ploufraga dans les Côtes d'Armor. Ils proviennent d'une collecte non sélective afin de préparer au tri mécano-biologique pour séparer la fraction fermentescible des ordures ménagères.

Chaque année en France, un habitant produit 354 kg d'ordures ménagères. Les calculs sont réalisés par l'ADEME à partir des tonnages des poubelles des ménages (hors déchets verts) collectées par les collectivités locales. Les ordures ménagères résiduelles sont essentiellement composées de déchets putrescibles ; 31 %, dont 23 % de déchets alimentaires (restes de cuisine). Viennent ensuite les éléments fins (13 %), les papiers (10 %, dont 3 % de journaux magazines revues et autant d'imprimés publicitaires), les plastiques (11 %, dont moins de 2 % de bouteilles et flacons en PET et polyoléfines) et les textiles sanitaires (11 % dont 6 % de textiles sanitaires fraction hygiénique). Le tableau 9 reprend la composition globale des déchets d'ordures ménagères d'après l'ADEME en 2007. Ces pourcentages peuvent varier d'une région à une autre mais cette composition reste valable dans sa globalité.

Catégories	*Composition en pourcentage*
Déchets putrescibles	30.93
Papiers	10.33
Cartons	5.69
Composites	1.69
Textiles	2.32
Textiles sanitaires	10.50
Plastiques	11.43
Combustibles NC	2.44
Verre	5.75
Métaux	2.87
Incombustibles NC	2.57
Déchets dangereux	0.81
Eléments fins <20 mm	12.67
Total	100

Tableau 9 : Composition globales des déchets d'ordures ménagères en 2007 (d'après l'ADEME).

II. Protocoles expérimentaux de lixiviation et de percolation.

II.1. Lixiviation de 5 déchets selon la norme EN 12457-2 :

II.1.1. Détermination de la teneur en eau des échantillons :

Dans un premier temps, la teneur en eau des échantillons doit être évaluée afin de connaître l'équivalent en masse sèche introduite pour les expérimentations de lixiviation et de percolation.

Tout d'abord, 20 g de chaque échantillon est placé à l'étuve à 105 °C pendant 24 h pour obtenir la masse sèche des différents échantillons (Ms). Ensuite, ces échantillons sont pesés pour obtenir la masse sèche après le passage à l'étuve et déterminer le taux de matière sèche (TS) et le taux d'humidité (TH).

TS = 100 * Ms/Mh et TH= 100 * (Mh-Ms)/Mh

Les résultats des masses humide, sèches et des taux de matière sèche et d'humidité sont compilés dans le tableau 10 suivant.

Nom échantillon	***Masse humide (Mh) en g***	***Masse sèche (Ms) en g***	***Taux de matière sèche en %***	***Taux d'humidité en %***
Bauxaline	20.032	15.63032	78.1	21.9
MIOM	15.3426	12.706	82.81	17.19
Déchets	10.0783	4.8916	48.54	51.46
Sédiments de Marseille	20.06353	13.73633	68.5	31.5
Boues de station d'épuration	20.07512	7.347	36.6	67.4

Tableau 10 : Récapitulatif de la détermination de la teneur en eau des échantillons.

II.1.2. Lixiviation en batch

Une masse de 100 g de masse sèche du déchet étudié est placée dans un flacon d'1 L à laquelle on ajoute une quantité de lixiviant (L) qui permet d'obtenir un rapport liquide-solide (L/S) = 10 L/kg au cours de l'extraction.

L = (10 – TH/100)*Ms.

Ensuite, les flacons bouchés sont placés dans l'agitateur rotatif pour être agités pendant 24 h.

A partir du ratio liquide-solide et de la masse sèche du déchet, nous pouvons en déduire la masse humide du déchet à introduire et le volume d'eau mQ à ajouter (tableau 11).

Nom échantillon	*Ms (g) par L*	*Mh (g) par L*	*Volume d'eau mQ à ajouter en mL*
Bauxaline	100	127.984	978.1
MIOM	100	105.724	994.6
Déchets ménagers broyés	100	167.092	959.8
Sédiments marins	100	146.062	968.5
Boues de station d'épuration	100	306.748	932.6

Tableau 11 : Récapitulatif de la masse humide de déchets à introduire et du volume d'eau mQ à ajouter pour obtenir un rapport L/S de 10.

II.1.3. Filtration frontale agitée

Une fois l'étape de lixiviation réalisée, il faut laisser décanter les échantillons pendant 15 minutes.

Les boues de stations d'épuration et les déchets broyés nécessitent une étape de centrifugation avant d'être filtrés. Pour ce faire, ils vont être centrifugés à 4560 tours/min à une température de 20 °C pendant 30 minutes.

Les membranes de filtration sont préalablement lavées 3 fois par un volume de 250 mL d'eau mQ pour éviter tout risque de relargage de carbone.

Afin d'éviter la prolifération de bactéries dans les lixiviats au cours du temps, une solution antimicrobienne (solution d'azide de sodium) a été préparée puis ajoutée aux lixiviats (400 µL d'une solution à 2M dans 1 L d'échantillon).

Les lixiviats sont obtenus après filtration à 0,45µm et 2kDa puis après empoisonnement à l'azide de sodium, ils sont déposés à 4°C et dans le noir. Ils ne devront pas être agités pendant tout le suivi d'évolution temporelle (550 jours) pour éviter la remise en suspension « forcée » des contaminants. En effet, l'objectif est de simuler les conditions statiques d'une mise en dépôt. A chaque pas de temps, un volume de 30mL est prélevé à la seringue au milieu du flacon, pour l'analyse des teneurs en carbone, ions, métaux ainsi que pour l'analyse de tailles, le MEB et la fluorescence moléculaire.

Le schéma suivant reprend les différentes étapes du test en batch utilisé pour l'étude de l'évolution de la phase colloïdale des différents lixiviats de déchets au cours du temps (figure 15). A l'issue du suivi d'évolution temporelle, à t=550 jours, les différents flacons sont agités pour remobiliser les matières en suspension des déchets, puis les suspensions sont filtrées à 0,7 µm et ces filtres sont analysés par ICP-AES pour connaître la composition chimique des matières en suspension.

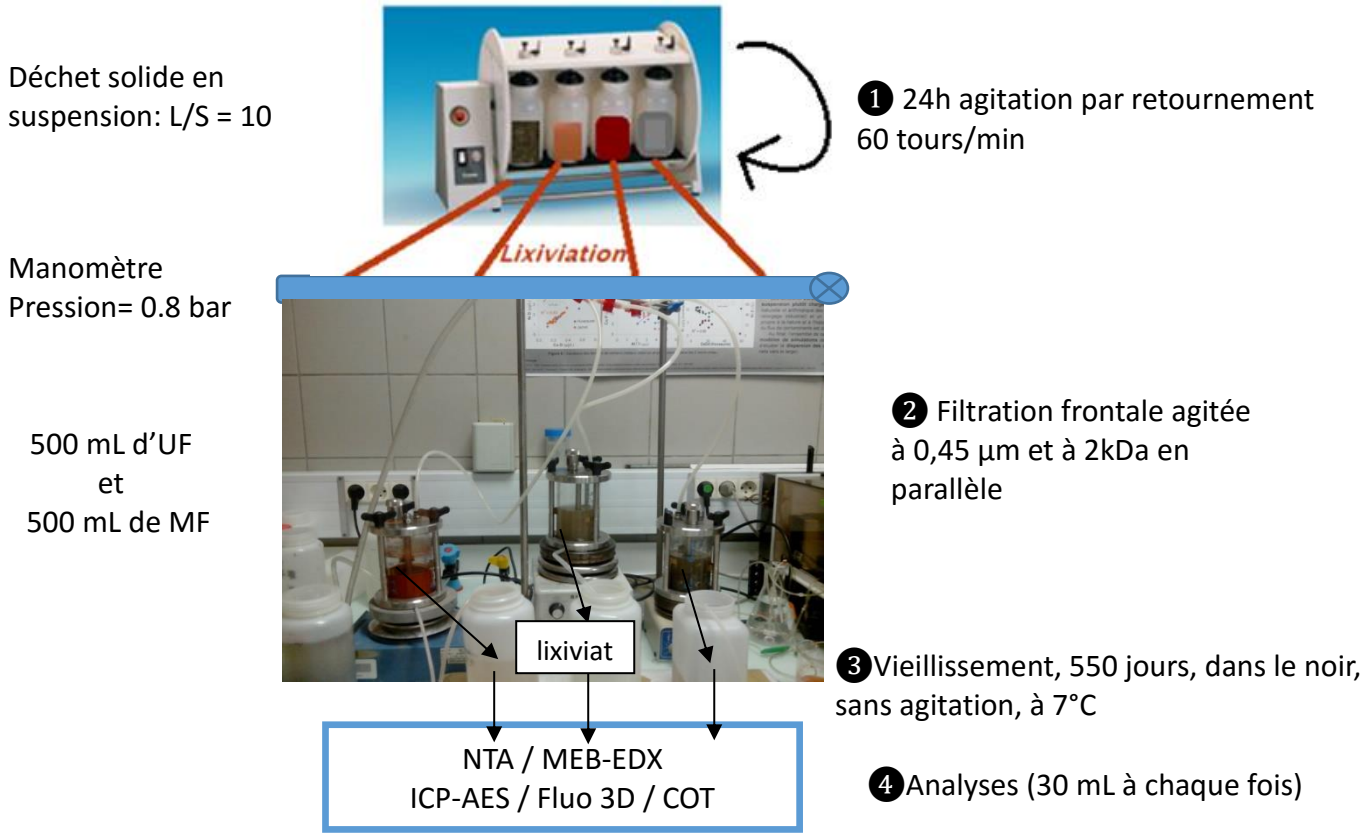


Figure 15 : Dispositif expérimental du test en batch.

Les choix des conditions de lixiviation (ratio L/S = 10, temps et vitesse d'agitation) sont conformes aux normes portant sur la méthodologie adaptée à l'étude de la lixiviation de déchets (EN 12457-2, XP X31-210 ou CEN, 2002b). Le rapport liquide-solide (L/S) est un paramètre clé de la caractérisation du comportement à la lixiviation des déchets. Dans le cas de l'essai statique utilisé en France, 100 g de déchet sont mis en contact avec un litre d'eau.

II.2. Percolation en colonne de 4 déchets industriels différents

L'essai de percolation en colonne est ascendant (voir figure 16). Les colonnes utilisées sont en verre, de diamètre interne 2.6cm. L'étanchéité de celles-ci est assurée par deux bouchons en bas et en haut. L'échantillon est tassé plusieurs fois lors de sa mise en place dans la

colonne à l'aide d'un poids (conformément à la norme XP CEN/TS 14405). Afin de prévenir tout bouchage des tuyaux, des filtres en laine de quartz sont placés à chaque extrémité. L'alimentation de la colonne s'effectue via une pompe péristaltique *Cartridge Pump Thermo Scientific* dont le débit est fixé à 0.06mL/min (4 tours par minute). Les connexions entre la pompe, les colonnes et l'échantillonneur automatique sont réalisés avec les tuyaux *Tygon R307 yellow/yellow*. En sortie de colonne, les différentes fractions de lixiviats sont récoltées par un échantillonneur automatique *Waters Fraction Collector* programmé pour collecter toutes les 10 heures.

Les échantillons de déchets ont préalablement été broyés manuellement puis tamisés par un tamiseur automatique à vibrations sur tamis de 2 mm (sauf pour les MIOMs tamisés à 4 mm conformément à la recommandation RECORD 93-0110/1A) après séchage à l'étuve à 60°C. Chaque échantillon de déchet a été par la suite mélangé afin de garantir l'homogénéisation de l'échantillon. Le sable de Fontainebleau utilisé pour les colonnes doubles a été préalablement lavé avec de l'acide nitrique (HNO_3 10%) et de la soude (NaOH 10%), rincé à l'eau mQ puis séché à l'étuve pendant 24h à 70°C.

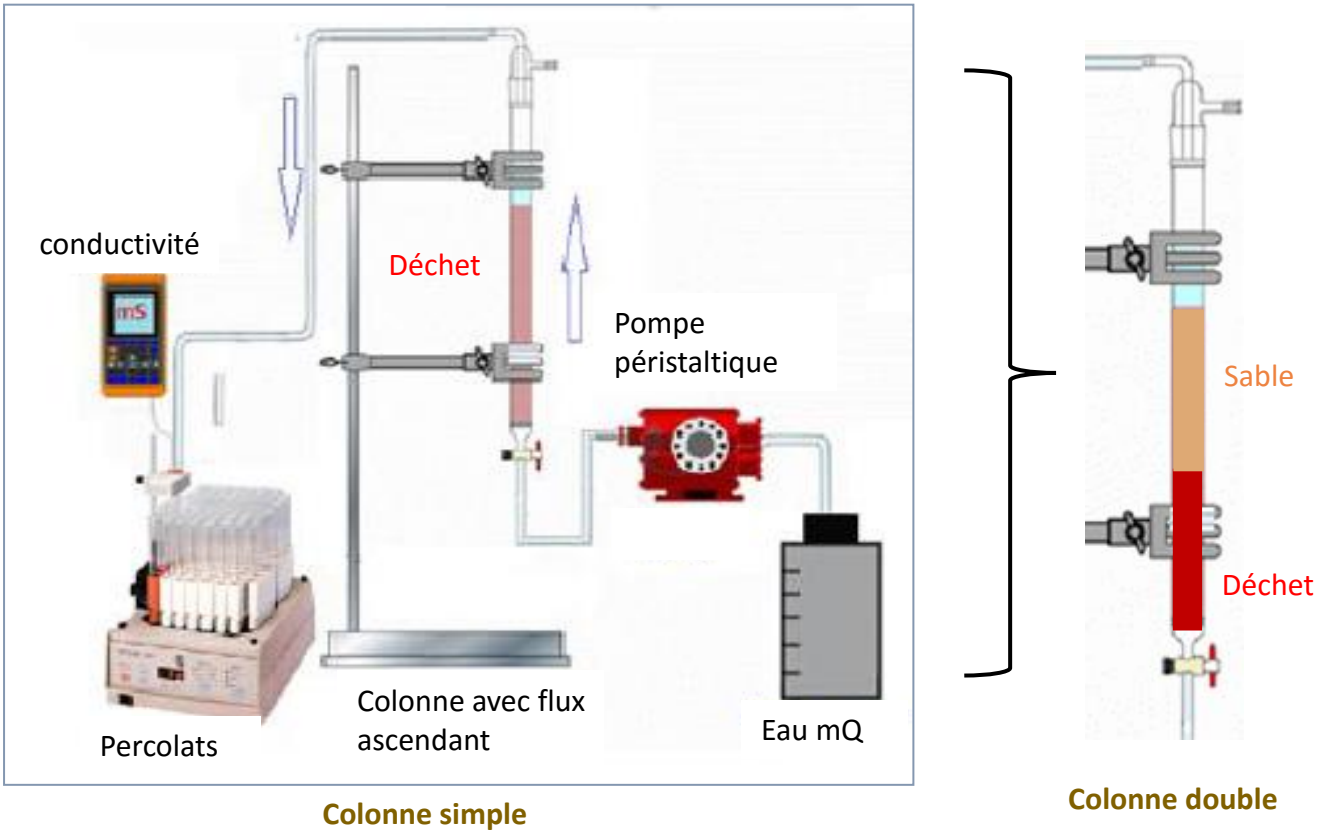


Figure 16: Représentation du montage de l'essai de percolation en colonne ascendante.

II.2.1. Mise en place des colonnes

L'échantillon sec (de masse connue) est placé dans la colonne, tassé selon une procédure normée (XP CEN/TS 14405), jusqu'à une hauteur de 15cm. Pour la colonne double, 15 cm de sable de Fontainebleau (masse sèche connue) est placé par-dessus la première avec de la laine de quartz placée entre les deux.

L'ensemble du matériel (les seringues, filtres, tuyaux, laine de quartz…) a été préalablement lavé avec HNO_3 10% et NaOH 10% puis rincé à eau mQ. Les caractéristiques majeures du test de percolation ont été résumées dans le tableau 12 suivant.

Diamètre de la colonne	2.6 cm
Hauteur de déchets	15 cm (simple) – 30 cm (double)
Volume de la colonne occupé par le déchet	79.60 cm^3 (simple) – 159.20 cm^3 (double)
Volume des fractions récoltées	30 mL (15 mL MF + 15 MF UF)
Rapport L/S correspondant	Variable : de 1 à 36

Tableau 12: Caractéristiques du test de percolation

Les choix expérimentaux ont été faits en accord avec la norme XP CEN/TS 14405. Dans le cas de l'essai normé de lixiviation dynamique, au fur et à mesure du processus de lixiviation, le ratio L/S croît jusqu'à au moins L/S 10.

La vitesse d'élution a été choisie comme étant la plus petite possible de telle sorte que les interactions entre l'eau mQ et les déchets aient le temps de se mettre en place. Le sable a été choisi car il est considéré comme étant un matériau inerte et représente, dans notre étude, le milieu poreux le plus simple pour simuler un sol et comprendre les modes de transport des éléments chimiques. Un réplicat a été réalisé pour s'assurer de la fiabilité des résultats. L'expérience de percolation a été menée sur environ 3 semaines, l'objectif étant d'atteindre au moins 10-12 volumes poreux.

II.2.2. Fractionnement et isolement de la fraction colloïdale

Afin d'étudier les contaminants nano-particulaires émis par les déchets, les fractions récoltées de 30mL sont séparées de telle sorte que 15 mL soient micro-filtrés et 15mL ultra-filtrés. La fraction colloïdale est déduite par différence.

II.2.3.Test de détermination du volume de pores ayant participé à l'écoulement

Pour chaque colonne simple ou double, le traceur inerte utilisé est du KBr à 10 ou 100g.$L^{-1.}$ Les concentrations du traceur inerte ont été choisies de telle sorte que le KBr soit au-dessus du bruit de fond des colonnes. Les 15 fractions récoltées après son injection sont analysées par conductivité ionique et chromatographie ionique (quantification des bromures). Le suivi conductimétrique du traceur inerte a été réalisé sur les mêmes colonnes de déchets après lessivage des colonnes par l'eau mQ.

III. Analyse des lixiviats et des percolats.

Toutes les analyses ont été réalisées sur les échantillons de lixiviats (prélèvement de 30mL à chaque pas de temps de t=1j à t=550j) et percolats (volumes récoltés chaque 30mL) après filtrations et ont été comparées aux analyses d'échantillons blancs. Ceux-ci ont été obtenus en leur faisant subir les mêmes protocoles expérimentaux dans les mêmes types de flaconnage et dans les mêmes conditions expérimentales que l'échantillon.

III.1. Distribution en tailles

Elle a été étudiée par analyse au Granulomètre laser de type Nanosight Tracking Analysis NS500 (NTA) de Malvern suite aux problèmes de mesures obtenues par la méthode classique DLS. L'analyse NTA permet d'étudier la taille de chaque particule d'une taille allant de 10 à 2000 nm et pour une concentration de 10^7 à 10^9 particules.mL^{-1}. L'excitation des molécules est réalisée à l'aide d'une source laser de 405 nm et une caméra CCD permet de les visualiser. Le logiciel utilisé pour l'analyse des données est le NTA 2.3 build 33. Le logiciel va calculer le carré moyen du déplacement des particules et convertir cette valeur en taille grâce à l'équation de Stockes - Einstein. Pour augmenter la fiabilité des résultats, trois mesures par échantillon ont été réalisées sous flux régulier (grâce à une pompe à seringue) permettant de diminuer le phénomène de sédimentation qui peut avoir lieu au cours du temps. Cette technique permet l'analyse d'échantillons polydisperses et chimiquement hétérogènes, comme c'est le cas pour nos échantillons. Pour pouvoir comparer un même échantillon en terme de nombre de particules par mL, il convient d'utiliser les mêmes paramètres analytiques (camera level notamment).

III.2. Analyse chimique

III.2.1. l'ICP-AES (Inductively coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy).

Les échantillons de déchets ont subi une minéralisation acide (à l'eau régale) assistée par micro-onde dans le but de quantifier par ICP-AES les métaux présents dans les échantillons solides de départ et de permettre une normalisation des teneurs en métaux émis durant l'essai de percolation en colonne par kg de déchets. 250 mg de déchets ont été mélangés avec une solution d'eau régale (15 mL HCl + 5 mL HNO_3). Une fois le dégazage des échantillons terminé, ces échantillons sont placés dans un micro-onde pour effectuer la minéralisation acide pendant 30 minutes à 1200 W et à température maximum de 200 °C à l'intérieur des flacons.

Pour les lixiviats et les percolats, 5 mL d'échantillon a été prélevé puis mélangé avec 10 mL d'eau mQ et un volume de 100 µL d'HNO_3 63% de qualité ultrapur a été rajouté pour obtenir une solution à pH 2, évitant ainsi l'hydrolyse.

L'ICP-AES permet de caractériser et quantifier les métaux. Elle consiste à ioniser un échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon. Les atomes de la matière à analyser sont ainsi transformés en ions par une torche à plasma à une température de l'ordre de 6000 K. Pour l'ICP optique, on se base sur le fait que les électrons des atomes excités (ionisés) émettent, en retournant à leur état fondamental, un photon dont l'énergie est caractéristique de l'élément. La lumière ainsi émise par le plasma est analysée par un réseau polychromateur. Elle est donc détectée et mesurée, et son intensité est enfin comparée à celle émise par le même élément contenu dans un échantillon de concentration connue analysé dans les mêmes conditions. Des droites d'étalonnage pour chaque élément chimique analysé sont réalisées dans la gamme de concentration de l'élément de l'échantillon. La concentration des éléments est donnée généralement en µg/L.

	Al	*Fe*	*Si*	*Ag*	*As*	*Co*	*Cr*	*Cu*	*Mo*	*Ni*	*Pb*	*Ti*	*Zn*
LD (µg/L)	14.40	3.10	10.80	2.32	17.84	3.57	19.01	4.53	3.12	6.73	17.4	0.5	4.42

Tableau 13 : Limites de détection des éléments métalliques dosés par ICP-AES

L'ICP-AES a montré des limites de détection qui nous ont semblé raisonnables pour estimer l'aspect du risque de toxicité dans l'environnement. Nous avons donc fait le choix de ne pas quantifier les métaux en ICP-MS.

III.2.2. La chromatographie ionique (Dionex DX-120)

Cette technique, uniquement utilisée pour l'analyse des percolats, permet d'identifier les cations et les anions présents majoritairement dans les échantillons étudiés.

Le principe consiste en un échange d'ions sur résine. L'échantillon est d'abord entraîné par une solution élutrice Na_2CO_3 9 mM. Ensuite, la séparation des ions s'effectue sur une résine échangeuse chargée positivement (pour la séparation des anions), et négativement (pour la séparation des cations). La rétention des ions indésirables de l'éluant se fait à travers le suppresseur (membrane en polyéthylène). Enfin, la détection des ions de l'échantillon est réalisée par un conductimètre et un chromatogramme représente la conductivité en fonction du temps. Le calcul de la concentration (mg/l) s'effectue en intégrant la surface des pics et en se reportant à la droite de calibration. Cette droite de calibration est réalisée à partir de standards commerciaux des ions recherchés.

III.3. Analyse des matières organiques

III.3.1. L'analyseur de carbone (TOC V-CSH/CSN, Shimadzu)

L'analyse de carbone reflète les quantités de matières carbonées présentes dans l'échantillon, telles que les substances naturelles de type humiques. Ces dernières peuvent représenter des phases porteuses significatives pour les espèces métalliques, y compris dans la fraction colloïdale. Il est donc nécessaire de mesurer cette quantité de carbone présent dans les différents échantillons. On peut définir le carbone total (TC) comme étant la somme du carbone organique (OC) et inorganique (IC). Le principe de l'appareil consiste en une combustion à haute température (680°C), effectuée dans un catalyseur qui permet de promouvoir la réaction d'oxydation de la MO en gaz carbonique. Les composés de combustion et de dégradation sont sous forme CO_2, et peuvent ainsi être analysés par

détection infrarouge. Lors de la mesure, 4 injections sont réalisées. Si la déviation standard est inférieure à 5 %, la valeur de carbone est la moyenne des 4 injections. Sinon, des injections supplémentaires sont réalisées pour obtenir une déviation standard acceptable (inférieur à 5 %). La courbe de calibration est tracée à partir d'une solution de carbonate et de bicarbonate de sodium pour les mesures de carbone inorganique et d'hydrogénophtalate de potassium pour le carbone organique. La limite de quantification est de 0.05 mg/L. Le flaconnage en quartz, avant utilisation, est passé à 900 °C pendant 3 heures afin d'éliminer toute trace de carbone organique.

III.3.2. Spectrométrie de fluorescence (F4500, Hitachi)

La fluorescence moléculaire est un processus d'émission dans lequel des molécules sont excitées par absorption d'un rayonnement électromagnétique. Les molécules excitées reviennent à leur état fondamental en libérant l'excès d'énergie sous forme de photons correspondant aux transitions de fluorescence. Il existe une relation linéaire entre l'intensité de fluorescence et la concentration jusqu'à un certain point au-dessus duquel la relation n'est plus valable. Cette analyse permet d'estimer la quantité et la nature de la matière organique fluorescente présente dans les échantillons. Aussi, les fluorophores présents dans le spectre 3D peuvent être classés par famille selon leur longueur d'onde d'émission et d'excitation.

Nom de famille des fluorophores	***Longueur d'onde d'excitation (nm)***	***Longueur d'onde d'émission (nm)***
Acide fulvique	260	380-460
Acide humique	320-360	420-460
Protéine	275	340

Tableau 14 : Caractéristiques des fluorophores (d'après Coble et al.) (Coble, 1996)

C'est une technique sensible et rapide, ne nécessitant pas de préparation de l'échantillon et elle est plus sensible que l'UV. Elle permet d'obtenir la signature spécifique des fluorophores de la matière organique.

Les résultats obtenus en fluorescence 3D seront à mettre en relation avec ceux obtenus au TOC-mètre puisque les fluorophores détectés proviennent des matières organiques des échantillons. Les données seront traitées suivant l'algorithme PARAFAC afin d'exploiter au

mieux les données. Après l'élimination des diffusions de Rayleigh et de Raman et la correction de l'effet d'écran, cette méthode va permettre de séparer les composants spectraux présents dans les matrices d'excitation et d'émission de fluorescence (Zhao, 2011).

Les conditions d'analyses utilisées sont les suivantes :

- Les gammes de longueur d'onde d'excitation et d'émission sont de 200 nm à 500 nm et de 200 nm à 600 nm respectivement. Le pas du balayage en excitation et en émission est de 5 nm et la vitesse de balayage est de 2400 nm.min-1. Les fenêtres d'excitation et d'émission utilisées sont de 5 nm. Enfin le voltage du photomultiplicateur est de 700 V.

III.4. Microscopie électronique à balayage couplée

La microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à une sonde d'analyse par énergie dispersive aux rayons X (EDX) permet de valider les analyses morphologiques et chimiques obtenues par les autres techniques. La morphologie, la taille des échantillons et la composition élémentaire qualitative sont étudiées. Néanmoins, la difficulté réside en la préparation des échantillons pour l'analyse en microscopie. En effet, les échantillons doivent être sous forme « solide » pour pouvoir être observés. Plusieurs essais comparatifs de préparation des échantillons ont été testés tels que le séchage à l'air libre, la lyophilisation, la filtration frontale simple. Cette dernière a présenté les résultats les plus satisfaisants : 250 µL des lixiviats des différents déchets ont été mélangés à 2,25 mL pour obtenir une concentration adéquate de particules et un volume suffisant de filtration. Les suspensions ont été filtrées sur des filtres en polycarbonate de seuil de coupure 0.2 µm. Ainsi, par cette bonne dispersion, on s'affranchit des éventuels problèmes de superposition de couches de particules et la filtration de l'échantillon est homogène. Les filtres ont ensuite été séchés à l'air libre puis conditionnés dans des boites à pétri propre en attendant leur analyse en microscopie MEB-EDX. Les analyses ont été réalisées par un microscope Zeiss Supra 40 VP, colonne Gemini équipé d'un système EDX (Oxford Instruments) pour la composition chimique.

Les conditions d'analyse sont les suivantes : Nous avons choisi le mode contraste chimique pour pouvoir repérer plus facilement les particules métalliques (brillantes) par rapport aux

matières carbonées (noire). La tension d'accélération a été choisie à 18 kV, le diamètre du diaphragme est de 60 µm et la distance de travail est d'environ 8 mm.

IV. Conclusion sur la stratégie d'étude choisie pour la thèse.

Les deux tests de lixiviation en batch et de percolation en colonne sont complémentaires et permettent d'évaluer le risque potentiel de ces déchets dans l'environnement. D'une part, nous allons pouvoir estimer le risque maximal d'émission des éléments métalliques de chacun des déchets puis d'autre part, nous pourrons évaluer les modes de transport des éléments métalliques/métalloides dans l'environnement. Ceci est résumé par la figure 17 suivante.

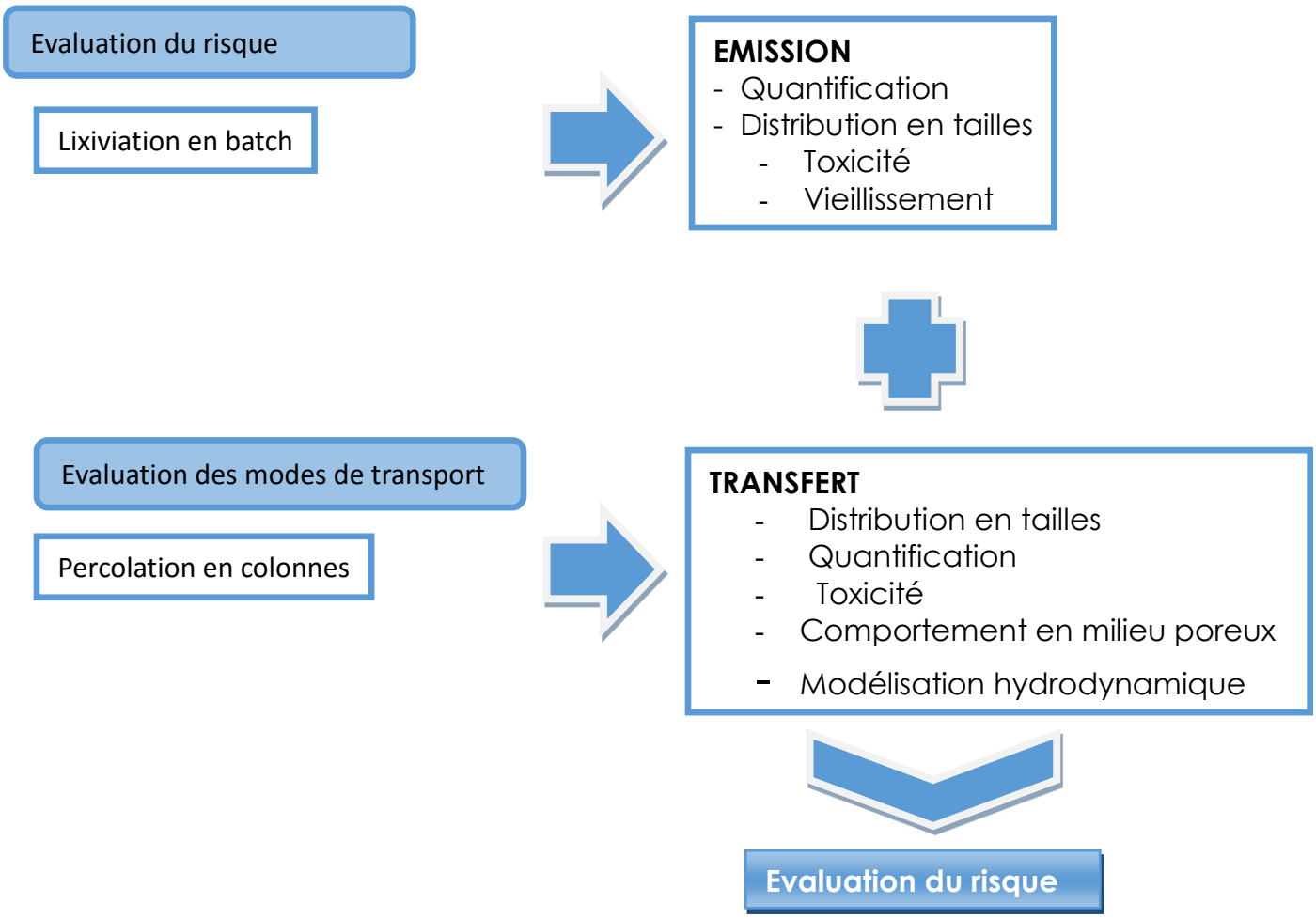


Figure 17 : Schématisation de la stratégie d'étude mise en place

Chapitre 3 : Emission des nanoparticules et colloïdes issus de différents déchets.

Ce chapitre va s'articuler autour de deux parties différentes.

La première partie va traiter de la comparaison des mesures de tailles d'échantillons polydisperses par DLS/NTA. En effet, comme vu dans le chapitre 1, la taille est un paramètre clé pour comprendre les interactions entre nanoparticules. La DLS est la technique la plus utilisée pour connaître de façon rapide et efficace la distribution en tailles des nanoparticules en suspension. Cette technique est fiable uniquement pour des échantillons homogènes chimiquement puisque le coefficient de réfraction caractéristique de l'échantillon doit être fourni. Dans notre cas, il a fallu trouver une autre technique analytique capable de fournir des résultats fiables pour des échantillons hétérogènes et très polydisperses. C'est pour cela que nous nous sommes tournés vers le NTA. La première partie de ce chapitre est consacrée à la comparaison des résultats obtenus par les deux techniques analytiques afin de comprendre pourquoi notre choix s'est arrêté sur le NTA.

La seconde partie traitera l'évolution au cours du temps de l'émission de nanoparticules et colloïdes issus de différents déchets. En effet, l'émission des nanoparticules et colloïdes issus de différents déchets est une étude importante qui s'inscrit dans une démarche d'évaluation de risques des déchets dans l'environnement. En effet, jusqu'à présent peu d'études se penchent sur l'émission des colloïdes issus de déchets divers et cette étude représente donc un enjeu majeur. De plus, les rares études traitant du sujet s'intéressent à l'émission à un instant t mais ne regardent pas leurs évolutions au cours du temps. C'est aussi dans ce contexte que l'étude de l'évolution dans le temps des nanoparticules et colloïdes issus de différents déchets s'inscrit et elle va permettre d'affiner leurs comportements dans l'environnement.

I. Mesures de taille d'échantillons hétérogènes et polydisperses

I.1. Comparaison des mesures réalisées par deux techniques : DLS/NTA

Avant de présenter les résultats obtenus par l'étude de l'évolution dans le temps des nanoparticules issues des différents déchets, une étude préalable a été menée pour

comparer l'efficacité de deux techniques analytiques pour la mesure de taille et de potentiel zêta : la méthode classique de diffusion de la lumière (Dynamic Light Scattering, DLS) et la technique récente du NTA (Nanoparticles Tracking Analysis). Les deux techniques ont été utilisées simultanément pour garantir des échantillons strictement identiques. En effet, nous avons constaté une rapidité de l'évolution des lixiviats (de l'ordre de quelques heures). Il faut faire attention car les mesures DLS sont exprimées en pourcentage d'intensité diffusée. Il en résulte une surexpression avec la DLS de 6 ordres de grandeurs pour les plus grandes tailles mesurées. Ceci tend systématiquement à recentrer la distribution DLS vers les plus grandes tailles détectées en NTA.

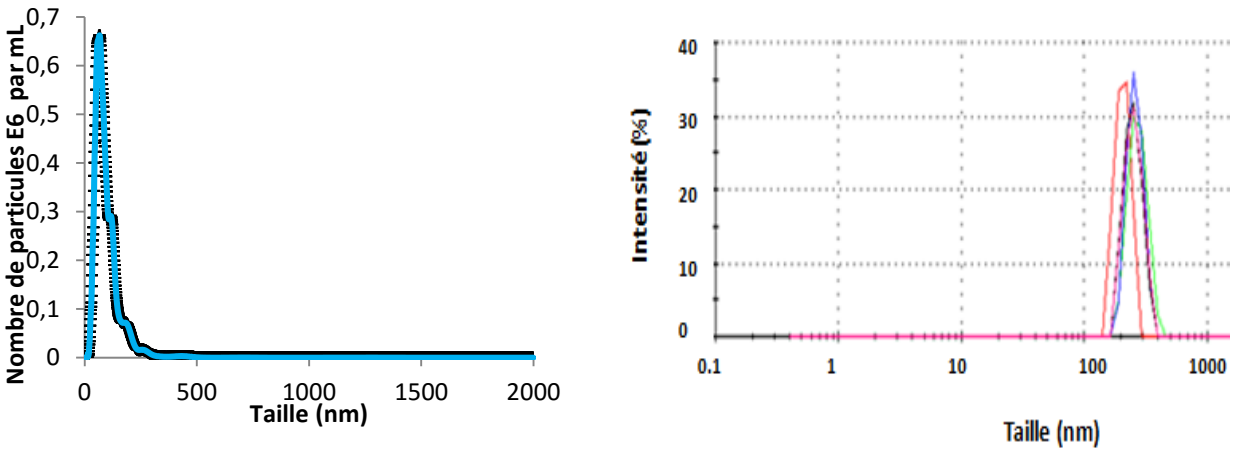


Figure 18: Distribution en taille de la fraction MF du lixiviat de Bauxaline® obtenue par NTA (à gauche) et par DLS (à droite).

D'après la figure 18, la Bauxaline® présente une classe de taille prépondérante centrée sur 60 nm et trois autres centrées sur 100 ; 160 et minoritairement à 230 nm respectivement par analyse NTA tandis que la mesure en DLS donne une distribution monomodale centrée sur 200 nm.

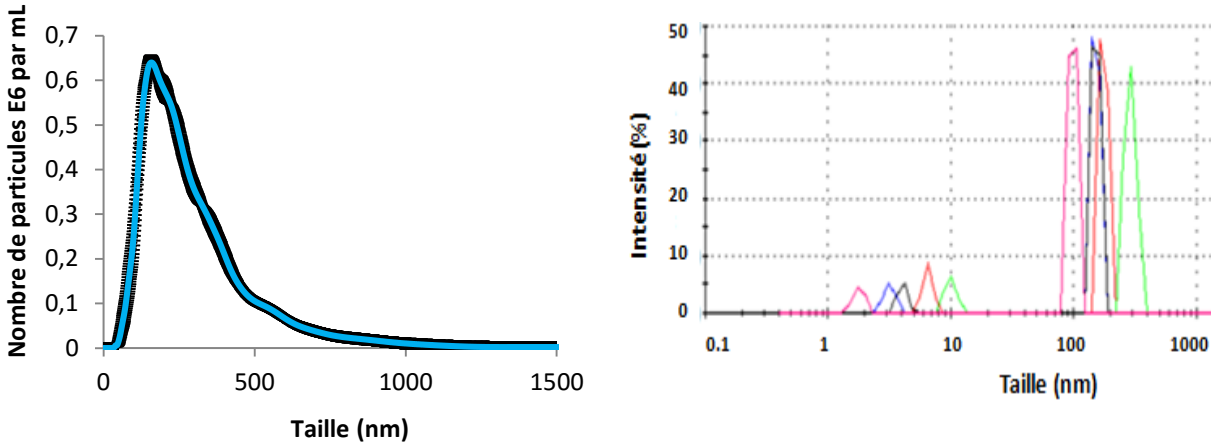


Figure 19: Distribution en taille de la fraction MF du lixiviat de boues de station d'épuration obtenue par NTA (à gauche) et par DLS (à droite).

D'après la figure 19, l'analyse NTA pour la fraction MF du lixiviat de boues de STEP montre une large distribution de taille centrée sur 150 nm mais étalée jusqu'à environ 750 nm tandis que la DLS donne une distribution bimodale : une classe centrée sur 176 nm et une autre sur 6.5 nm.

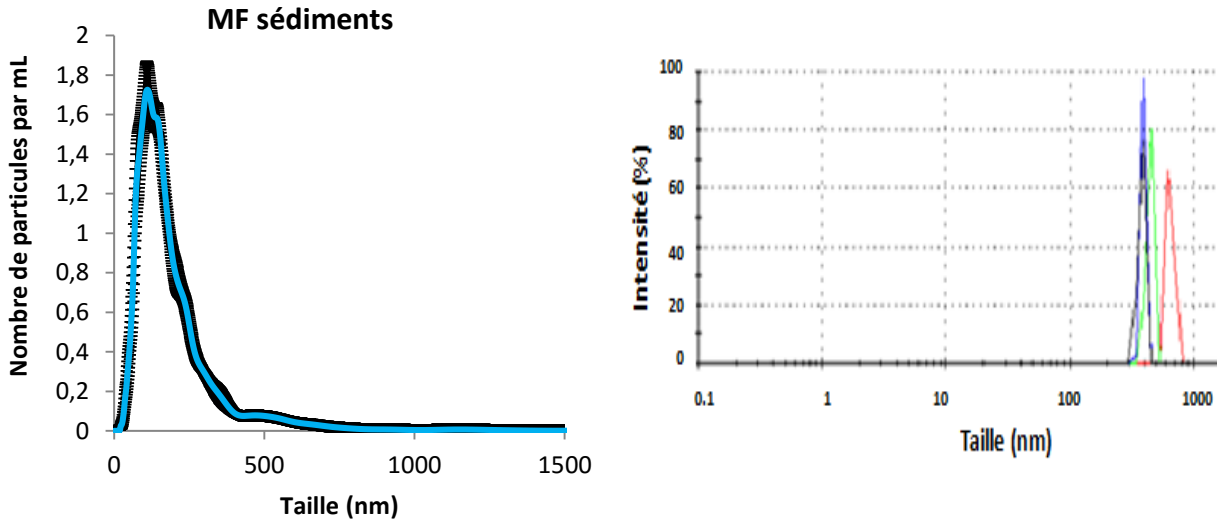


Figure 20: Distribution en taille de la fraction MF du lixiviat de sédiments marins obtenue par NTA (à gauche) et par DLS (à droite).

D'après la figure 20, la fraction MF du lixiviat des sédiments marins, une classe de taille majeure centrée sur 110 nm et un étalement des distributions jusqu'à 600 nm ont été détectés par le NTA. Par DLS on observe une classe de taille unique centrée sur 650 nm.

Pour chacun de ces trois échantillons, les barres d'erreurs ne sont pas significatives, ce qui peut souligner une bonne prise en compte de la complexité et hétérogénéité de ces échantillons.

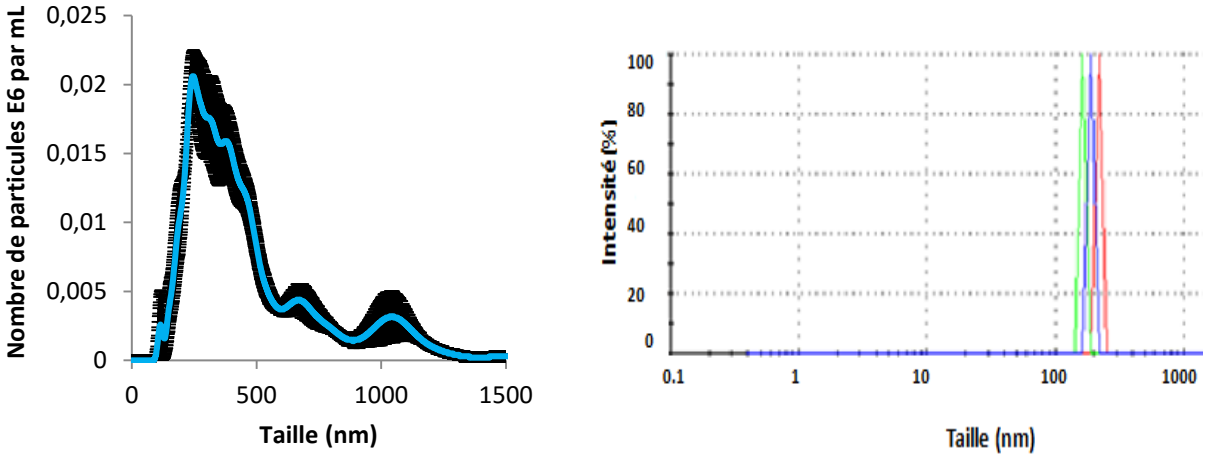


Figure 21 : Distribution en taille de la fraction MF du lixiviat de mâchefers d'incinération d'ordures ménagères obtenue par NTA (à gauche) et par DLS (à droite).

D'après la figure 21, la fraction MF des MIOMS présente par analyse NTA une distribution en taille particulière puisqu'elle est caractérisée par trois classes de taille bien marquées et centrées sur 350, 650 et 1050 nm. Ici les barres noires présentes sur le graphique représentent les barres d'erreurs sur chaque point de l'analyse NTA. On remarque qu'elles sont présentes de manière significative soulignant ainsi la complexité et l'hétérogénéité de l'échantillon en question. Par DLS nous n'avons qu'une classe de taille centrée sur 220 nm.

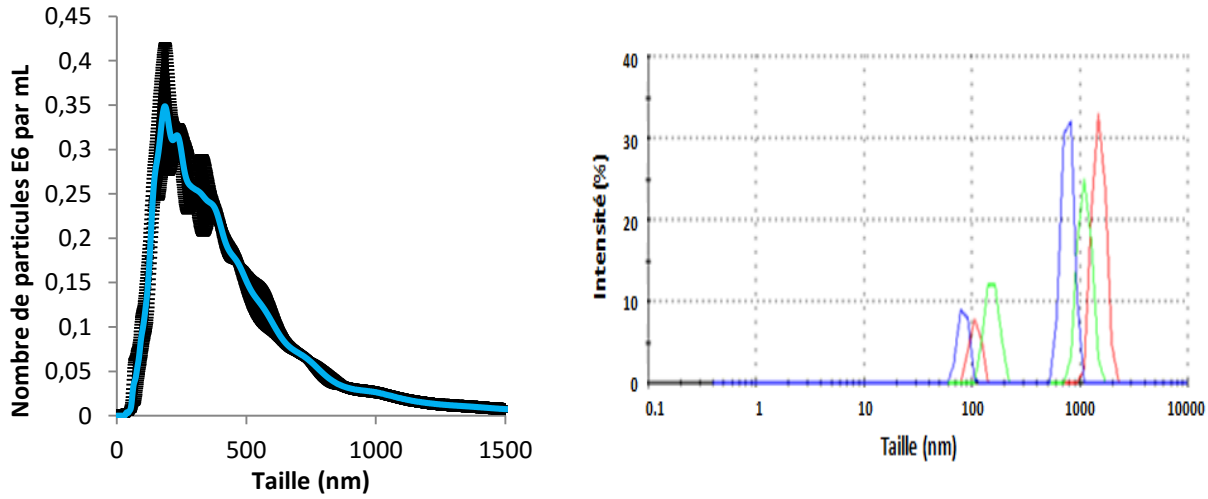


Figure 22: Distribution en taille de la fraction MF du lixiviat de déchets ménagers obtenue par NTA (à gauche) et par DLS (à droite).

D'après la figure 22, la fraction MF du lixiviat des déchets ménagers analysée par NTA présente une distribution en taille large, continue jusqu'à 1200 nm avec une classe de taille prépondérante centrée sur 200 nm. Pour l'analyse DLS, cet échantillon présente une distribution de taille bimodale : une classe centrée sur 1520 nm et une autre sur 108 nm

Ainsi, les classes de taille obtenues par DLS sont détectées par le NTA sauf pour les sédiments marins mais il est notable que le NTA présente une meilleure finesse dans ses résultats, puisque l'analyse statistique des milliers de particules analysées une par une permet d'obtenir une distribution (avec les marges erreurs) plus détaillée. Seuls les échantillons de STEP ont donné lieu à une assez bonne concordance des résultats. Pour les autres échantillons, la DLS et le NTA ne donnent pas les mêmes classes de taille majoritaires ni les mêmes gammes de tailles détectées sur l'ensemble de l'échantillon. Ce dernier point est illustré en particulier par les MIOMs et les déchets ménagers : le NTA détecte jusqu'à 1200 nm des particules, ce qui n'est pas le cas de la DLS dans le cas du MIOM et dans celui des déchets ménagers c'est la DLS qui détecte les plus grandes tailles jusqu'à 1520 nm.

Par ailleurs, nous avons voulu identifier les variabilités dans les mesures du potentiel zêta réalisées par la DLS d'une part et par le NTA d'autre part (tableau 15). La DLS fournit une valeur moyenne sur l'ensemble des mesures réalisées tandis que le NTA fournit une mesure de potentiel zêta particule par particule et relié à la taille. L'analyse NTA est donc plus complète et informative.

Les résultats obtenus sont les suivants :

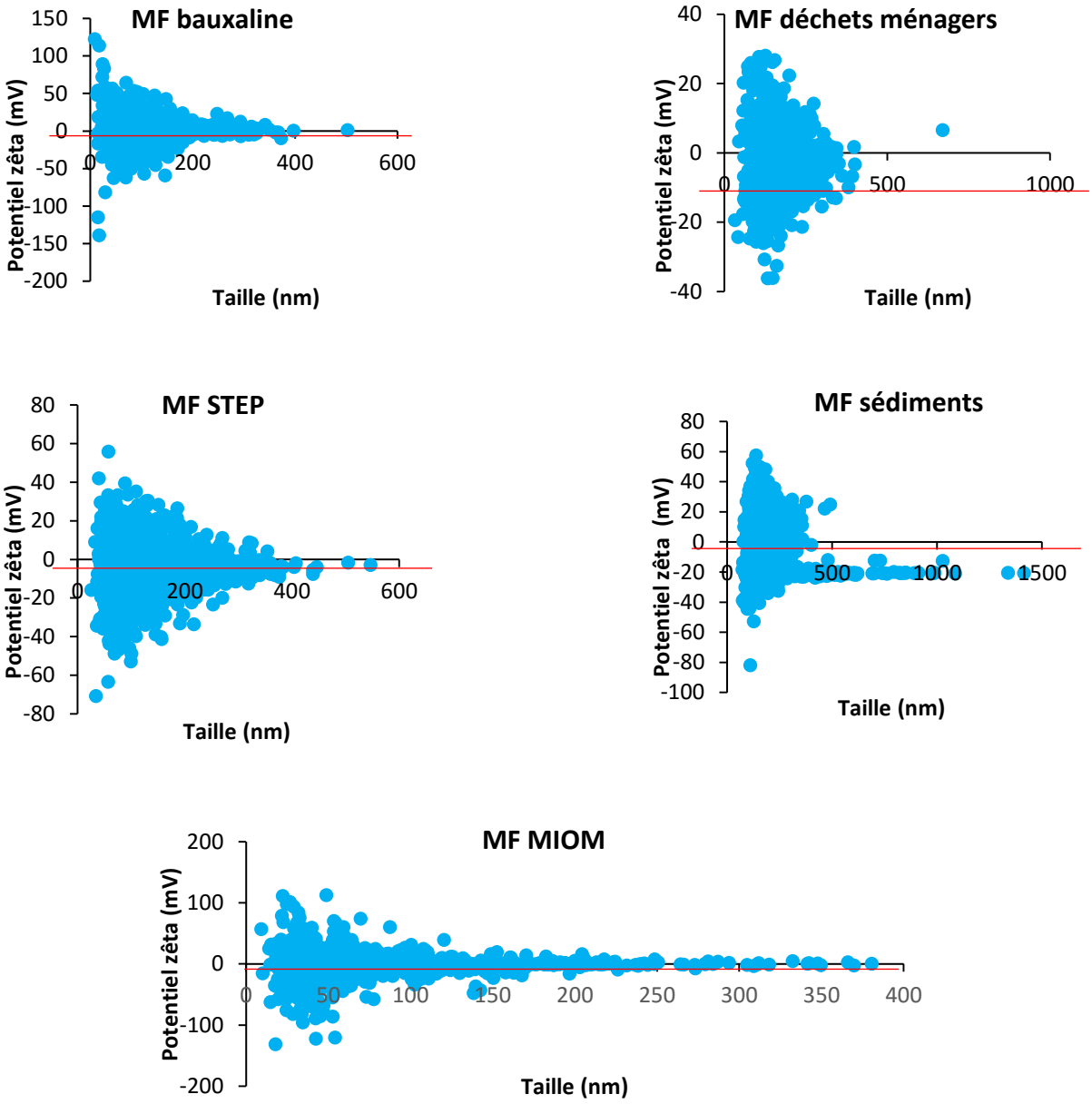


Tableau 15: Potentiel zêta en fonction de la taille obtenu par NTA (en bleu) et par DLS (en rouge) pour les différents échantillons.

En ce qui concerne les mesures de potentiel zêta réalisées par NTA, on observe la même tendance pour les échantillons de Bauxaline®, de boues de STEP et de MIOMs. Pour des particules de tailles inférieures à 50 nm, le potentiel zêta est soit très positif soit très négatif (≤ -50 mV ou ≥ 50 mV). Quand la taille des particules augmente, le potentiel zêta est beaucoup moins contrasté et fluctue autour de 0 mV. De plus, pour les résidus de bauxite, beaucoup de particules présentent un potentiel zêta positif.

Pour les déchets ménagers broyés, beaucoup de particules ont un potentiel zêta compris entre -10 mV et +10 mV. Donc le potentiel zêta moyen converge vers 0 mV.

Pour les sédiments marins, la majorité des particules présente un potentiel zêta compris entre -40 mV et 40 mV. Mais les résultats se distinguent par une singularité : autour de -20 mV, le potentiel zêta est indépendant de la taille. Les particules restent chargées négativement au-dessus de 350 nm.

Pour chacun de ces échantillons, la DLS a donné une valeur moyenne faiblement négative (entre -2.6 mV et -9.0 mV).

La détermination du potentiel zêta est importante pour comprendre les phénomènes d'agrégation et de stabilité des suspensions colloïdales. Dans notre cas, le potentiel zêta moyen obtenu par NTA et DLS étant proche de zéro, indique que nos échantillons peuvent s'agréger et donc que les suspensions ne sont pas stables. Néanmoins, le NTA permet de souligner que la valeur absolue du potentiel zêta de certaines nanoparticules est supérieure à 25 mV. Ces nanoparticules en question seraient stables en suspension, ce qui est confirmé par la persistance de la fraction colloïdale dans les expériences de vieillissement. Dans le tableau suivant (tableau 16) sont répertoriées les valeurs de potentiel zêta moyen obtenues par DLS et NTA :

Noms des échantillons	*Potentiel zêta moyen obtenu par DLS (mV)*	*Potentiel zêta moyen obtenu par NTA (mV)*
MF Bauxaline	-6.43	-1.4±2.4
MF Sédiments	-5.43	-9±3.5
MF MIOM	-3.065	-1.1±0.2
MF boues de STEP	-5.655	-6±0.1
MF déchets ménagers	-10.95	-2.6 ±0.5

Tableau 16: Potentiel zêta moyen obtenu par DLS et NTA pour les échantillons.

Le NTA est une technique fiable pour mesurer la taille et le potentiel zêta des nanoparticules présentes en suspension. De plus, le fait que le NTA soit capable de mesurer le potentiel zêta de chaque particule représente un gain significatif d'informations par rapport à la valeur moyenne obtenue par DLS. Le NTA prend plus en compte les petites particules que la DLS.

Afin d'éclaircir les capacités aux limites des deux techniques, nous avons réalisé des tests avec des échantillons de billes de latex de 100nm à différentes concentrations (forte et faible concentrations). Ces tests de fiabilité DLS ont été réalisés sur des standards (bille de latex de diamètre de 100 nm) pour identifier l'influence de la dilution sur la mesure de la taille des particules de l'échantillon étudié et l'importance de travailler en flux continu. Le spectromètre DLS n'étant pas équipé de cellule à flux continu, nous avons donc comparé les mesures de DLS en mode statique à celles du NTA à la fois en statique (pour se mettre dans les mêmes conditions que la DLS) et en flux continu. Voici donc les résultats obtenus pour les analyses en flux continu et les analyses en statique effectuées au NTA avec différents facteurs de dilution.

Facteur de dilution	*Taille (nm)*	*Nombre de particules valides*	*Nombre total de particules*	*% part valides/part totales*
100	95 +- 16	19188	40066	47.9
500	100+-25	7180	12697	56.5
1000	99+-28	3567	6003	59.4
2000	104+-29	1130	1893	59.7
2500	101+-16	1097	2312	47.7
2700	99+-32	1512	2584	58.5
3000	106+-29	446	732	60.9
4000	109+-48	330	453	72.8

Tableau 17: Influence de la dilution sur la taille, le nombre total de particules et de particules valides, le pourcentage de particules valides pour l'analyse en flux continu par NTA.

Facteur de dilution	*Taille (nm)*	*Nombre de particules valides*	*Nombre total de particules*	*% part valides/part totales*
100	100+-19	20015	49304	40.6
500	104+-25	5338	11504	46.4
1000	113+-61	2256	4626	48.8
2000	117+-42	855	1831	46.7
2500	100+-13	909	2032	44.7
2700	105+-31	1134	2505	45.3
3000	117+-45	714	1630	43.8

Tableau 18: Influence de la dilution sur la taille, le nombre total de particules et de particules valide, le pourcentage de particules valides pour l'analyse en statique par NTA.

D'après les tableaux 17 et 18, pour les résultats obtenus au NTA, d'après les écart-types sur les mesures, on observe une moins forte variabilité pour les analyses réalisées en flux continu par rapport à celles faites en mode statique. Par ailleurs, le pourcentage de

particules analysées valides est plus grand en flux continu. On peut donc conclure que les analyses en flux sont nettement plus représentatives des échantillons analysés que celles réalisées en statique.

A présent, comparons les résultats NTA (en flux continu) avec ceux obtenus par DLS (tableau 19) :

Facteur de dilution	*Taille (nm) par NTA*	*Taille (nm) par DLS*
100	95 +- 16	110.9+-24
500	100+-25	159.7+-51
1000	99+-28	169.4+-41
2000	104+-29	215.3+-119
2500	101+-16	187.2+-59
		1305+-292
		4678+-809
3000	106+-29	251.3+-89
		4976+-624

Tableau 19: Taille de l'échantillon standard (latex de 100nm) obtenue par NTA et par DLS.

Les résultats obtenus par DLS présentent une incertitude nettement plus importante que ceux obtenus par NTA. De plus à partir d'un facteur de dilution 2000, le NTA est encore capable de détecter le standard aux alentours de 100 nm alors que pour la DLS on constate que c'est beaucoup moins fiable et pour les facteurs de dilution encore plus grands, nous avons constaté l'apparition de pics « fantômes » par la DLS vers 1300 nm et 4500-5000 nm. Aussi cette technique n'est plus adaptée pour les faibles concentrations, même pour un échantillon monodisperse simple.

On peut donc conclure que le NTA est plus performante que la DLS et d'autant plus dans les milieux dilués. Le NTA, pour rappel est capable d'analyser des particules pour une gamme de concentration allant de 10^6 à 10^9 particules par mL. C'est donc pour ces raisons que les analyses de taille de nos échantillons à la fois polydisperses et hétérogènes sont réalisées à l'aide de cette technique analytique.

I.2.Suivi de l'évolution de la taille des échantillons par NTA

La distribution en taille des nanoparticules présentes dans les fractions micro (MF) et ultrafiltrées (UF) des différents lixiviats de déchets a été obtenue grâce à l'analyse au NTA. Pour obtenir la distribution en taille de la phase colloïdale, nous avons soustrait la concentration des particules présentes dans l'UF à celle du MF. Cette démarche est réalisable puisque les conditions d'analyse sont identiques pour les deux phases tout au long de l'étude. La figure 23 rassemble l'évolution de la taille des colloïdes présents dans les lixiviats des cinq déchets étudiés.

On observe que quelques heures après l'extraction, la concentration en particules présentes dans le lixiviat de STEP est de l'ordre de $1.0.10^7$ particules par mL alors que pour les autres échantillons (sédiments marins, déchets ménagers et mâchefers d'incinération d'ordures ménagères), la concentration des colloïdes présents dans les lixiviats est de l'ordre de de $2.5.10^6$ particules par mL et de $8.5.10^6$ particules par mL pour la Bauxaline®. Pour tous les échantillons, leur taille est comprise entre 100 et 200 nm pour la majorité des particules. Pour les boues de STEP, le maximum de la concentration en particules apparait au $22^{ème}$ jour avec $8.5.10^7$ particules par mL soit plus de 8 fois celle à T=0. Pour les sédiments marins, ce maximum est atteint au bout de 220 jours d'étude. Pour la Bauxaline® et les déchets ménagers, il est atteint au bout du $59^{ème}$ jour tandis que pour les MIOMs il est atteint au bout de 550 jours d'études. En comparaison du point initial, la distribution en taille est plus étalée pour tous les déchets étudiés.

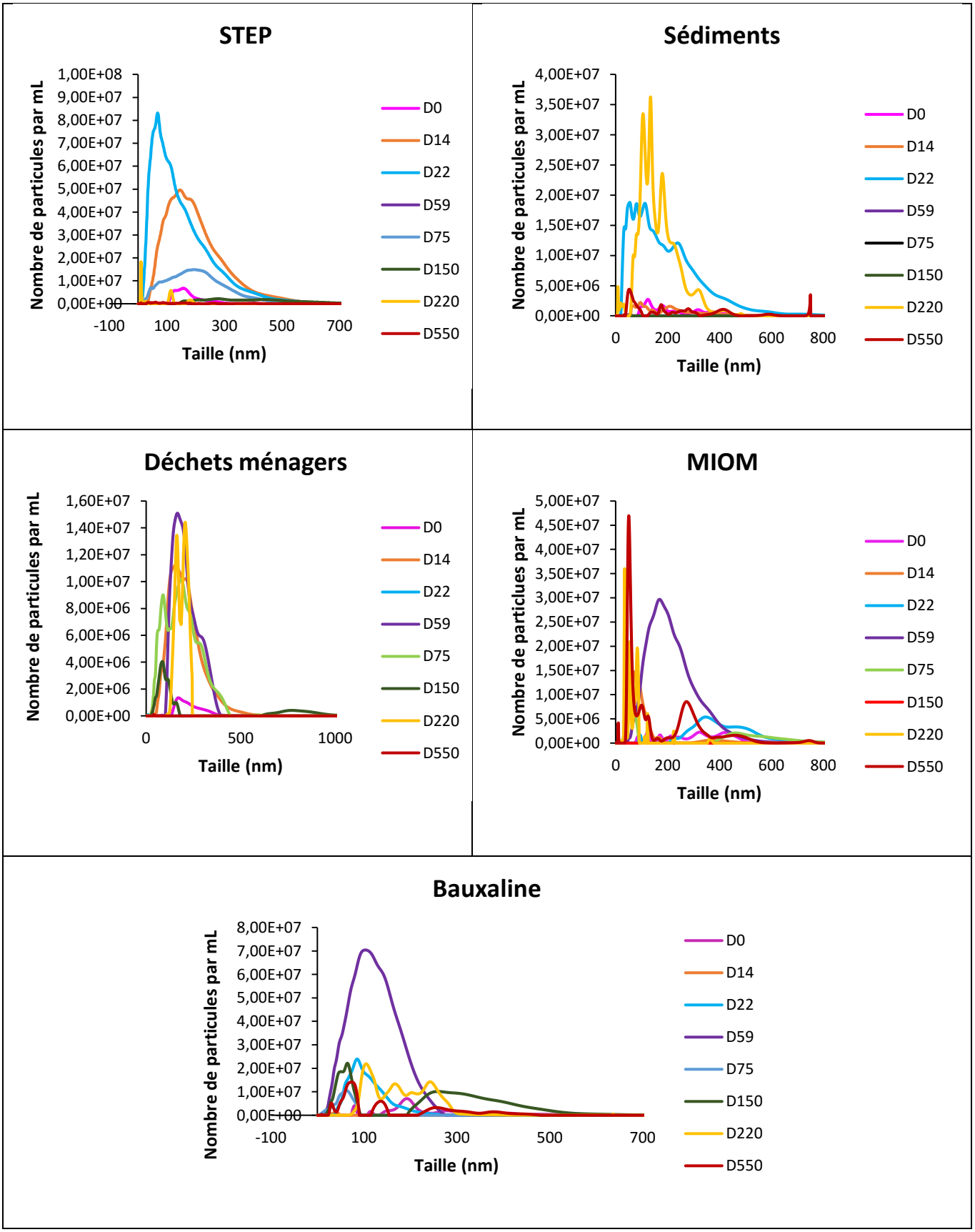


Figure 23 : Distributions en taille des colloïdes des différents échantillons obtenues par NTA.

En terme de processus, nous avons d'abord une augmentation de la phase colloïdale à partir de la suspension jusqu'à atteindre le maximum de colloïdes, puis de moins en moins de colloïdes sont détectés : le processus change parce que les colloïdes s'agglomèrent pour former de plus grosses molécules. De plus, pour les boues de STEP, les déchets ménagers et les MIOMs nous avons retrouvé une phase solide au 550ème jour de l'étude représentant respectivement 0.36 %, 0.006%, et 0.06 % du poids initial. Nous avons donc un phénomène de sédimentation qui s'ajoute à l'agglomération pour ces trois déchets. La phase colloïdale augmente à partir de la suspension jusqu'au 22ème jour. Après 550 jours de vieillissement, nous atteignons la composition finale de la suspension (si nous supposons avoir atteint l'équilibre) : les colloïdes sont toujours présents mais à des concentrations très faibles proches de la limite de détection de l'appareil analytique à l'exception des MIOMs qui correspond au maximum de leur concentration.

Le tableau 20 suivant récapitule les observations faites lors de l'évolution de la taille des colloïdes présents dans les 5 déchets étudiés.

	Nombre total de colloïdes à T=0	*Nombre total de colloïdes à T=550 jours*	*Jour où le nombre total de colloïdes est maximal*
Boues de STEP	$3{,}65.10^8$	$6{,}50.10^7$	22 ($1{,}30.10^{10}$)
Déchets ménagers	$1{,}73.10^8$	$6{,}25.10^5$	59 ($2{,}21.10^9$)
Sédiments	$3{,}33.10^8$	$3{,}85.10^8$	220 ($3{,}92.10^9$)
MIOM	$5{,}56.10^8$	$2{,}18.10^9$	550 ($2.18.10^9$)
Bauxaline®	$6{,}15.10^8$	$1{,}03.10^9$	59 ($9{,}10.10^9$)

Tableau 20 : Récapitulatif des données NTA sur la distribution en taille des colloïdes présents dans les échantillons.

En conclusion de cette partie, selon les résultats obtenus par le granulomètre laser NTA, les cinq déchets étudiés émettent toujours des colloïdes au bout d'un an et demi à des concentrations plus ou moins importantes selon le déchet (tableau 20). Les MIOMs présentent un comportement différent des quatre autres déchets, puisque c'est le seul déchet qui présente un maximum de concentration de colloïdes au bout de 550 jours d'expérience.

II. Evolution de la composition chimique des échantillons au cours du vieillissement

L'analyse du comportement des métaux au cours de l'essai de lixiviation en batch est faite de telle sorte que les concentrations en métaux mesurées dans la fraction colloïdale des lixiviats des déchets soient normalisées à la concentration en métaux mesurée par minéralisation acide assistée par micro-onde des déchets. Ceci permet de comparer l'essai de lixiviation en batch, qui montre les teneurs en métaux émis par le déchet au contact de l'eau et sous agitation pendant 24 heures avec un ratio L/S de 10L/kg de déchets et la minéralisation assistée par micro-onde des déchets, qui donne les teneurs en métaux totaux du déchet.

Les éléments métalliques dosés par ICP-AES sont : Al, Fe, Si, Ag, As, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Ti et Zn. Les éléments qui n'apparaissent pas dans les graphiques suivants (figure 24) sont ceux qui sont en dessous de la limite de détection de l'appareil.

Boues de STEP. D'après la figure 24, Fe, Al, Si, Mo, Cr, Zn, Co, Ni, mesurés dans la fraction microfiltrée du lixiviat des boues de STEP sont présents à la fin du test de vieillissement dans des concentrations plus ou moins importantes. Pb est le seul élément non présent après 550 jours : il doit sédimenter. Si, Al, Co, Cr, Mo, Zn, Fe, As, Si, Ni sont présents après 550 jours de vieillissement dans la phase dissoute et Cr, Mo, Zn, Fe, Al, Co and Ni dans la phase colloïdale. L'élément le moins mobilisable est le Fe et les éléments les plus mobilisables sont le nickel et le silicium tout au long de l'expérience. Les éléments Co, Ni et Si sont lixiviés continuellement pendant le test de vieillissement. Ceux qui sédiment au cours du temps sont Pb, Mo et Fe (Leurs concentrations diminuent à la fois dans la phase microfiltrée que la phase dissoute). Après 550 jours, leurs concentrations sont plus grandes et équitablement divisées entre MF et UF ce qui signifie que le processus de remobilisation prend sa place qui peut être mis en relation avec la matière organique naturelle sédimentée. Ni, Co et Al sont les éléments les plus présents dans la phase colloïdale. Notons que les teneurs en Al augmentent progressivement dans la fraction colloïdale : migration de la phase dissoute vers le colloïdale au cours du temps certainement par précipitation.

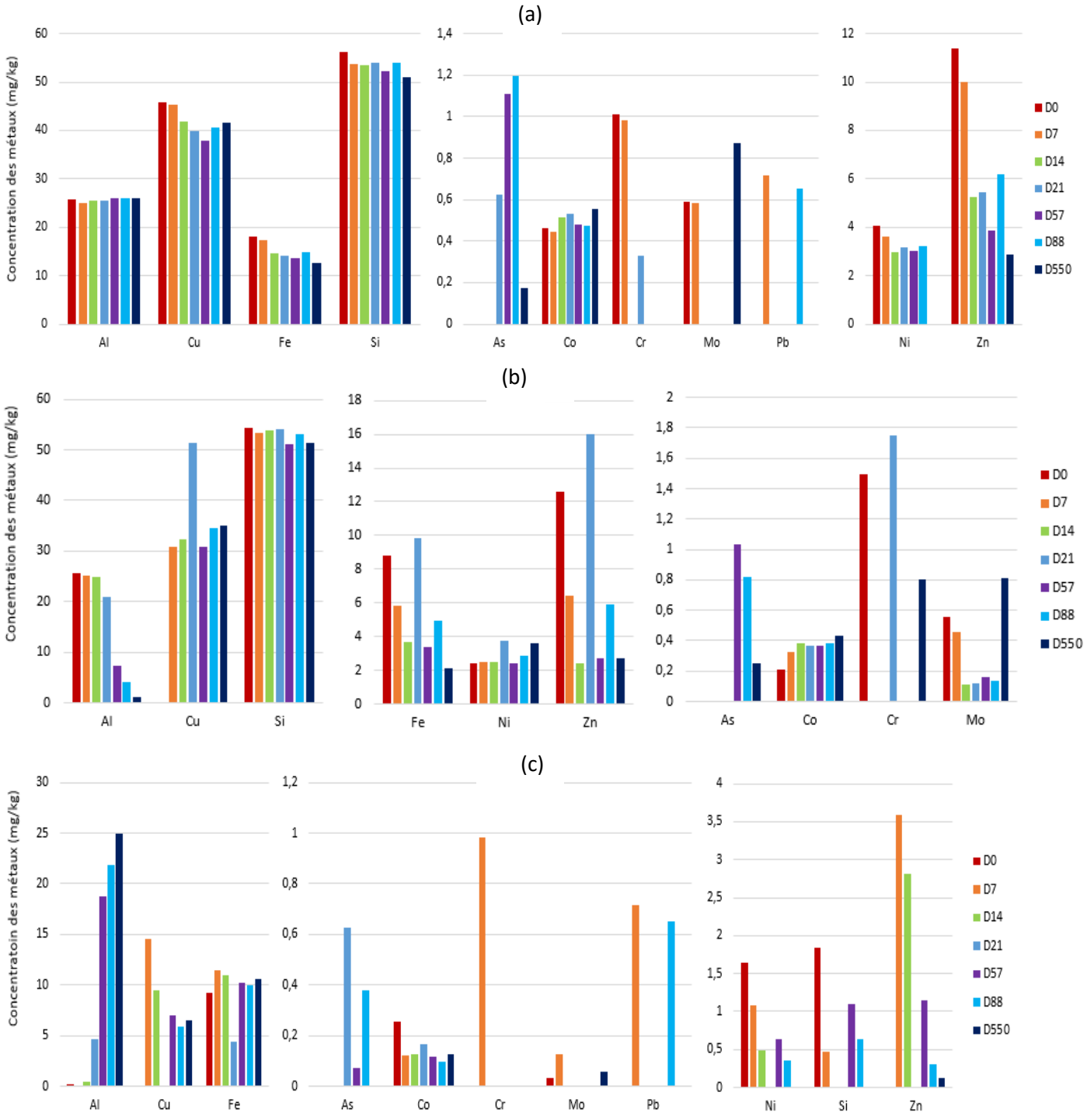


Figure 24: Evolution de la concentration des métaux au cours du temps des fractions MF (a), UF (b) et colloïdale (c) du lixiviat des boues de station d'épuration.

Comme dit précédemment, une phase solide a été filtrée après 550 jours d'évolution des lixiviats des boues de STEP. Le tableau 21 reprend sa composition chimique.

mg/kg	*Al*	*As*	*Cr*	*Fe*	*Mo*	*Pb*
MES	107.8	107.3	32.4	0.3	1072	46.9

Tableau 21 : Teneurs en éléments métalliques (mg/kg) des MES des lixiviats de boues de station d'épuration.

La composition chimique de ces matières en suspension (MES) permet de vérifier l'hypothèse faite concernant la sédimentation de certains métaux comme Pb, Mo et Fe puisque ces métaux se retrouvent dans la composition des MES. De plus, nous retrouvons également Al, As, et Cr en quantités non négligeables indiquant ainsi qu'une partie de ces éléments sédimentent au cours du temps.

	Al	*As*	*Co*	*Cr*	*Cu*	*Fe*	*Mo*	*Ni*	*Pb*	*Si*	*Zn*
STEP	1284	18011	14	53	615	18707	17	9	96	682	1028

Tableau 22: Teneurs pseudo-totales (mg/kg) après minéralisation de l'échantillon de boues de station d'épuration.

Le tableau 22 indique de fortes teneurs totales en Fe, Al, As, Zn dans les échantillons solides de boues de STEP. Seule une partie sera lixiviable à l'eau et cette teneur lixiviable est susceptible de précipiter avec le temps (tableau 23). Enfin, il faut garder à l'esprit que les éléments portés par de la matière organique naturelle (MON) particulaire sont potentiellement libérés dans la phase liquide au cours de la dégradation de la MON. Les changements de phase liquide – particulaires sont considérés comme un facteur clé dans la mobilisation des éléments toxiques.

% émission	*Al*		*Fe*		*Si*		*Co*		*Cr*	
	D0	D550	D0	D550	D0	D550	D0	D550	D0	D550
MF STEP	2.0	2.0	0.1	0.1	8.2	7.5	3.3	4.0	1.9	0.0
UF STEP	2.0	0.1	0.1	0.0	8.0	7.5	1.5	3.1	2.9	1.5
Colloides STEP	0.0	2.0	0.1	0.1	0.3	0.0	1.8	0.9	0.0	0.0

% émission	*Cu*		*Mo*		*Ni*		*Pb*		*Zn*	
	D0	D550	D0	D550	D0	D550	D0	D550	D0	D550
MF STEP	7.4	6.8	3.4	5.0	47.5	0.0	0.9	0.0	1.1	0.3
UF STEP	5.2	5.7	3.2	4.7	28.2	42.2	1.3	0.0	1.2	0.3
Colloïdes STEP	2.3	1.1	0.2	0.3	19.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Tableau 23: Pourcentage d'émission par rapport au pseudo-total des espèces métalliques présentes dans le lixiviat des boues de station d'épuration.

D'après le double tableau 23, l'espèce métallique qui présente un pourcentage d'émission important est le nickel surtout en phase dissoute à 550 jours puisque 42.2% du

nickel pseudo total présent dans l'échantillon de boues de STEP est émis. En revanche, le pourcentage d'émission des espèces métalliques sous forme colloïdale reste très faible voire proche de 0% pour la plupart des métaux.

Sédiments Marins. La figure 25 montre l'évolution avec le temps de la répartition des éléments entre les phases dissoute, particulaire et colloïdale.

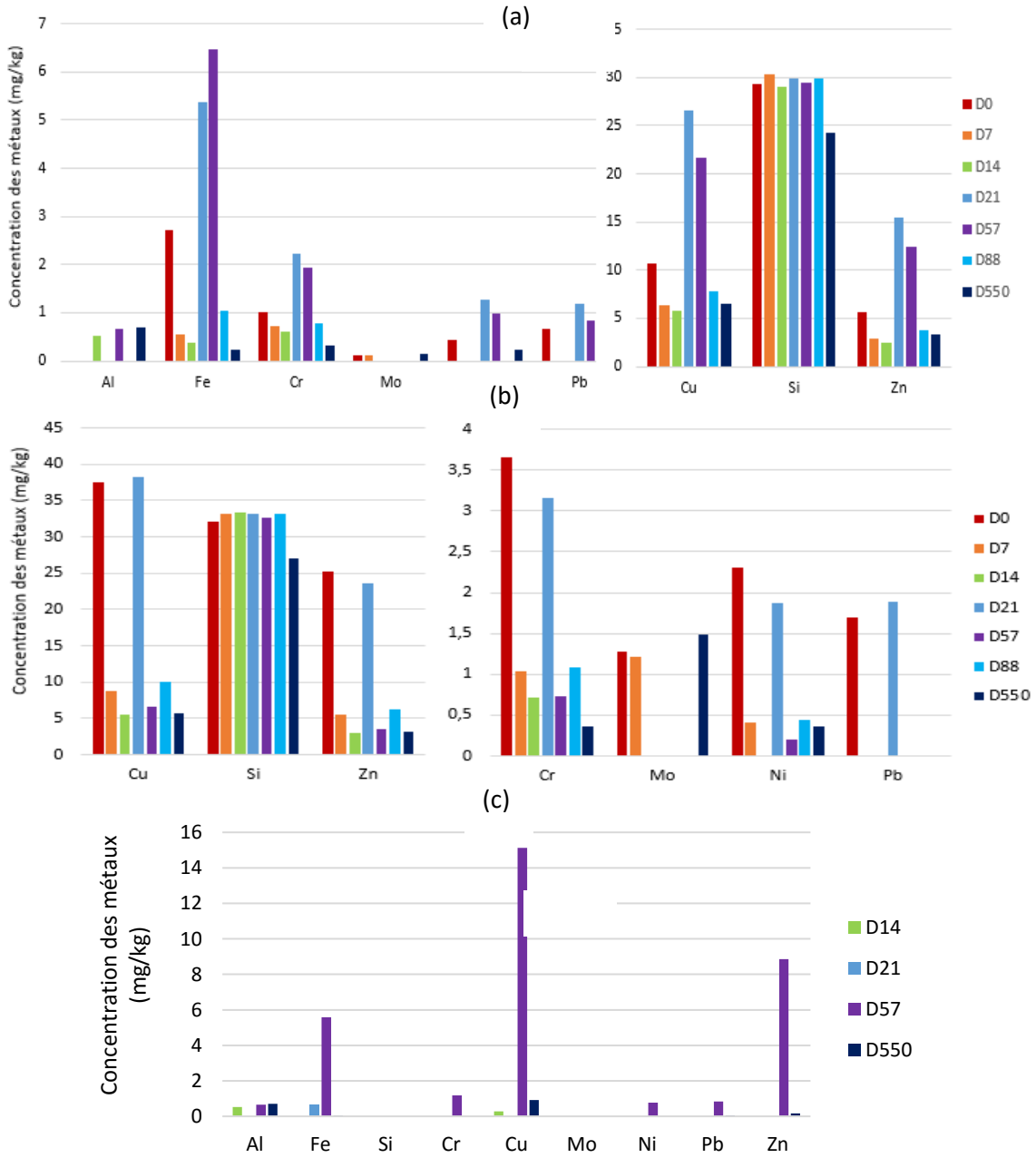


Figure 25: Evolution de la concentration des métaux au cours du temps des fractions MF (a), UF (b) et colloïdale (c) du lixiviat de sédiments marins.

Dans le lixiviat des sédiments marins, Cr et Ni sont les éléments les plus lixiviables tandis que Si est émis de manière constante tout au long de l'expérience. Après 21 jours, les éléments Cr, Fe, Pb et Zn sont remobilisés à partir de la phase solide précipitée. La redissolution de la matière organique naturelle qui se dégrade très lentement pourrait expliquer cette observation. Cette hypothèse doit être appuyée par l'augmentation de la teneur en carbone dans les phases micro et ultrafiltrées. Les éléments présents dans la phase colloïdale sont Al, Zn, Fe et Pb. Dans les différentes fractions du lixiviat des sédiments marins, Cr, Mo Si, Fe et Zn sont toujours présents à la fin des 550 jours de vieillissement (figure 25).

D'après le tableau 24, nous pouvons constater que Al, As, Cu, Fe, Pb, Si et Zn sont les éléments présents en teneurs très importantes dans les sédiments marins et reflètent un risque non négligeable de toxicité de ce déchet.

	Al	*As*	*Co*	*Cr*	*Cu*	*Fe*	*Mo*	*Pb*	*Si*	*Zn*
Sédiments	10670	56953	37	76	4494	5883	38	1602	34589	3615

Tableau 24: Teneurs pseudo-totales (mg/kg) des espèces métalliques présentes dans les sédiments marins.

% émission	*Cr*		*Fe*		*Mo*		*Pb*		*Cu*		*Si*		*Zn*	
	D0	D550	D0	D550	D0	D550	D0	D550	D0	D550	D0	D550	D0	D550
MF séd	1.3	0.4	0.1	0.0	0.3	0.4	0.0	0.0	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1
UF séd	4.8	0.5	0.0	0.0	3.4	3.9	0.1	0.0	0.8	0.1	0.1	0.1	0.7	0.1
Colloides séd	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0

Tableau 25: Pourcentage d'émission par rapport au pseudo-total des espèces chimiques présentes dans les différentes phases du lixiviat de sédiments marins.

D'après le tableau 25, le pourcentage d'émission par rapport au pseudo-total reste relativement faible pour toutes les espèces métalliques présentes sous les trois formes.

Déchets ménagers. D'après la figure 26, les éléments les plus lixiviés sont Cr, Mo et Co et au contraire les moins lixiviables sont Ti, Al, Fe, Pb. Comme pour les sédiments, Si est émis de manière constante au cours de l'expérience Fe, Zn, Cr et Co semblent passer dans la phase dissoute jusqu'au 21ème jour. Ensuite ils précipitent avant d'être remobilisés à

partir de la phase solide au bout du 57ème jour. Finalement, Mo, Co, Fe et Al prédominent dans la phase colloïdale quand Zn et Cr migrent vers la phase dissoute.

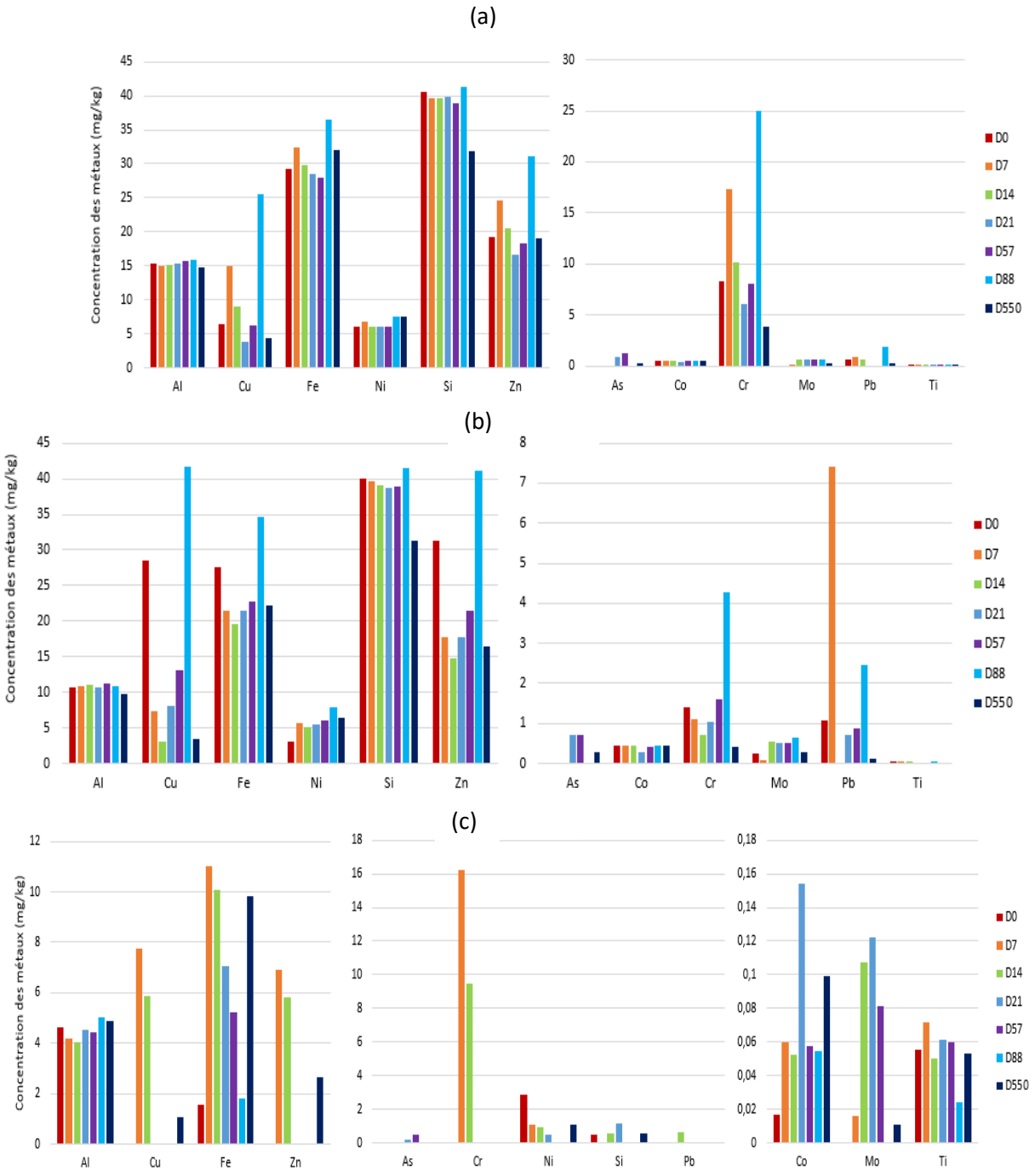


Figure 26: Evolution de la concentration des métaux au cours du temps des fractions MF (a), UF (b) et colloïdale (c) du lixiviat des déchets ménagers.

Le tableau 26 fournit les teneurs en éléments métalliques/métalloïdes mesurées sur les MES des déchets ménagers après 550 jours d'évolution.

Jours d'évolution.	*Al*	*As*	*Cr*	*Fe*	*Mo*	*Si*	*Ti*	*Zn*
MES (mg/kg)	44505,5	160,5	342,7	1419,7	3162,9	2511,9	473,5	5133,6

Tableau 26 : Teneurs en éléments métalliques (mg/kg) des MES des lixiviats de déchets ménagers

D'après le tableau 26, nous retrouvons en quantité très importante de l'Al, Fe, Mo, Si et Zn notamment. Nous avons émis comme hypothèse que Zn et Cr précipitent à partir du 21ème jour et semblent être remobilisés à partir de la phase solide au bout du 57ème jour. Or, nous retrouvons ces métaux dans les MES en forte concentration. Aussi, une partie de ces métaux seulement a été remobilisé.

	Al	*As*	*Co*	*Cr*	*Cu*	*Fe*	*Mo*	*Pb*	*Si*	*Zn*
Déchets ménagers	3116	1	12	16	130	1465	5	112	2574	760

Tableau 27: Teneurs pseudo-totales (mg/kg) des espèces métalliques présentes dans les déchets ménagers.

Le tableau 27 fournit les teneurs pseudo-totales exprimées en mg/kg des espèces métalliques présentes dans les déchets ménagers. Nous pouvons constater que l'Al, Cu, Fe, Pb Si et Zn sont les espèces métalliques présentes en plus grandes quantités dans cet échantillon. Ce sont donc ces espèces métalliques qui devront être surveillées pour connaître la toxicité potentielle de ce déchet.

% émission	*Al*		*Cu*		*Fe*		*Si*		*Zn*	
	D0	D550	D0	D550	D0	D550	D0	D550	D0	D550
MF déch	0.5	0.5	5.0	3.4	2	2	1	1.2	2.5	2.5
UF déch	0.3	0.3	22	2.6	1.9	1.5	1.6	1.2	4.1	2.2
Colloïdes déch	0.2	0.2	0.0	0	0	0.7	0.0	0.0	0.0	0.3

% émission	*As*		*Co*		*Cr*		*Mo*		*Pb*	
	D0	D550	D0	D550	D0	D550	D0	D550	D0	D550
MF déch	0	33.6	3.8	4.5	52.7	24	0	5.7	0.5	0.03
UF déch	0	34.5	3.6	3.7	8.8	2.6	4.7	5.4	1	0.1
Colloïdes déch	0	0	0.2	0.8	43.9	21.4	0	0.3	0	0

Tableau 28: Pourcentage d'émission par rapport au pseudo-total des espèces métalliques présentes dans le lixiviat de déchets ménagers.

Mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOMs). D'après le tableau 28, dans la fraction MF, l'arsenic et le chrome posent problème puisqu'ils ont un pourcentage d'émission supérieur à 20% après 550 jours de vieillissement. Dans la fraction colloïdale, le pourcentage d'émission des métaux reste faible au cours de l'expérience.

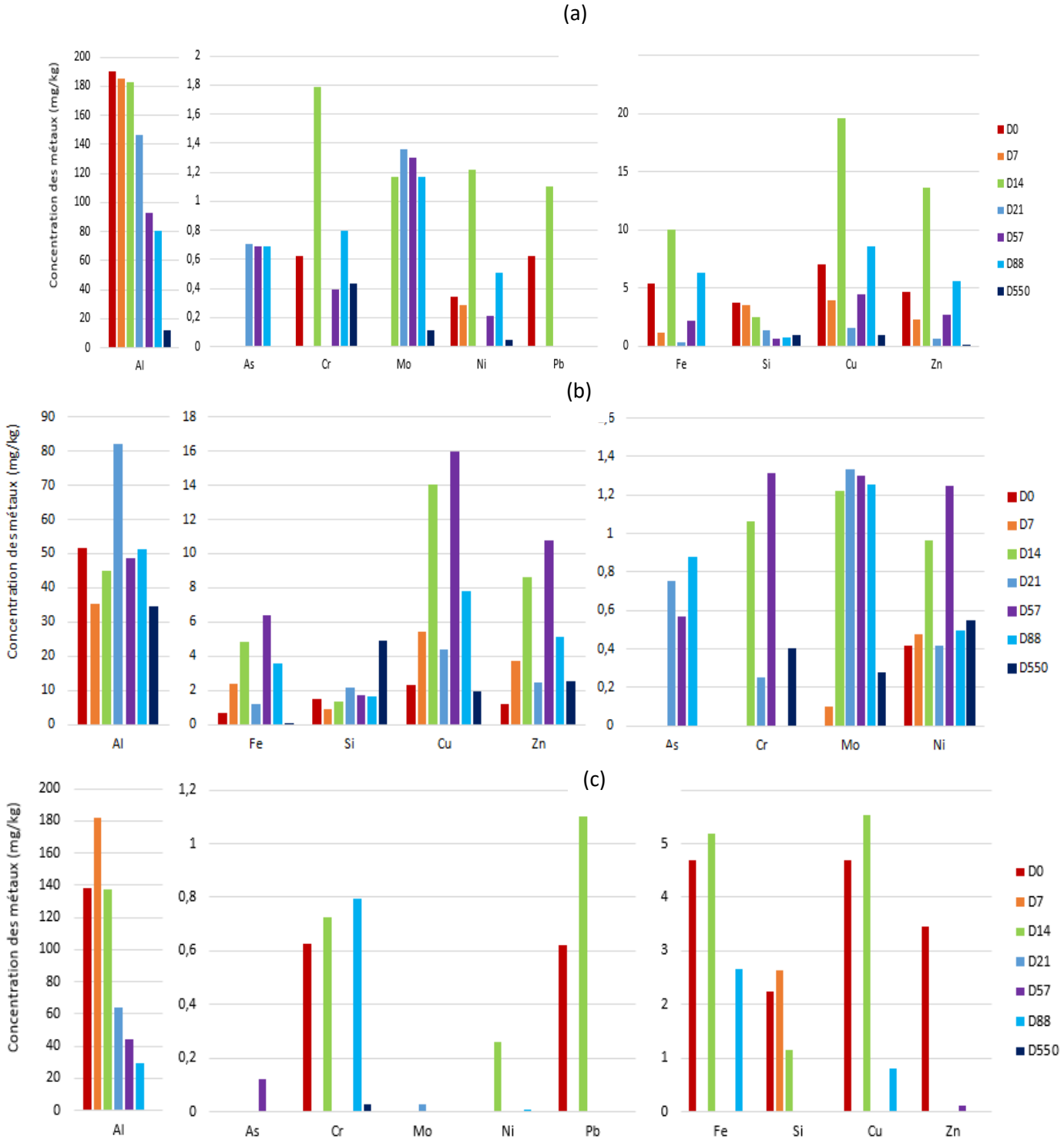


Figure 27: Evolution de la concentration des métaux au cours du temps des fractions MF (a), UF (b) et colloïdale (c) du lixiviat des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères.

D'après la figure 27, les éléments les plus lixiviables sont Ni et Mo et au contraire les moins lixiviables sont Cr, Pb, Fe, Zn. La phase colloïdale est caractérisée par la présence d'Al et Fe pendant toute la durée de l'expérience tandis que Ni et Si sont transitoirement présents et migrant vers la phase dissoute. Mo est présent préférentiellement dans la phase dissoute. Fe est présent en très faible concentration à la fin de l'expérience comparé aux autres concentrations, il a donc une tendance à précipiter. Si possède un comportement différent des autres espèces parce qu'il présente deux pics de concentration aux 57 et 550 jours. Cr est le seul élément présent sous forme colloïdale à la fin du test de vieillissement. Al et Si présentent le même profil dans les phases microfiltrée et colloïdale : une augmentation de la concentration après 7 jours de vieillissement et ensuite une diminution continue jusqu'à être en dessous de la limite de détection de la technique analytique.

D'après une étude de 2003 de Shim et al., les concentrations des métaux lourds lixiviés diminuent dans l'ordre Pb<Ni<Cu<Zn ce qui semble être plus ou moins en adéquation avec les résultats obtenus par ICP-AES. Une autre étude de 1997 de Kersten et al. indique que la mobilité de certains métaux est contrôlée d'abord par des réactions de sorption avant des cinétiques de dissolution, ce qui est en adéquation avec nos résultats ICP-AES réalisés au cours du temps et montrant une remobilisation ultérieure de certaines espèces métalliques dans la fraction UF.

	Al	*Cr*	*Fe*	*Mo*	*Si*	*Zn*
MES (mg/kg)	41761,4	39,5	35,7	23,1	618,3	153,4

Tableau 29 : Teneurs en métaux (mg/kg) dans les MES des MIOMs

Le tableau 29 nous donne une indication sur les espèces chimiques ayant sédimentées durant l'expérience. Nous retrouvons en quantité très importante Al, Si, Zn et en quantités moindre Cr, Fe, Mo. D'après la figure 27 on voit que les teneurs en MF et en UF pour Al, Zn, Mo tendent à décroître au cours du temps appuyant les résultats des MES obtenus. Nous avons donc bien une sédimentation de ces espèces métalliques.

	Al	*As*	*Co*	*Cr*	*Cu*	*Fe*	*Mo*	*Ni*	*Pb*	*Si*	*Zn*
MIOM	13608	37	145	288	19527	38634	57	13	4478	4719	23835

Tableau 30: Teneurs pseudo-totales (mg/kg) des espèces métalliques présentes dans les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères.

D'après le tableau 30 qui reprend les teneurs pseudo-totales en espèces métalliques présentes dans les MIOMs, on constate que Al, Cu, Fe, Si, Pb et Zn sont en quantités très importantes par rapport aux autres espèces. De ce fait, ce sont ces éléments métalliques qui seront à surveiller pour connaître la toxicité de ce déchet.

% émission	*Al*		*Si*		*Cr*		*Mo*		*Ni*	
	D0	D550	D0	D550	D0	D550	D0	D550	D0	D550
MF MIOM	1.4	0.1	0.1	0.0	0.2	0.2	0.0	0.2	2.7	0.3
UF MIOM	0.4	0.3	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.5	3.3	4.3
Colloïdes MIOM	1.0	0.0	0.1	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Tableau 31: Pourcentage d'émission par rapport au pseudo-total des espèces chimiques présentes dans les différentes phases du lixiviat de mâchefers d'incinération d'ordures ménagères.

D'après le tableau 31, on constate que le pourcentage d'émission des espèces métalliques pour les MIOMS reste faible au cours du temps.

Bauxaline®. La figure 28 donne les teneurs en éléments métalliques/métalloides trouvées dans les phases dissoute, particulaire et colloïdal.

D'après la figure 28, Zn, Ni, Cr, Al sont les plus lixiviables tandis que As, Mo, Fe seront mobilisés en dernier. Dans la phase colloïdale, Ni, Zn, Al, Cr et Si sont les éléments métalliques les plus présents. L'arsenic est trouvé en très faible concentration et ne peut pas toujours être détecté. Al et Cr sont émis en concentration constante tout au long de l'expérience à la fois dans la phase microfiltrée que dans la phase dissoute. La concentration en Si, Al et Cr augmente progressivement dans la phase colloïdale. Il semblerait qu'une partie du nickel ait précipité au fils du temps (diminution de la concentration dans les phases micro et ultrafiltrée). Une partie du zinc semble également avoir précipité en début d'expérience cette fois, et il a été remobilisé en partie à partir de la phase solide dès le 21ème jour.

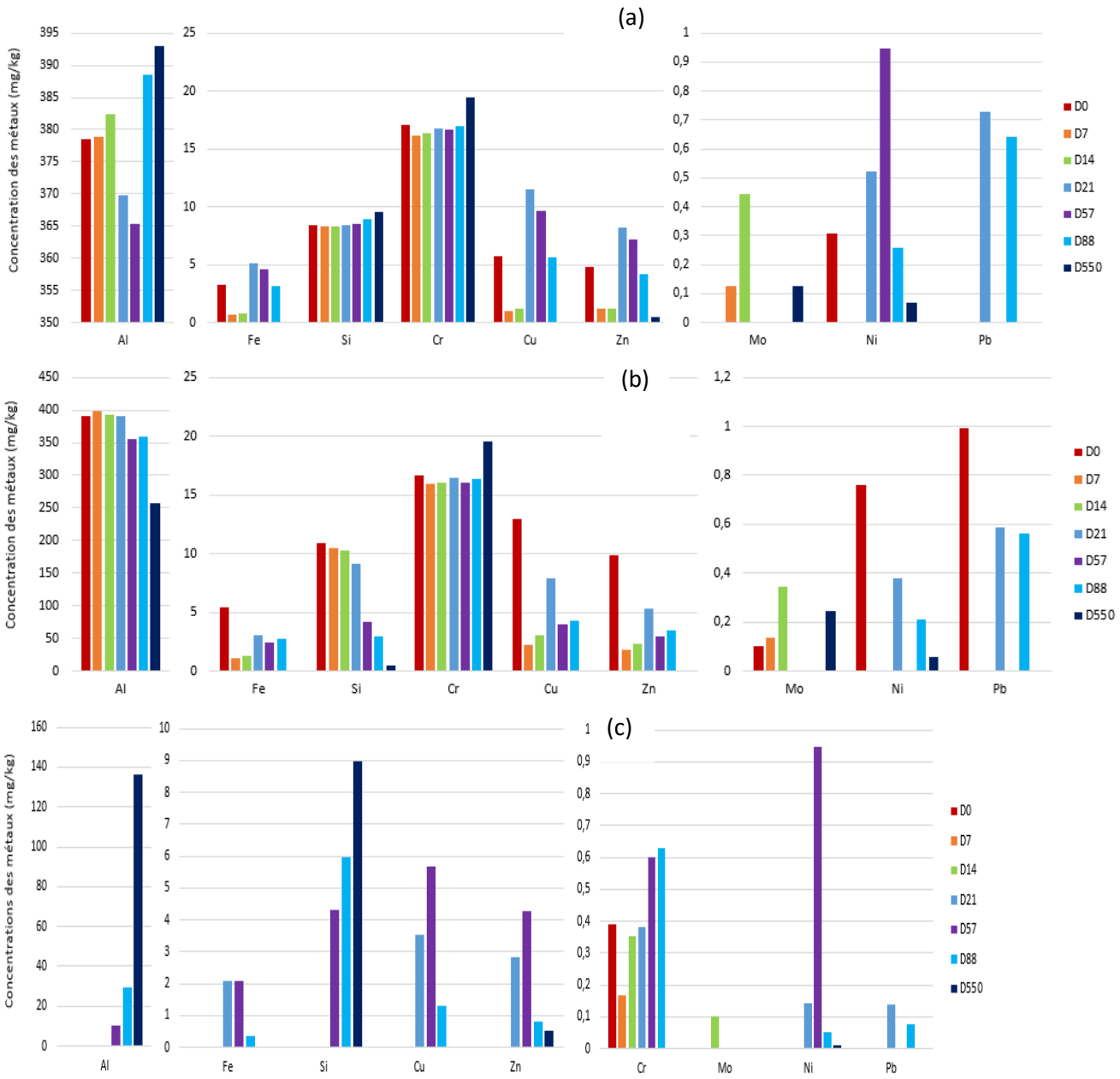


Figure 28: Evolution de la concentration des métaux au cours du temps des fractions MF (a), UF (b) et colloïdale (c) du lixiviat de la Bauxaline®.

Dans le tableau 32 sont données les concentrations des métaux/métalloïdes présents dans l'échantillon solide de Bauxaline®.

	Al	*As*	*Co*	*Cr*	*Cu*	*Fe*	*Mo*	*Ni*	*Pb*	*Si*	*Zn*
Bauxaline®	31712	152	137	1587	97	84931	63	26	385	2014	127

Tableau 32: Teneurs pseudo-totales (en mg/kg) des espèces métalliques présentes dans la Bauxaline®.

D'après le tableau 32, Al, Cr, Fe, Pb, Si sont les espèces métalliques présentes en plus grande quantité dans l'échantillon de Bauxaline®. Le Pb et le Cr sont des éléments

hautement toxiques et en grandes quantités ils peuvent poser problème pour l'environnement.

% émission	*Al*		*Si*		*Cr*		*Cu*		*Mo*		*Ni*		*Pb*		*Zn*	
	D0	D550	D0	D550	D0	D550	D0	D550	D0	D550	D0	D550	D0	D550	D0	D550
MF baux	1.2	1.2	0.4	0.5	1.1	1.2	6.0	0.0	0.0	0.2	1.2	0.3	0.0	0.0	3.8	0.4
UF baux	1.2	0.8	0.5	0.0	1.1	1.2	13.4	0.0	0.2	0.4	2.9	0.2	0.3	0.0	7.8	0.0
Colloides baux	0.0	0.4	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4

Tableau 33: Pourcentage d'émission par rapport au pseudo-total des espèces chimiques présentes dans les différentes phases du lixiviat de Bauxaline®.

D'après le tableau 33 ci-dessus, on remarque que sous forme colloïdale, l'émission des espèces métallique est très faible par rapport aux teneurs pseudo-totales (proche de 0%) pour la plupart des espèces métalliques et ceci pour les 5 échantillons. Néanmoins, bien que ce pourcentage soit faible, les teneurs métalliques en mg de métal par kg de déchet est non négligeable dans certains cas et peut même atteindre des valeurs élevées pouvant aller jusqu'à 400 mg/kg pour l'Al dans le résidu de bauxite.

Pour conclure cette partie sur la quantification des métaux et l'évolution au cours du temps, il convient de faire un bilan de masse pour chacun des déchets. Ce bilan de masse a été réalisé à partir de la teneur en métaux lixiviables en dessous de 0.45 µm (soit la fraction MF des différents déchets). Nous avons considéré que la masse d'un élément métallique lixiviable en mg de métal par Kg de déchet que nous avions initialement dans la fraction MF (t=0) se répartissait entre une fraction solide (filtre à t=550j) et une fraction liquide MF à t=550j. :

Masse totale lixiviable initiale = $MF_{t=0\ (<0,45\mu m)}$ = Masse phase solide $_{t=550\ jours\ (filtre)}$ + masse phase liquide $MF_{\ t=550\ jours\ (\ <0.45\mu m)}$.

Pour la Bauxaline® et les sédiments marins, aucune phase solide n'a été détectée à 550 jours d'étude donc la masse totale de métal lixiviable initialement doit être égale à la masse trouvée dans la fraction liquide <0.45 µm à 550 jours.

Le tableau 34 nous donne ces bilans de masse. Les traits traduisent un problème d'analyse de la fraction initialement. Les valeurs sont trop faibles pour pouvoir conclure, donc une

lixiviation en batch va être refaite pour permettre d'analyser le premier point et s'affranchir du problème analytique présent ici.

(%)	*Al*	*Fe*	*Si*	*Co*	*Cr*	*Cu*	*Mo*	*Ni*	*Pb*	*Ti*	*Zn*
STEP	-	70.7	85.2	-	-	83.0	-	-	-	-	-
Sédiments	-	82.5	82.9	-	32.6	61.8	-	54.0	7.1	6	59.2
Déchets ménagers	-	-	79.1	-	49.9	68.3	-	-	50.4	90	-
MIOM	86.6	0.7	-	-	75.4	-	-	-	-	-	99.2
Bauxaline®	-	-	-	-	-	97.0	-	-	23.2	-	10.1

Tableau 34: Bilan de masse obtenu pour les différents déchets.

Si l'on regarde de plus près ce bilan de masse, on constate qu'ils sont supérieurs à 50 % pour la plupart à l'exception du Fe pour les Mioms, le Cr, Pb et Ti pour sédiments, le Cr pour les déchets ménagers et le Pb et Zn pour la Bauxaline®. Les bilans de masse sont très variables selon les éléments et le déchet et ne sont pas toujours satisfaisants. Des duplicats de mesures sont en préparation pour vérifier les teneurs initiales en MF.

Maintenant que les métaux sont quantifiés, nous avons besoin de connaître leur spéciation pour permettre une évaluation de la toxicité. Pour cela nous avons utilisé trois outils pour caractériser cette spéciation : mesures de carbone organique total couplées à la fluorescence 3D, la microscopie électronique à balayage et les corrélations statistiques simples.

III. Identification des phases porteuses.

III.1. La matière organique

La matière organique est une phase porteuse éventuelle pour les métaux, nous avons donc étudié son évolution au cours du temps pour les 5 déchets au même titre que les métaux.

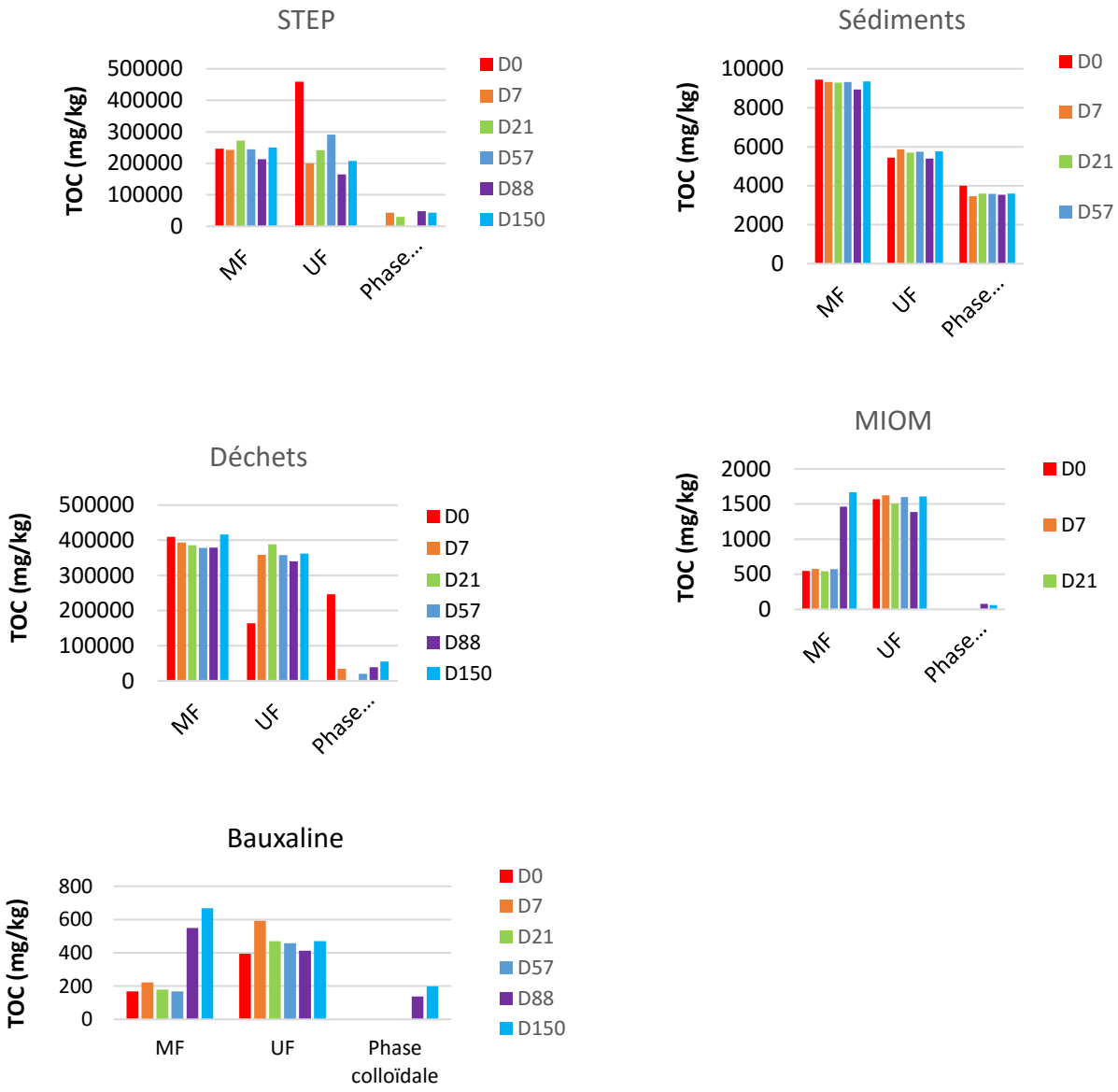


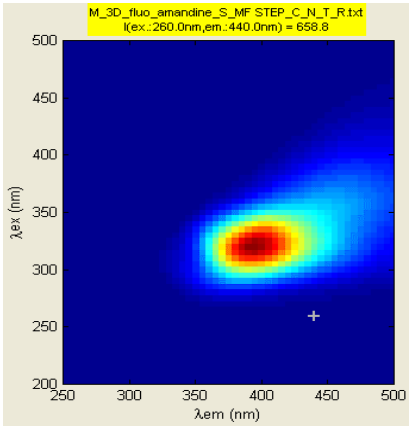
Figure 29 : Evolution de la concentration en carbone organique au cours du temps pour (a) STEP, (b) Sédiments, (c) Déchets ménagers, (d) MIOM, (e) Bauxaline®

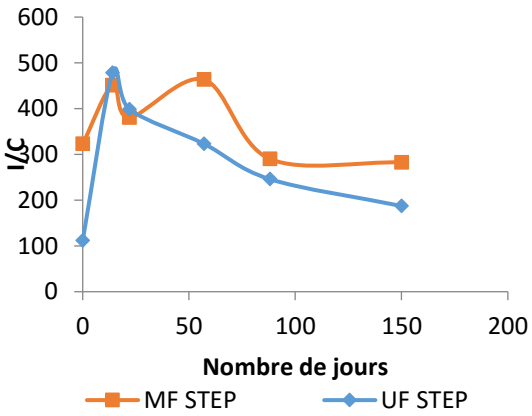
La concentration en carbone organique dans la phase microfiltrée des boues de STEP, des sédiments marins et des déchets ménagers reste relativement constante au cours du temps avec des concentrations de l'ordre de 25000 mg/kg, 900 mg/kg et 40000 mg/kg respectivement.

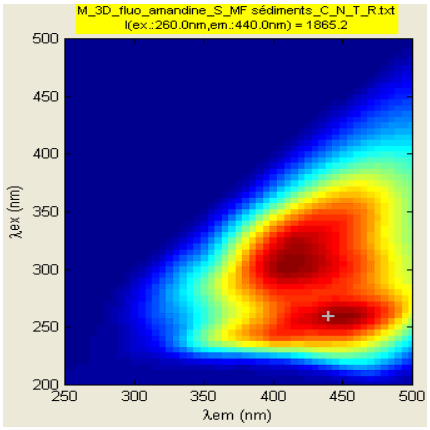
Notons le comportement opposé du carbone organique dans la phase colloïdale pour les MIOM et la Bauxaline®.

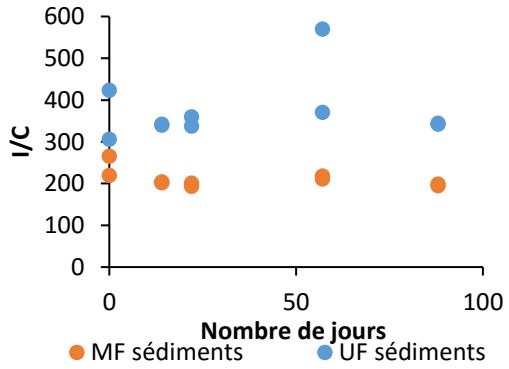
Cette matière organique est donc présente dans la fraction colloïdale pour les boues de STEP, les sédiments marins et les déchets ménagers et représente pour certains des éléments métalliques évoqués plus haut une phase porteuse non négligeable.

La matière organique présente des signaux de fluorescence caractéristiques dont l'intensité de fluorescence dépend des fluorophores présents (quantités et nature). Lorsque ceux-ci sont complexés par des métaux on observe une diminution de l'intensité de fluorescence phénomène connu sous le nom de quenching. La figure 30 met en parallèle les signaux de fluorescence obtenus et l'évolution du ratio I/C en fonction du temps pour les 5 déchets étudiés.









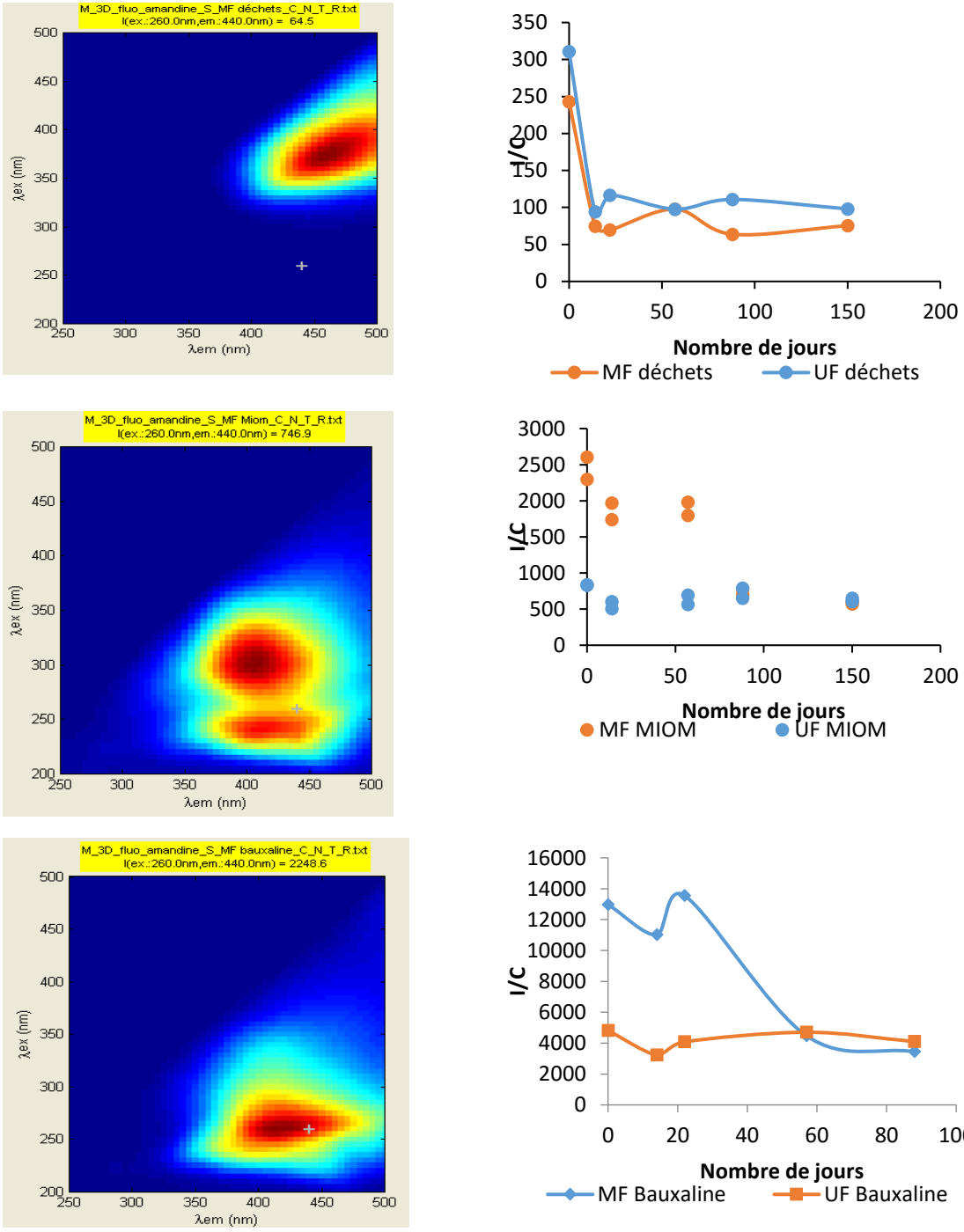


Figure 30 : Spectres de fluorescence (à gauche) et évolution au cours du temps du ratio intensité de fluorescence sur concentration en carbone organique total (à droite) pour les 5 déchets étudiés.

D'après la figure 30, les boues de STEP, les déchets ménagers et la Bauxaline ® ne présentent qu'un seul signal de fluorescence correspondant respectivement à des substances de type humique, fulvique, au floculant (présence d'acrylamide notamment) (260 nm ; 415 nm) qu'utilise l'industriel ALTEO dans son procédé d'extraction de l'aluminium à partir de la bauxite.

Les sédiments marins et les mâchefers d'incinération, quant à eux, présentent deux signaux de fluorescence distincts correspondant à des substances de type humique (305 nm ; 415 nm) et de type fulvique (260 nm ; 450 nm) d'origine naturelle. Ces couples de longueurs d'onde sont restés constants au cours du test de vieillissement, traduisant à priori, peu de modifications structurales de cette MO fluorescente. Rappelons que les imbrulés organiques représentent 1 à 2% en masse du mâchefer total après incinération. Elle est composée essentiellement de cellulose (75%) et de lignine (20%) provenant de papiers et bois imbrûlés. La partie extractible à l'eau (1/3 environ) correspond à des molécules de haut poids moléculaire de type substances humiques.

En terme de quenching, les sédiments marins sont l'unique déchet ne présentant pas de quenching au cours de l'expérience. Ceci tend à montrer que soit les espèces métalliques ne sont pas complexées à la MON ni dans l'UF ni dans le MF soit que les sites complexés par les espèces métalliques ne sont pas des fluorophores.

A l'inverse, les déchets ménagers sont l'unique déchet présentant un quenching de fluorescence à la fois dans le microfiltrat et dans l'ultrafiltrat au cours de leur évolution temporelle, indiquant une complexation métallique de la MON dans les deux phases.

Les MIOMs et la Bauxaline® présentent un quenching uniquement dans la phase microfiltrée (les espèces métalliques seraient donc à priori complexées à la MON dans cette phase) tandis que pour les boues de STEP c'est uniquement dans la phase ultrafiltrée (les éléments métalliques se retrouvent dans cette phase à priori grâce à leur affinité pour la MON dissoute).

Les analyses de taille et de composition chimique faites par MEB-EDX (figure 31) pour les différents déchets au cours de leur évolution font ressortir les mêmes tendances : des amas de matière organique carbonée de taille supérieure au micromètre dans lesquels sont disposées différentes particules métalliques agglomérées ou non riches en Fe, Al, Si, Cu notamment de taille de l'ordre de quelques dizaines voire centaines de nanomètres. Des particules minérales de sels tels que NaCl, KCl, $CaCl_2$… sont également présentes dans ces matrices organiques notamment pour les boues de STEP, les sédiments marins et les MIOMs. Une étude de Shim et al. En 2003, montre la présence de mullite, quartz et des

particules contenant du Si, Al, Ca, Na et un faible apport en fer qui sont en adéquation avec nos résultats MEB-EDX.

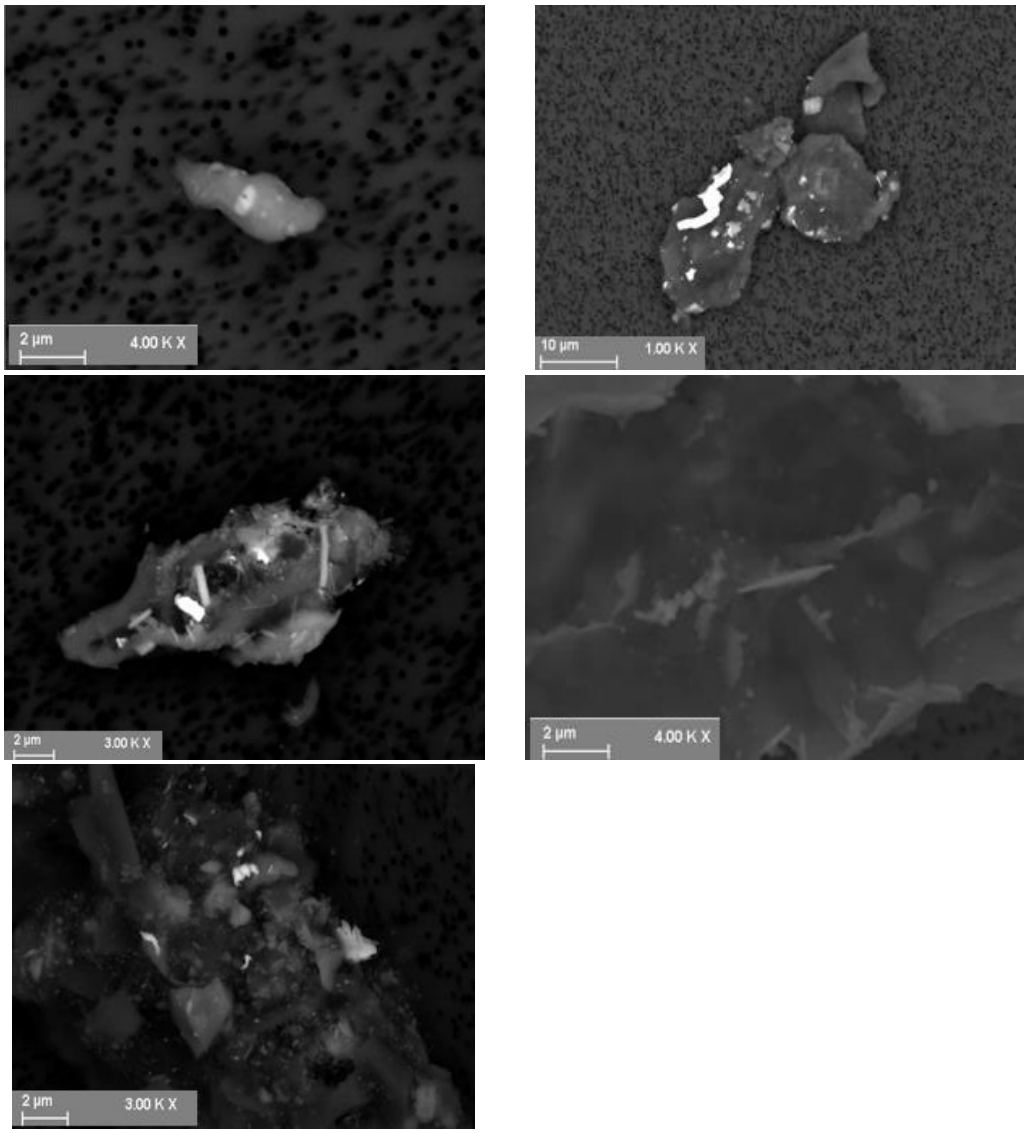


Figure 31 : Photographies MEB-EDX des différents déchets étudiés (a) STEP, (b) Sédiments, (c) Déchets ménagers, (d) MIOM, (e) Bauxaline®.

Pour la Bauxaline®, nous avons observé grâce à l'ICP que les teneurs en chrome, l'aluminium et le silicium augmentent dans la phase colloïdale tout au long de l'expérience et les photographies MEB montrent qu'ils sont liés à de la matière organique. Le carbone colloïdal augmente au cours du temps et appuie les observations faites.

Les résultats obtenus par microscopie électronique à balayage sont complémentaires des résultats obtenus par dosage de carbone organique total et par fluorescence 3D.

Ces résultats vont être confirmés mathématiquement par un outil statistique simple, consistant à observer sur l'ensemble des échantillons les corrélations entre les éléments métalliques afin d'identifier les phases porteuses probables. Une étude statistique plus poussée par ACP sera réalisée par la suite pour confirmer les premiers résultats obtenus.

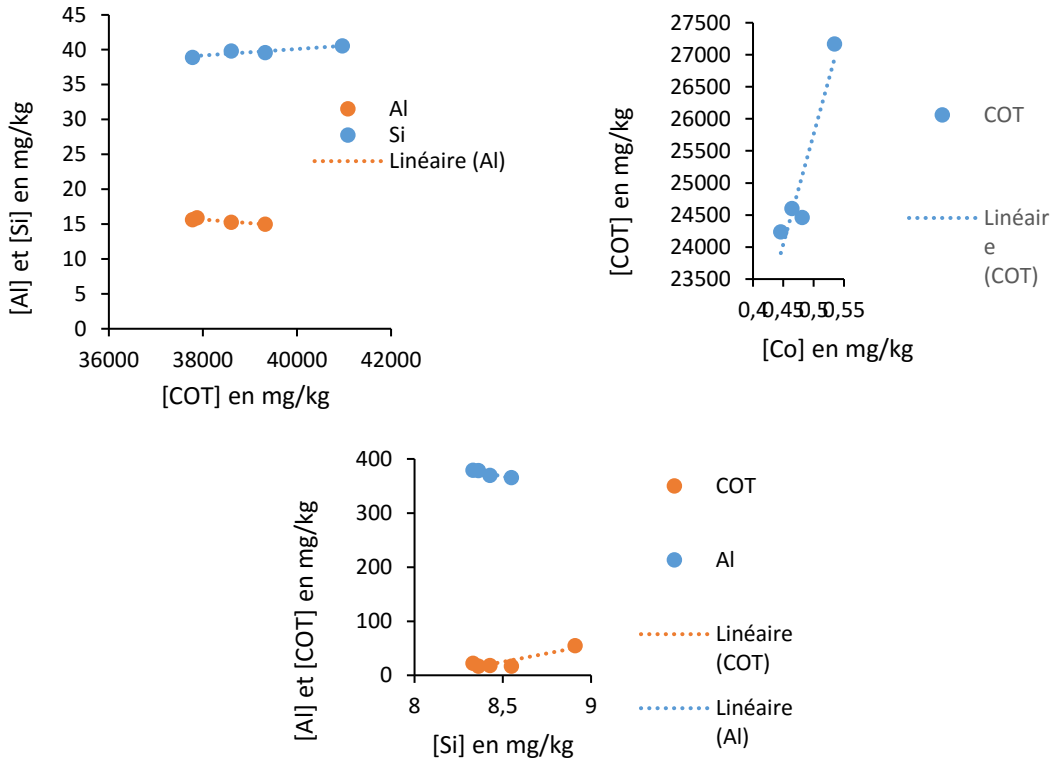


Figure 32 : Corrélation entre différents métaux et le carbone organique total pour (a) déchets ménagers (b) boues de STEP et (c) Bauxaline®.

La figure 32 reprend les principales corrélations obtenues entre le carbone organique total et différents métaux des différents déchets étudiés. Le carbone organique n'a qu'une seule corrélation dans la fraction MF des boues de STEP avec le cobalt. De plus, le cobalt étant présent dans les phases MF et UF pendant le test de vieillissement, il pourra former potentiellement des complexes avec la matière organique. Le cobalt peut-il expliquer à lui seul le phénomène de quenching observé ? Il est probable que d'autres espèces métalliques y sont liées même s'il ne s'agit pas pour elles de leur ligand principal. De plus, considérant le pH (10) et le potentiel rédox de la solution (199 mV), le diagramme de Pourbaix prévoit une

spéciation (en solution aqueuse, sans autre ligand) du cobalt sous la forme $Co(OH)_2$. Enfin les concentrations élevées en ions ammonium dans les boues de STEP peuvent conduire également à des complexes de cobalt d'ammonium.

Les aluminosilicates, quant à eux, seront corrélés au carbone organique total présent dans la fraction MF montrant qu'ils sont liés entre eux. Certaines études dont celle de Laor et al. ont montré l'effet de la complexation de plusieurs types d'argiles sur la matière organique naturelle (MON) en termes d'émission de fluorescence de la MON. Ceci vient appuyer le résultat de quenching de fluorescence que nous avons observé dès les premiers jours de l'étude de vieillissement qui montrerait la formation d'un complexe de matière organique.

La corrélation négative entre l'Al et le COT pour les déchets ménagers montre que ces variables covarient inversement. Les oxydes d'aluminium ou les alumino-silicates constituent une phase porteuse potentielle, qui, lorsqu'elle est présente dans l'UF en forte concentration, est accompagnée à l'inverse d'une faible teneur en matières organiques. Cette corrélation négative entre phases porteuses a été observée dans plusieurs déchets et pour d'autres phases et pourrait indiquer des conditions opposées d'occurrence.

Pour la Bauxaline®, la corrélation entre le silicium et le carbone organique montre une interaction entre le quartz et les substances organiques en présence.

III.2. Les oxydes métalliques

Les oxydes métalliques et notamment les oxydes de fer peuvent être également des phases porteuses importantes pour les métaux présents dans les lixiviats de déchets. Cette hypothèse s'appuie sur la littérature qui recense de nombreuses études sur les phases porteuses des métaux présents dans les boues de STEP, la Bauxaline®, les sédiments marins, les MIOMs et les déchets ménagers. Par exemple, pour les boues de STEP, d'après une étude de Chen et al. en 2008, le zinc peut être associé à des fractions chimiques réactives (échangeable ou carbonatée) dans des sols tropicaux en faible proportion. Il va plutôt se lier préférentiellement aux oxydes de fer du sol. Les oxydes de fer (III) et de manganèse (IV) sont souvent cités comme étant des phases porteuses d'espèces métalliques dans les sédiments marins et notamment pour le plomb, le chrome et le zinc (Jones et Turki, 1997 ; Morillo, Usero, et Gracia, 2004 ; Rauret et al., 1988). Néanmoins ils présentent une mobilité faible, notamment le plomb car elle va dépendre essentiellement de la dissolution de la fraction

réductible, dans les sédiments à l'exception du zinc qui sera le plus mobile en étant associé à des fractions labiles (Morillo, Usero, et Gracia, 2004). Pour les MIOMS, d'après une étude d'Olsson et al. en 2009, le cuivre subit une oxydation pour former un minéral de type CuO. De plus, la mobilisation du cuivre est conduite par la dissolution du CuO dans les cendres. La concentration finale en cuivre dissous est déterminée par des réactions secondaires telles que l'adsorption sur des hydroxydes de fer ou d'aluminium.

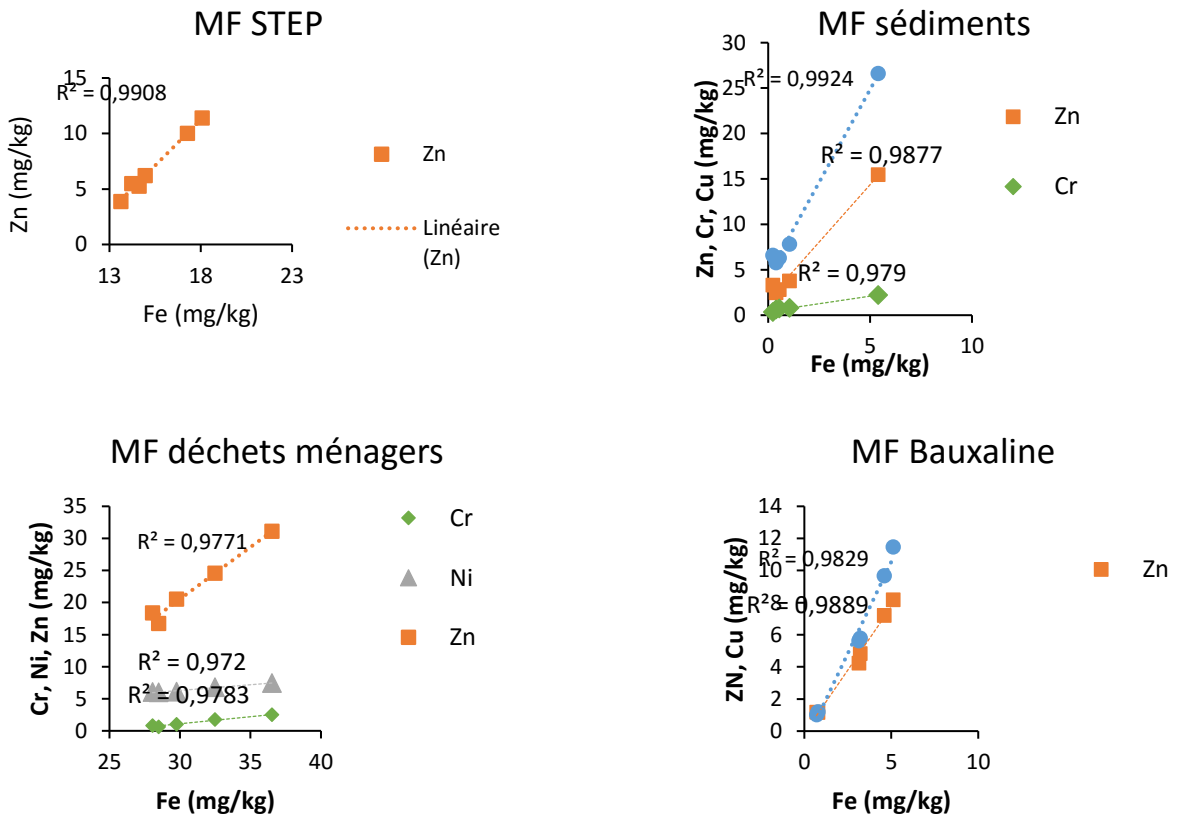


Figure 33 : Corrélations entre différents métaux et le fer pour (a) boues de STEP (b) sédiments marins, (c) déchets ménagers et (d) Bauxaline®.

La figure 33 reprend les principales corrélations entre le fer et les autres espèces métalliques présentes dans les différents déchets étudiés.

Pour les boues de STEP, le cas de l'aluminium est intéressant car sa quantité augmente au fil du temps dans la phase colloïdale également. Il est connu que l'intensification de la fluorescence se produit quand l'Al est complexé au fer (car la fluorescence de ce dernier réexcite l'Al) (Rouessac et al., 2004). Si l'Al est lié à la fois à la matière organique naturelle et au fer, ce dernier ligand pourrait expliquer l'augmentation de fluorescence dans la fraction MF.

Pour les sédiments marins, nous avons vu précédemment que les éléments métalliques les plus présents dans la phase colloïdale sont Al, Zn, Fe et Pb. Nous avons fait la supposition d'un changement de phase au cours du temps pour ces éléments au regard de la relative stabilité des teneurs en carbone au cours du temps dans les fractions MF et UF pour expliquer la remobilisation à partir de la phase solide de ces éléments après 21 jours. Les données seraient cohérentes avec la compétition des oxydes de fer et de la matière organique comme phase porteuse pour la complexation de ces éléments métalliques. Ces éléments pourraient aussi, compte tenu des conditions de pH (8) et de potentiel rédox (350 mV) ainsi que des teneurs élevées en sels, se retrouver sous formes de chlorures ou sulfates métalliques (comme observé au MEB).

Dans la fraction microfiltrée du lixiviat de déchets ménagers, et de Bauxaline®, les espèces métalliques sont corrélées positivement et de façon significative (r^2>0,9) avec le fer montrant un lien entre ces espèces et les oxy(hydroxy)des de fer. Une étude réalisée en 2012 par Rubinos et al. souligne qu'une partie du cuivre présent dans la Bauxaline® peut être associé à des hydroxydes de fer et d'aluminium venant ainsi confirmer la corrélation trouvée entre le cuivre et le fer dans notre échantillon.

La figure 34 reprend les corrélations entre le cuivre et les autres métaux pour les déchets étudiés.

Pour les fractions MF et UF du lixiviat de MIOMs, le zinc et le cuivre sont corrélés significativement avec un coefficient de corrélation supérieur à 0.9. Ces résultats sont en adéquation avec une étude d'Arickx et al en 2008 qui montre que les particules de cuivre et de zinc vont coprécipiter ou être piégées dans différents oxydes ou silicates. Néanmoins, la lixiviation du Zn (et du Cd) peut être affectée par la présence de calcite dans l'échantillon (S. Arickx et al., 2008).

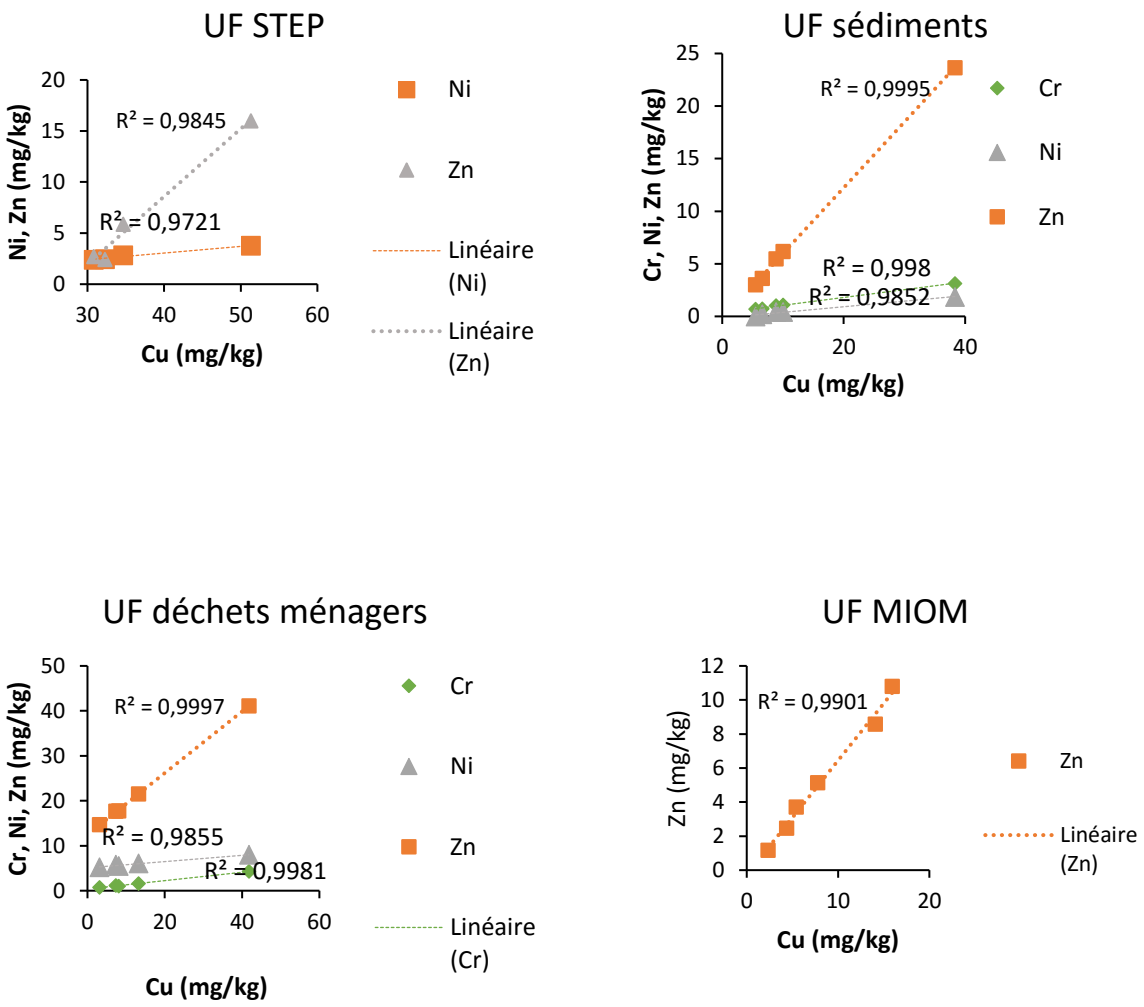


Figure 34 : Corrélations entre différents métaux et le cuivre pour (a) boues de STEP (b) sédiments marins, (c) déchets ménagers et (d) MIOMs.

A un pH inférieur à 10 (ici pH 8), la spéciation du cuivre est dominée fortement par $Cu(OH)_2$, le plomb dissous est immobilisé par l'adsorption avec des hydroxydes de fer, et le zinc dissous est en solution avec des hydrates de silicate de calcium (Kersten, Christoph Moor, et Johnson, 1997). Considérant la présence d'ions majeurs et les conditions oxydantes de combustion, il est très probable également de retrouver les espèces métalliques sous forme de silicates, mais aussi des carbonates ou sulfates. Le zinc et le cadmium sont aussi retrouvés sous forme de chlorures. Notons enfin que des conditions plus oxydantes favorisent le relargage de Cu, Cr, As, mais pas celle de Fe.

IV. Conclusion

Après un an et demi de vieillissement, les fractions colloïdales évoluent différemment selon le déchet étudié. Elles sont composées de carbone organique et d'espèces métalliques et sont toujours présents dans tous les déchets le long de l'expérience. Différents procédés de l'évolution des colloïdes sont identifiés dans cette étude : certains sont transférés de la phase dissoute à la phase colloïdale au cours du temps, et d'autres s'agrègent. Les observations MEB-EDX permettent d'observer des phases porteuses significatives des éléments métalliques. De plus, pour la plupart des déchets, les concentrations des métaux sous forme colloïdale augmentent au cours du temps surtout pour les boues de STEP (Al, Co et Fe), les déchets ménagers (Al, Fe, Co et Zn) et la Bauxaline®(Al, Si, As) et à la fin du test de vieillissement la plupart des métaux présents dans les déchets sont toujours présents sous forme colloïdale à l'exception des MIOMs où le chrome est l'unique métal concerné. Aussi, la phase colloïdale est donc une phase à prendre en compte lors d'une étude d'émission de métaux par des déchets industriels dans l'environnement.

Le tableau suivant (tableau 35) récapitule les données majeures apportées par l'évolution pendant 550 jours des lixiviats des différents déchets étudiés. Il reprend les teneurs maximales émises sous forme microfiltrée et dissoute des différentes espèces métalliques et également le pourcentage des métaux émis sous forme colloïdale à la fin de l'expérience et ce pour les 5 déchets étudiés.

Les MIOMs présentent un comportement différent des autres déchets en terme d'émission d'espèces métalliques sous forme colloïdale puisqu'à la fin de l'expérience nous avons uniquement le Cr à un pourcentage très faible. Nous pouvons donc en conclure que le risque d'émission sous forme colloïdale d'espèces métalliques est très faible pour ce déchet. En revanche, en terme de quantités émises dans les fractions microfiltrée et dissoute, certaines espèces métalliques présentent des teneurs non négligeables notamment l'Al (> 80 mg/kg), le Cu et le Zn (> 10 mg/kg).

En revanche, les boues de STEP, la Bauxaline®, les déchets ménagers et les sédiments marins émettent des métaux sous forme colloïdale au bout de 550 jours d'évolution à des pourcentages très élevés pour certains comme l'Al (> 90 %) pour les STEP, sédiments, le Si (>

90 %) pour la Bauxaline®, le Fe (> 25 %) pour les STEP et les déchets ménagers, le Co (> 80 %) pour les STEP, et le Ni (environ 14 %) pour les déchets ménagers.

mg/kg déchets	**Al**	**As**	**Si**	**Fe**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Mo**	**Ni**	**Pb**	**Zn**
MF max STEP	**259**	-	**56,1**	18,1	0,6	1,0	**45,7**	0,9	4,1	0,4	11,4
UF max STEP	**25,7**	-	**54,3**	8,8	0,4	1,7	**51,3**	0,8	3,8	0	15,9
% phase colloïdale à 550 j STEP	**96**	-	-	**70,1**	**83**	-	9	9	-	-	2,5
MF max Baux®	**392,9**	-	9,5	5,1	-	**19,4**	11,4	0,4	0,9	0,7	8,2
UF max Baux®	**397,7**		10,9	5,5	-	**19,8**	16,7	0,3	0,7	0,9	9,9
% phase colloïdale à 550 j Baux®	**34,7**	-	**94,7**	-	-	-	-	-	1,1	-	6,1
MF max Déch	15,4	1,2	**41,4**	**36,5**	-	2,5	**25,6**	0,6	7,4	1,9	**31,1**
UF max Déch	10,8	0,7	**41,5**	**34,7**	-	4,3	**41,7**	0,6	7,9	7,4	**41,1**
% phase colloïdale à 550 j Déch	**30,5**	-	1,2	**26,8**	-	-	4,1	1,7	**14,2**	5,3	8,5
MF max Séd	0,6	-	**30,4**	6,4	-	2,2	**26,6**	1,2	1,3	1,2	**15,5**
UF max Séd	-	-	**33,2**	-	-	3,7	**38,3**	1,5	1,9	1,9	**25,2**
% phase colloïdale à 550 j Séd	**90**	-	-	-	-	-	2,6	-	-	-	1,9
MF max MIOM	**189,9**	0,7	3,7	9,9	-	1,8	**19,6**	1,4	1,2	1,1	**13,6**
UF max MIOM	**82,2**	0,9	4,9	6,4	-	1,3	**15,9**	1,3	1,2	-	**10,8**
% phase colloïdale à 550 j MIOM	-	-	-	-	-	1,1	-	-	-	-	-

Tableau 35 : Teneurs maximales MF et UF (en mg/kg), % phase colloïdale à 550 jours pour les 5 déchets

De la même manière que pour le pourcentage colloïdal, les teneurs maximales émises sous forme microfiltrée ou dissoute de certaines espèces métalliques pour ces déchets ne sont pas négligeables. Notons une teneur proche de 400 mg/kg d'Al pour la Bauxaline®, des teneurs avoisinantes les 50 mg/kg de Cu et de Si pour les Boues de STEP, et des teneurs de l'ordre de 40 mg/kg et de 30 mg/kg en phase dissoute de Si, Fe, Cu et Zn pour les déchets ménagers et les sédiments marins respectivement.

Le test de vieillissement a permis de connaître la capacité des lixiviats de déchets à émettre des métaux notamment dans la fraction colloïdale. Par ailleurs, les phases porteuses ont tenté d'être identifiées. En effet, devant la complexité des réactions chimiques et des différents processus (précipitation, dissolution) contrôlant la spéciation métallique, il est primordial d'acquérir un grand nombre de données expérimentales pouvant être exploitées dans un code de spéciation géochimique. Ce dernier permettrait d'anticiper les problèmes de contamination de nappes suite à un entreposage de déchets. Afin de compléter cette étude, il faut à présent connaître plus précisément la mobilité de ces espèces métalliques dans un sol. Les expériences en colonnes décrites dans le chapitre 4 ont ainsi pour objectif de mieux identifier le transfert des éléments métalliques en prenant en compte le facteur hydrodynamique.

Chapitre 4 Transport des colloïdes et nanoparticules dans un milieu poreux.

I. Expérience de percolation avec un traceur inerte

Certains paramètres hydrodynamiques des colonnes de percolation ont été déterminés en amont du test avec le traceur inerte bromure. L'application du traceur sous forme de pulse a été réalisée lorsque le régime d'écoulement dans la colonne était stationnaire. Deux possibilités s'offraient à nous : un suivi direct à l'aide d'une sonde de conductivité électrique ou la collecte d'échantillons de percolat pour doser en chromatographie les ions bromures. La première solution avait l'avantage d'être rapide et directe mais présentait le gros inconvénient que le signal de sortie dépendait non seulement des variations de concentration en bromures mais aussi des autres ions. Nous avons décidé de réaliser les deux mesures en parallèles dans un premier temps pour assurer la fiabilité des mesures après ajustement de la concentration en bromures de façon à ce que le signal de conductivité sorte du « bruit de fond » dû à la présence des autres ions. Puis nous avons réalisé les mesures par conductimétrie.

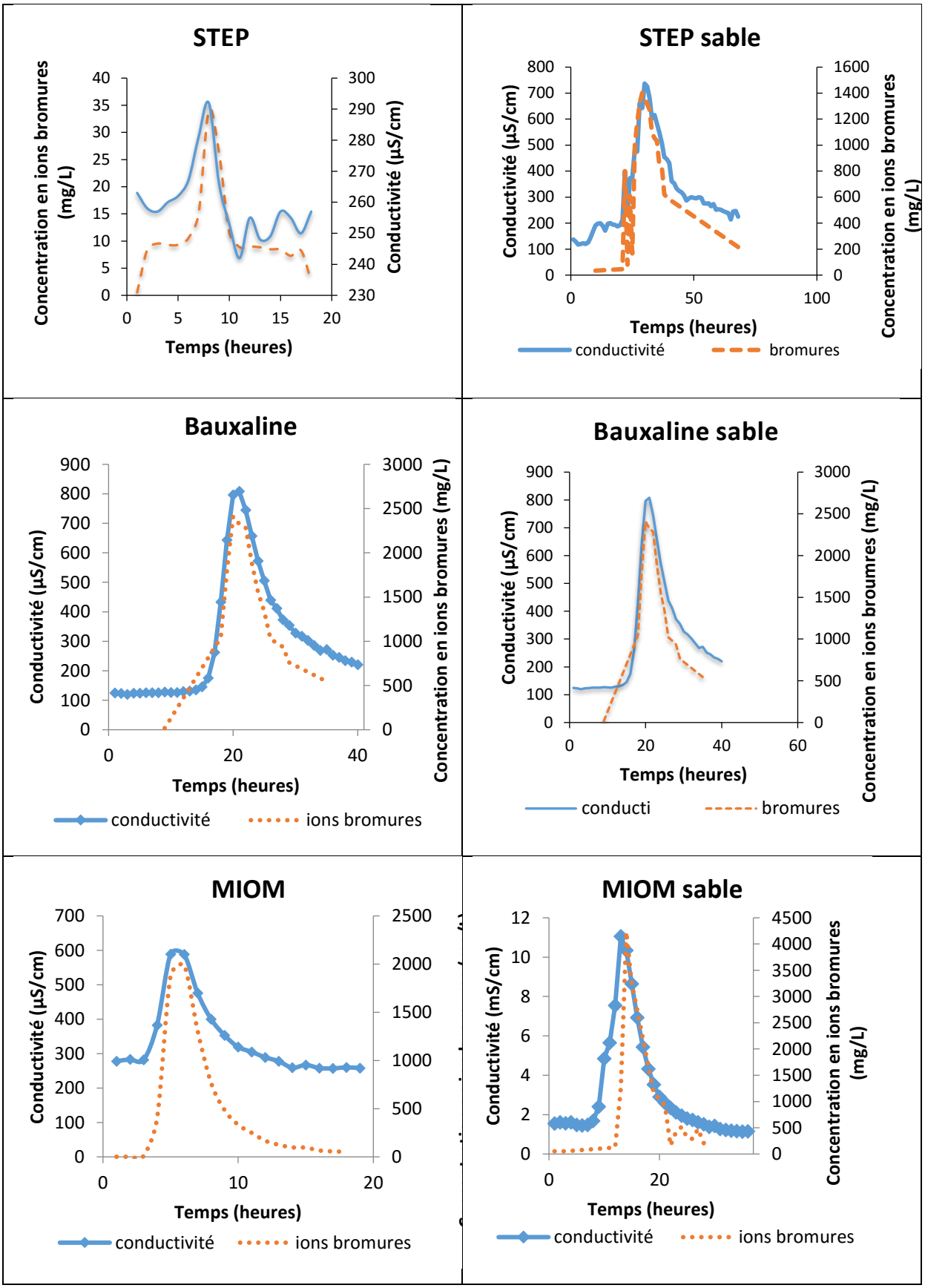
Les expériences de percolation ont été réalisées sur 4 des 5 déchets présentés précédemment. En effet, par manque de quantité, les déchets ménagers n'ont pas pu être étudiés.

Le tableau 34 reprend les paramètres hydrodynamiques des colonnes simples et doubles pour les déchets étudiés.

	Volume poral total (mL)		*Volume mort (mL)*	*Débit d'injection (mL/h)*	*Masse déchet sec (g)*		*Masse sable sec (g)*	*Masse volumique (g/cm³)*
	Simple	Double			Simple	Double	Double	
Bauxaline	51.6	74.1	4	3	80.1	89.9	117	1.18
STEP	33.5	60.1	4	3	49.6	50.6	118.3	0.8
MIOM	25	44.1	4	3	99.5	101.2	129.4	1.14
Sédiments	48.3	70.8	4	3	87.9	66.1	118.5	0.9

Tableau 36: Récapitulatif des paramètres hydrodynamiques des colonnes simples et doubles pour les différents déchets

Le tableau 37 permet de montrer que le pic de conductivité et le pic de concentration en ions bromures sont corrélés. On a observé des modes de sorties de KBr très contrastées (monomodal, multimodal, rapide, lent) à cause d'un réseau poral lui-même très contrasté entre les déchets. L'étalement de la courbe d'élution est par contre bien plus important pour la colonne des boues de STEP, ce qui est dû à une plus grande dispersion des bromures dans le matériau. Le temps moyen de transfert du traceur est le plus court pour le MIOM.


STEP
Concentration en ions bromures (mg/L)
Conductivité (µS/cm)
Temps (heures)
STEP sable
Conductivité (µS/cm)
Concentration en ions bromures (mg/L)
Temps (heures)
conductivité
bromures
Bauxaline
Conductivité (µS/cm)
Concentration en ions bromures (mg/L)
Temps (heures)
conductivité
ions bromures
Bauxaline sable
Conductivité (µS/cm)
Concentration en ions broumres (mg/L)
Temps (heures)
conducti
bromures
MIOM
Conductivité (µS/cm)
Temps (heures)
conductivité
ions bromures
MIOM sable
Conductivité (mS/cm)
Concentration en ions bromures (mg/L)
Temps (heures)
conductivité
ions bromures

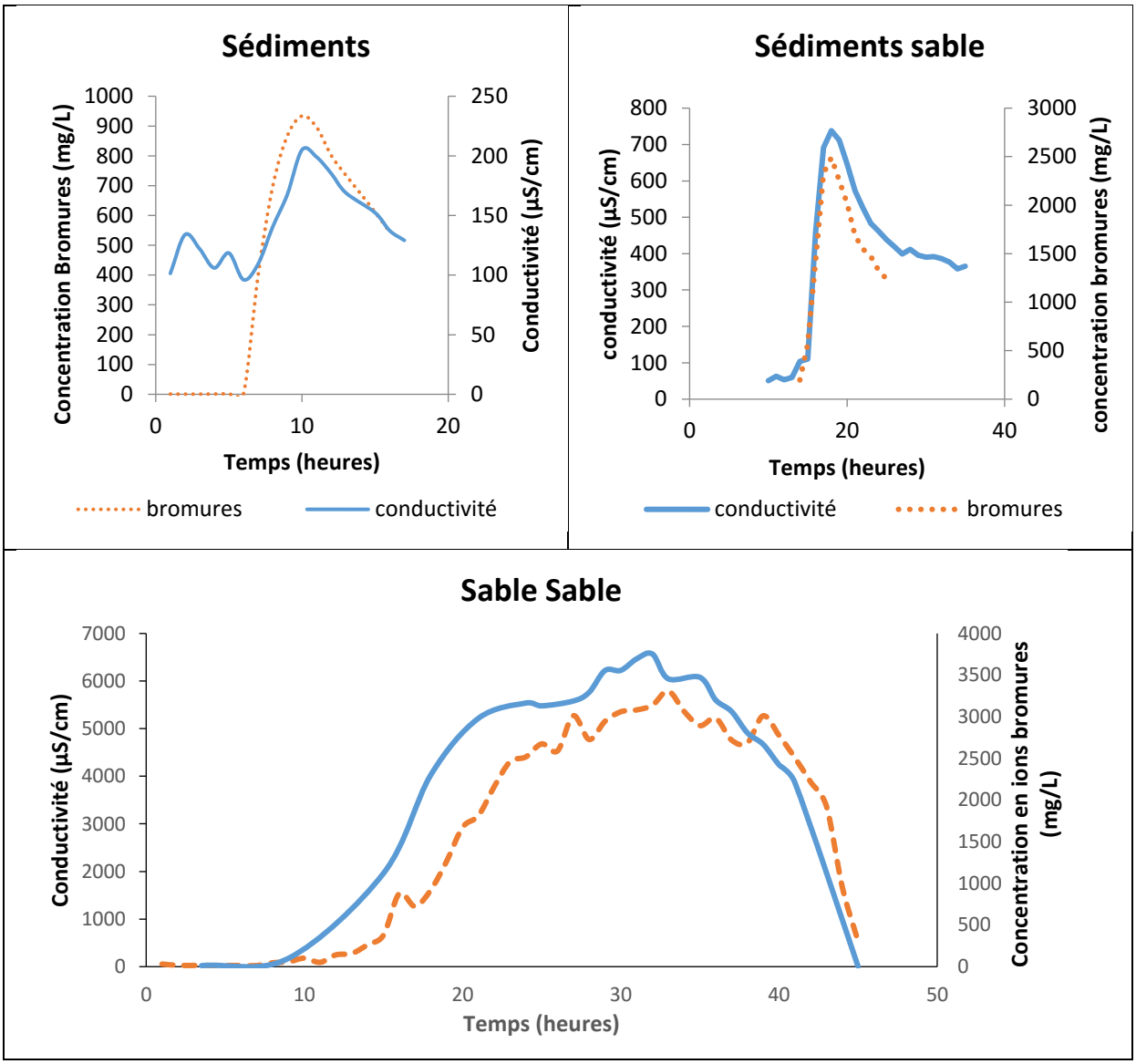


Tableau 37: Suivis de la conductivité et de la concentration en ion bromures en sortie de colonnes simple et double des différents échantillons.

On constate pour tous les échantillons une sortie de type pseudo-Gaussienne car non symétrique. Cela s'explique par la présence de deux compartiments de porosité : une porosité mobile rapide avec un réseau de pores bien connectés entre eux et une porosité mobile lente. A partir des résultats de mesure de la concentration en bromure dans les fractions de percolats issues du test, des courbes représentant la concentration cumulée en bromures au cours du test normalisée à la concentration initiale de bromure injecté C/C_0 en fonction du volume cumulé de la colonne ont été établies (Fig.35).

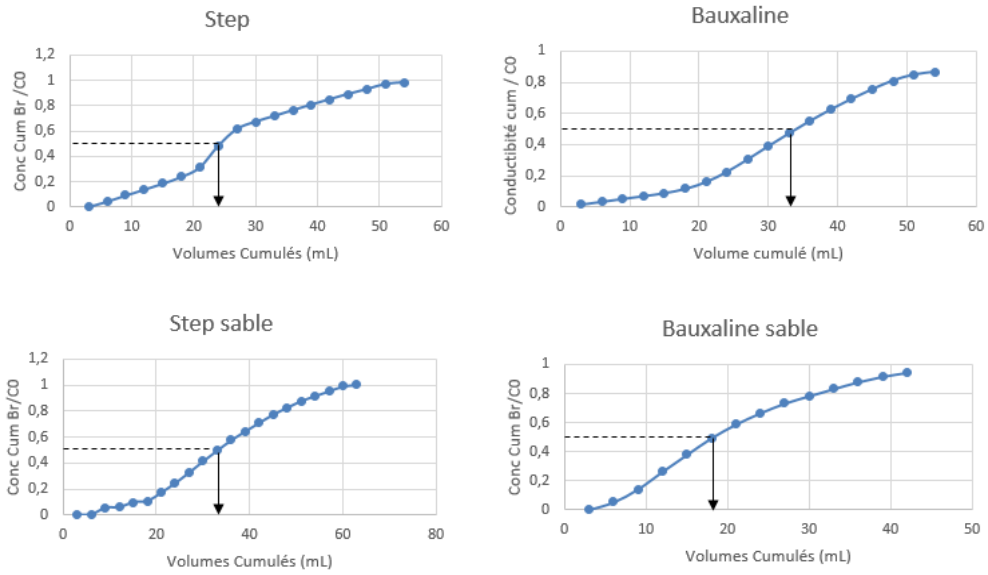


Figure 35 : Courbes de percées représentant la concentration cumulée en bromure ou la conductivité au cours de l'essai (Step, Step sable, Bauxaline et Bauxaline sable) en fonction du volume cumulé.

D'après la figure 35, les courbes sont sigmoïdales, ce qui est classique pour des matériaux de type sol. Nous observons à nouveau au travers de ces graphes que les vitesses de transfert ne sont pas constantes sur l'ensemble de la colonne, témoignant comme évoqué plus haut d'un milieu hétérogène dans lequel nous trouvons un volume poral mobile rapide et un autre lent, en plus du volume poral immobile (celui-ci pouvant être sollicité dans les transferts à long terme). Dans un but simplificatif, la porosité cinématique définie comme la porosité à travers laquelle l'écoulement a été estimé, a été calculée comme dans le cas d'un milieu homogène, à partir de la lame drainée nécessaire à l'apparition du pic de concentrations en sortie.

Les paramètres hydrodynamiques des colonnes (indispensables pour le modèle de transport) sont :

- Volume mort : volume hors-colonnes.
- Volume poral total ou porosité totale : volume total des pores que peut contenir une colonne
- Volume de pores mobiles effectif : volume de pore ayant participé à l'écoulement,
- Volume statique ou volume poral immobile : volume de pores qui ne participe pas à l'écoulement

Chaque volume poral est exprimé en pourcentage.

L'exploitation des résultats permet d'obtenir le volume de pores ayant participé à l'écoulement (le temps – donc le volume moyen de transfert, correspondant à la lame drainée nécessaire pour récupérer la moitié du traceur). Les paramètres hydrodynamiques des colonnes qui ont subi le test de percolation avec le traceur inerte sont résumés dans le tableau 38.

	Volume poral total (%)		*Volume poral mobile (%)*		*Volume poral statique (%)*	
	Simple	Double	Simple	Double	Simple	Double
Bauxaline®	64.8	46.5	40.9	11.3	23.8	35.2
STEP	42	37.7	30.2	14.4	11.8	20.7
MIOM	31.4	27.7	18.8	10.5	12.6	17.2
Sédiments	60.6	37.2	37.7	10.8	22.9	26.4
Sable	64.8	64.8	22.7	25.7	37.0	36.5

Tableau 38 : Paramètres hydrodynamiques de l'essai de percolation en colonne déterminés par le test réalisé avec le traceur inerte

Pour les tests de percolation en colonne, la proportion du volume poral influence les phénomènes et cinétiques d'adsorption et libération des constituants et contaminants (Yixuan Han, 2010) . Pour les colonnes simples et doubles de Bauxaline® et de STEP le volume poral mobile représente environ 30% du volume poral mais n'informe pas sur la surface spécifique du matériau. En effet, la distribution en taille des pores (mesurable par la méthode de porosimétrie par intrusion au Mercure) peut être très contrastée pour deux matériaux aux volumes poraux pourtant proches. Il est donc important de déterminer la surface spécifique pour chaque échantillon et ainsi comparer les quantités de contaminants libérées par rapport à la surface du déchet mise en jeu. Bien que non mesurées pour nos échantillons, les valeurs de surface spécifique moyenne pour des déchets comparables aux nôtres sont données dans le tableau 39.

	Boues de STEP	*Bauxaline®*	*MIOM*	*Sédiments Marins*	*Sable de Fontainebleau*
Surface spécifique (m^2/g)	60-100	20	3	55-75 pour des particules de diamètre inférieures à 63 µm	0.5

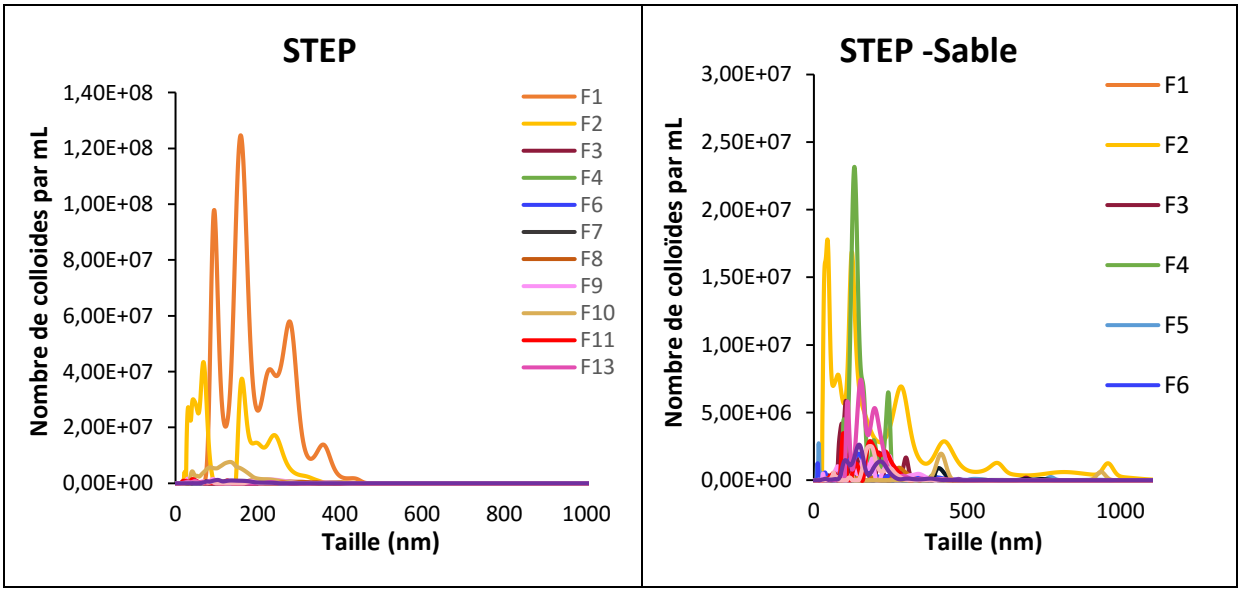
Tableau 39 : Surfaces spécifiques des échantillons étudiés exprimé en m^2/g.

Ce sont les boues de STEP et les sédiments marins qui présentent les plus grandes surfaces spécifiques, probablement grâce à la présence de MON. Les quantités d'espèces métalliques/métalloïdes qui peuvent interagir par adsorption sur ces deux types d'échantillons sont donc potentiellement maximales.

I.1. Hydrodynamique des particules dans les colonnes

L'analyse des fractions de percolats au NTA permet d'obtenir la distribution en tailles des particules. La comparaison de la distribution en tailles entre les particules issues des colonnes simples d'émission et des colonnes doubles de transport informe sur le transport hydrodynamique des particules au cours de l'essai de percolation dans un milieu poreux simple. L'analyse au NTA étant réalisée juste après la filtration des percolats MF et UF, on s'est affranchi le plus possible du phénomène d'agrégation.

La figure 36 reprend les distributions en taille de la fraction colloïdale des percolats des colonnes simples et doubles des 4 déchets étudiés.



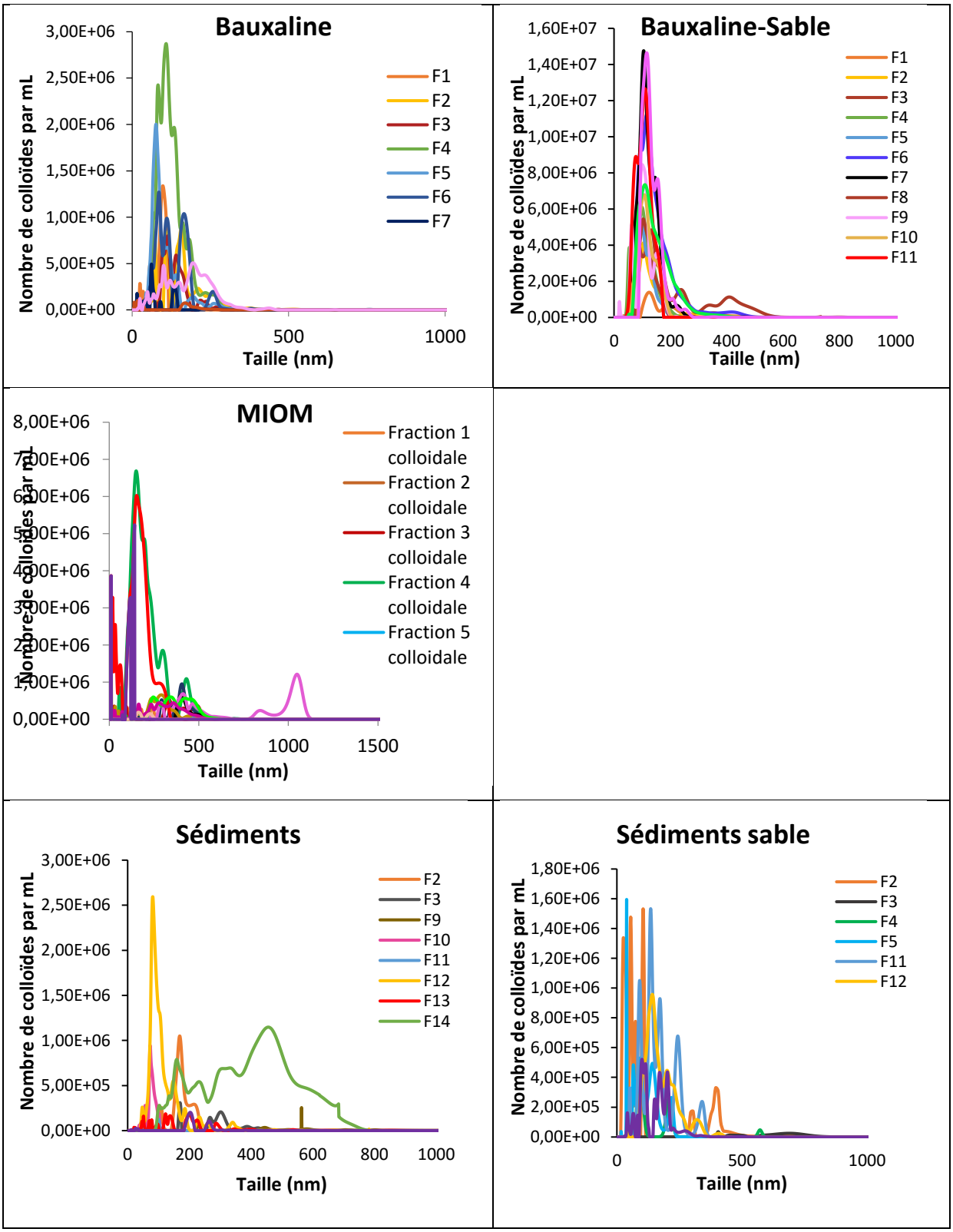


Figure 36 : Distribution en tailles de la fraction colloïdale des percolats des colonnes simples et doubles des différents déchets.

STEP. Concernant les colonnes STEP et STEP sable, le maximum de particules est atteint lors de la première fraction pour la colonne STEP et de la quatrième fraction pour la colonne STEP sable. Ce phénomène peut s'expliquer par un retard engendré par les particules au cours de la traversée de la section de sable dans la colonne double. Notons que, si le sable de fontainebleau est censé représenter un matériau inerte par rapport aux contaminants, la présence d'oxydes de fer (0,04%) pourrait être responsable de certaines interactions. Par ailleurs, la sortie rapide des espèces est probablement expliquée par le phénomène d'advection (entrainement des espèces par le fluide). Enfin, en sortie de colonne double, globalement, environ 6 fois moins de particules sont observées par rapport à la colonne simple. On peut donc souligner que la section de sable a filtré une partie des particules émises par le déchet.

Les particules émises par le déchet simple ont une taille comprise entre 0 et 400 nm alors que celles émises par la colonne double sont présentes entre 0 et 900 nm. Ce résultat montre que la présence de la section de sable engendre une stabilisation des particules de tailles comprises entre 400 et 900 nm. Nous pouvons constater que les particules de tailles comprises entre 10nm et 1000nm sont maintenues tout au long de l'expérience dans la colonne double alors qu'elles ne sont que faiblement présentes déjà dans la fraction 3 de la colonne simple, (30 heures de percolation) dû à un phénomène d'agrégation rapide au cours du temps (ces plus grosses particules/agrégats sont filtrées avant analyse). Ce phénomène d'agrégation existe aussi après passage en milieu poreux, puisque l'on observe des particules dont la taille est comprise entre 500 et 1000 nm, 20 heures après le début de l'expérience. Les processus d'agrégation étaient déjà observés dans l'étude de l'émission (chapitre 3). En effet, après 59 jours de vieillissement, les colloïdes étaient de moins en moins détectés puisqu'ils s'agglomeraient pour former des molécules plus grosses aboutissant à une sédimentation.

Bauxaline®. Pour les colonnes de Bauxaline® et Bauxaline®-sable, un maximum de particules est respectivement atteint dans les fractions 4 et 5 pour l'une et pour les fractions 8, 12 et 15 pour l'autre. Comme pour le cas des colonnes STEP et STEP-sable, ce résultat s'explique par le retard engendré par les particules au niveau de la section de sable. Néanmoins, une différence majeure est observée : environ 5 fois plus de particules sont présentes en sortie de colonne double par rapport à la colonne simple. Ceci montre que le

sable n'a pas retenu les particules mais au contraire a permis une stabilisation de la phase colloïdale au travers de la matrice poreuse. La taille des particules émises par la colonne de Bauxaline® est comprise entre 0 et 300 nm alors que, comme pour la colonne de STEP-sable, les particules ont une taille plus grande, ici comprise entre 0 et 500 nm en sortie de colonne Bauxaline®-sable, montrant que, pour ce déchet la section de sable semble aussi avoir stabilisé les particules de plus grande taille.

MIOM. L'analyse au NTA des fractions de percolats de la colonne MIOM-Sable n'a pas pu être exploitée car les concentrations des particules étaient inférieures à la limite de détection de l'appareil. La section de sable a donc présenté une capacité de filtration des particules de MIOM bien supérieure aux autres déchets.

Par ailleurs, à la différence des autres déchets, la colonne de MIOMs émet des particules de classe de taille plus haute que les autres déchets avec des particules entre 0 et 1000 nm jusqu'à la quinzième fraction (plus de 10 volumes poraux, c'est-à-dire 3 jours). La présence de particules à 1000 nm montre une agrégation très rapide La majorité des particules émises présente une taille comprise entre 0 et 500 nm. On observe un maximum en nombre de colloïdes pour les fractions 4 et 11. Il est possible de voir une grande diversité de particules tout au long de l'essai de percolation. L'analyse au NTA des fractions de percolats de colonne MIOM-Sable a présenté une filtration, grâce au sable, de la majorité des particules émises par le déchet.

Sédiment. La colonne sédiment émet des particules de taille comprise entre 0 et 800 nm jusqu'à la quinzième fraction (2 semaines), la majorité des particules émise ayant une taille comprise entre 0 et 300 nm. Le maximum de particules est observé pour la fraction 12. La colonne sédiment-sable émet des particules de tailles comprises entre 0 et 800 nm jusqu'à la fin de l'expérience, confirmant, comme pour les autres déchets, une meilleure stabilisation de la fraction colloïdale après passage sur le sable. La majorité des particules présente des tailles comprises entre 0 et 200 nm. Il est possible également d'observer une plus grande diversité de particules dans la colonne double tout au long de l'essai de percolation par rapport à l'essai du sédiment seul. La fraction 14 de la colonne simple est inhabituelle puisqu'elle présente une distribution particulièrement large et unique parmi toutes les autres analyses. Nous ne pouvons conclure quant aux raisons de sa

particularité. Enfin, les analyses des fractions 13 à 15 ont été éliminées par inadvertance par une personne de chez Malvern au cours d'une opération de maintenance.

Pour être mobile sur des distances latérales importantes et faciliter ainsi le transport des contaminants, le « matériau colloïdal » doit être stable (résistant à l'agrégation) et ne doit pas être sensible à la filtration en passant dans un milieu poreux. Une particule sera stable, agrégée, filtrée, ou sédimentée dans les eaux naturelles selon une combinaison complexe de la densité, la taille, la composition chimique de surface, la chimie de l'eau (composition ionique, pH, Eh), et le débit d'eau. L'interdépendance complexe de ces facteurs rend difficile la prédiction du comportement des particules, sur la base de la compréhension et les modèles actuels. Les expériences réalisées dans le cadre de cette étude montrent que le passage au travers d'un milieu poreux comme le sable a pour conséquence une plus grande diversité de tailles dans la fraction colloïdale, une meilleure stabilisation des particules. Nous savons que les forces attractives de Van Der Waals favorisent l'agrégation, tandis que les forces répulsives électrostatiques favorisent la dispersion dans des suspensions colloïdales. Quand les forces répulsives dominent, la suspension colloïdale reste dispersée, stable. Donc la stabilité des colloïdes dépend de sa minéralogie et sa chimie de surface, mais aussi par les autres facteurs affectant leur charge de surface.

	pH		*Conductivité (mS/cm)*		*Potentiel zêta (mV)*
	Fraction 1	Fraction 15	Fraction 1	Fraction 15	
Boues de STEP	10.3	10.78	22.2	0.334	-6.2
Bauxaline®	11.6	11.617	7.77	0.4	0.4
MIOM	9.83	11.358	11.95	0.284	-0.1
Sédiments	7.727	8.425	11.41	0.100	-9

Tableau 40 : pH et conductivité en mS/cm des différents échantillons de la première fraction et de la quinzième fraction et potentiel zêta moyen.

Les colloïdes sont stabilisés quand l'épaisseur de la double couche est importante (force ionique faible) et quand la charge de surface (potentiel zêta) de la particule n'est pas nulle. L'inverse provoque la coagulation. La valence des contre-ions contrôle aussi l'épaisseur de la double couche. Les ions divalents vont beaucoup plus favoriser la

coagulation des colloïdes, même à faible concentration, que les ions monovalents (*règle de Schulze-Hardy)*

D'après le tableau 40, pour tous les déchets, on observe une diminution de la conductivité entre la fraction 1 et la fraction 15 passant d'une force ionique élevée à une force ionique faible. Aussi, le phénomène de coagulation sera présent dans les premières fractions du test de percolation pour les déchets en question tandis que les colloïdes auront tendance à se stabiliser dans les dernières fractions récoltées. Ceci est en adéquation avec les observations visuelles des différentes fractions puisque les premières présentent un dépôt après 1 heure de filtration et qu'au NTA on observe une diminution en nombre de colloïdes au cours du test de percolation.

Par ailleurs, des études de Harvey et O-Mélia ont montré que les plus grosses particules étaient transportées sur une plus grande distance dans un aquifère perméable sableux car elles subissent moins de collisions de surface, celles-ci aboutissant à l'attachement aux grains collecteurs (Harvey et al., 1989 ; O'melia, 1987). Selon cette théorie, le dépôt de particules sur la surface d'un milieu poreux résulte de la succession de deux processus. Un processus hydrodynamique qui transporte la particule à proximité du grain collecteur, suivi d'un processus de capture de la particule sous l'effet de forces de surface. Les mécanismes de dépôt dépendent de la concentration et de la taille des particules, et les sites de dépôt sont supposés être la rugosité de surface des grains de sable et les pores de taille suffisamment petite. Les colloïdes sont retenus dans un volume fini de sites jusqu'à leur saturation. Lorsque la force ionique augmente, le mécanisme de dépôt identifié est lié aux interactions électrostatiques et est également sensible à la concentration en colloïdes (Vitorge, 2010) .

A ce stade de l'étude, il reste à déterminer la composition des percolats afin de déterminer leur dangerosité.

I.2. Analyse du comportement hydrodynamique des métaux

Le comportement des espèces métalliques au cours des essais de percolation en colonnes se doit d'être étudié afin de déterminer leurs cinétique et modes de transports ainsi que leur devenir dans l'environnement en fonction des conditions du milieu. Les

espèces métalliques qui ont montré un retard à la percolation (sortie de type gaussienne) ont montré une certaine affinité pour les phases solides : les Kd (constante de distribution) et le facteur de retard R ont été calculés précédemment. Pour les autres, il n'est pas possible de caractériser l'affinité de ces métaux pour la phase solide du déchet ou du sable, néanmoins la comparaison des courbes pour les colonnes simple et double permet de voir la présence ou non d'une sortie retardée des espèces métalliques. D'après la thèse d'Edvina Muca Lamy en 2008, plusieurs études ont étudié le transport rapide des colloïdes présentant des facteurs retard inférieurs à 1 dans différents milieux fracturés en conditions saturées. Elles ont été conduites en milieu artificiel en insérant des tubes polyéthylène de 0.2 à 1 mm de diamètre dans les colonnes de sable. Ces auteurs ont montré que les colloïdes (microsphères, bactéries et colloïdes de matière organique) arrivent plus tôt qu'un traceur inerte (exemple NaCl). Ce phénomène est expliqué par la présence de chemins préférentiels qu'empruntent les colloïdes, réduisant ainsi leur rétention (Lamy, 2008) .

Le facteur retard a été calculé grâce à la relation : $R= Vx /V0$ où Vx est le volume au bout duquel sort le contaminant et V0 le volume au bout duquel sort du traceur inerte pour la colonne considérée. Ce facteur de retard R nous donne une indication sur la capacité relative de relargage du métal par la colonne.

Directement proportionnelle à ce facteur de retard, la constante Kd représente la distribution du métal entre la phase solide du déchet et la solution percolante sans prendre en compte les différents mécanismes chimiques entrainant la retenue de l'espèce dans la colonne par rapport à la surface mise en jeu entre le métal et les constituants de la colonne (Joubert, 2008a).

Les différents mécanismes impliquant un facteur retard d'une espèce au cours d'un essai de percolation en colonne ascendante sont des interactions chimiques telles que l'adsorption, l'absorption, et les phénomènes d'échanges ioniques, mais aussi un phénomène physique de piégeage du contaminant dans la phase liquide immobile. Tous ces paramètres traduisant des mécanismes de sorption des espèces dissoutes, c'est-à-dire des phénomènes entrainant la fixation et la retenue d'une espèce chimique au sein de la colonne par les particules solides du déchet ou du sol (Blondel, 2000). Le mécanisme d'adsorption correspond à la fixation du contaminant sur une phase solide adsorbante tels

que les acides humiques et fulviques ou encore les argiles. Phénomène plus lent, l'absorption correspond à l'internalisation du polluant au sein des particules solides (Blondel, 2000). Et les phénomènes d'échanges d'anions ou de cations correspondent aux interactions entre les cations et les substances organiques chargées négativement (Fetter, 1993) ou aux interactions entre des anions et des sites chargés positivement tels que les oxydes d'aluminium (Weber, McGinley, et Katz, 1991).

STEP	*Ultrafiltrat*		*Fraction Colloïdale*	
	R	Kd	R	Kd
Ni	11	9.1	13.3	11.2
Cr	11	9.1	3.7	2.5
Si	11	9.1	-	-
Al	6.2	-	10.8	8.9
Cu	-	-	6.1– 10.8	4.6 – 8.9
Fe	11	9.1	-	-
As	11	9.1	-	-

Tableau 41 : Facteurs retard et Kd observables pour la colonne STEP

Pour la colonne double de STEP, les facteurs retards et Kd n'ont pas pu être calculés car V0>Vx donc on obtient un facteur retard inférieur à 1 (tableau 41).

Les espèces dissoutes tels que Ni, Cr et Si présentent le même facteur retard et la même valeur de Kd ; ceci impliquerait qu'il existe un phénomène entrainant ces trois métaux en même temps en sortie de colonne ; l'hypothèse qu'ils sont soumis aux mêmes mécanismes de rétention au niveau de la colonne, ou qu'ils sont liés à la même phase porteuse peut alors être émise. Dans l'étude de l'émission (chapitre 3), d'après le MEB, Al mais aussi Si, Fe, Cr, Ni, Zn étaient liés à une matrice organique.

Dans le cas du Cu, une sortie bimodale est observée pour la fraction colloïdale et peut s'expliquer par le fait qu'une petite proportion de Cu est liée à une phase porteuse éluée en premier et que la seconde partie adsorbée sur une autre phase mobile est éluée dans un second temps. En effet, dans le chapitre 3, nous avons identifié deux phases porteuses pour Cu : la MON et les oxydes de fer. La deuxième hypothèse possible est que la proportion de cuivre correspondant à la proportion de cuivre mobilisable au niveau de la surface de pores balayée par le percolant est relarguée dans un premier temps et qu'au

cours de l'essai, le volume de pore participant à l'écoulement ayant été modifié par la pression et le passage du percolant, ce phénomène a remobilisé une quantité de cuivre émise dans un second temps. Le cas d'Al montre une bonne affinité pour le solide, un facteur retard important, et nous avions mis en évidence dans l'étude de l'émission, sa présence croissante dans la phase colloïdale. Enfin, l'Al semblait être associé à la MON d'après le MEB et la spectroscopie de fluorescence.

Bauxaline®	*Microfiltrats*		*Ultrafiltrats*		*Colloïdes*	
	R	Kd	R	Kd	R	Kd
Al	-	-	-	-	2.7	2.8
Si	-	-	6.46	8.5	-	-
Fe	-	-	4.62	5.6	-	-
Ni	4.62	5.6	-	-	-	-
Zn	-	-	2.7	2.8	-	-

Tableau 42 : Facteurs de Retard et Kd observables pour la colonne Bauxaline®

Bauxaline-Sable	*Microfiltrats*		*Ultrafiltrats*		*Colloïdes*	
	R	Kd	R	Kd	R	Kd
Al	2.5	2.3	1.5	0.7	2.5	2.3
Fe	3.4	3.8	3.4	3.8	3.4	3.8
Zn	-	-	6.2	8.2	-	-
Pb	-	-	3.4	3.8	1.5	0.7
Cd	-	-	-	-	1.5	0.7
Ni	-	-	-	-	3.4	3.8
Cr	-	-	-	-	3.4	3.8

Tableau 43 : Facteurs de Retard et Kd observables pour la colonne Bauxaline® -Sable

De même que pour la colonne STEP, d'après les tableaux 42 et 43, les colonnes Bauxaline® et Bauxaline®-sable possèdent des contaminants observant ce type de comportement. De la même façon que précédemment, Si, Al, Fe et Ni possèdent le même coefficient retard probablement dû au fait qu'ils sont soumis aux mêmes mécanismes de transport. L'étude d'émission des contaminants par les déchets (chapitre 3) montre une corrélation entre l'Al et le Si mais aucune corrélation entre ces 4 métaux entre eux n'a été

relevée. Aussi Al et Si sont donc bien soumis aux mêmes mécanismes de transport mais pour les autres métaux cette affirmation n'est pas vérifiée actuellement. Considérant l'étude de Rubinos et al (2012) et les teneurs importantes en oxy(hydroxy)des de fer et d'aluminium, ces derniers offrent de bons sites d'attache pour les espèces métalliques comme le nickel, Mn, Zn (Rubinos et Barral, 2013).

Sédiments	*Microfiltrats*		*Ultrafiltrats*		*Colloïdes*	
	R	Kd	R	Kd	R	Kd
Al	4.7 – 8.4	6.3 - 12.7	-	-	4.7 – 8.4	6.3 - 12.7
Fe	2.8 – 6.5	3.1 - 9.4	6.5	9.4	2.8	3.1
Cu	-	-	-	-	6.5	9.4
Zn	-	-	-	-	4.7 – 8.4	6.3 – 12.7
Si	-	-	-	-	4.7	6.3

Tableau 44 : Facteurs retard et Kd observables pour la colonne Sédiments.

Pour la colonne sédiment simple, on remarque que le seul élément métallique présentant un retard dans la phase dissoute est le fer (tableau 44).

Sédiments-Sable	*Microfiltrats*		*Ultrafiltrats*		*Colloïdes*	
	R	Kd	R	Kd	R	Kd
Cu	1.6	0	3.8	0	1.6	0
Mo	-	-	2.1-6.5	0-4.9	4.8	-
Ni	-	-	-	-	1	0
Pb	2.7-3.8	0-2.6	2.7-7.1	2.6-6.3	2.7	0-4.9
Si	-	-	2.1-5.9	0-4.9	-	-
Zn	-	-	2.7-4.8	1.4-3.8	-	-

Tableau 45 : Facteurs retard et Kd observables pour la colonne Sédiments-sable.

Pour la colonne sédiments-sable le cuivre et le nickel sont les éléments chimiques présentant le plus faible facteur retard par rapport aux autres éléments. Ce qui signifie que ce métal est rapidement relargué par la colonne (le nickel est un des éléments métalliques que nous avions identifié comme un des plus lixiviables dans le test de vieillissement).

Les autres métaux présents sous forme dissoute ont des sorties bimodales (deux facteurs retard). Une partie du Pb et du Zn peut être transportée par des oxydes de fer et une autre partie par des oxydes de manganèse (deux phases porteuses différentes identifiées pour ces métaux dans le chapitre 3). De la même façon, Mo et Si ont les mêmes facteurs retards probablement dû au fait qu'ils sont soumis aux mêmes mécanismes de transport (tableau 45).

Les coefficients de retard mesurés sur les colonnes doubles sont en général plus bas que sur la colonne simple, cela peut suggérer des chemins préférentiels dans le sable empruntés par la phase colloïdale que le traceur ne privilégierait pas.

II. Toxicité des déchets.

II.1. Analyse des métaux pour l'essai de percolation en colonne

L'analyse du comportement des métaux au cours de l'essai de percolation en colonne est faite de telle sorte que les concentrations en métaux mesurées dans les micro-filtrats, ultrafiltrats, et déduites dans la fraction colloïdale des percolats de colonnes simples et doubles soient représentées en fonction du nombre de volumes poraux mobiles. Nous avons également, en parallèle, normalisé ces valeurs à la concentration en métaux mesurée à t=0 pour l'expérience de lixiviation en batch pour le même déchet afin de comparer l'essai de percolation en colonne c'est-à-dire, ce qui est émis au cours du temps dans le scénario d'une lixiviation dynamique avec l'expérience de lixiviation en batch, qui montre les teneurs en métaux émis par le déchet au contact de l'eau et sous agitation pendant 24h avec un ratio L/S de 10L/kg de déchets.

Pour une grande majorité des métaux une décroissance brutale de la concentration dès les premières fractions est observée. Certains métaux, majoritairement sous forme dissoutes et colloïdale, sont relargués dès les premières heures de l'essai et entrainés par l'eau. Ceci correspond au phénomène d'advection (ou convection) où les contaminants sont entrainés en solution par le percolant à travers la colonne (Besnard, 2003). En effet, la récolte de la première fraction de percolat se faisant à la suite de la saturation en eau de la colonne, dans le cas de ces contaminants, ils constituent la part non retenue par la phase

solide du déchet, part moins soumise aux phénomènes de sorptions/désorptions avec les composés de la colonne.

D'après la figure 37, les concentrations des métaux au cours de l'essai de percolation en colonne pour les colonnes STEP et STEP sable montrent majoritairement une décroissance exponentielle dans les fractions des ultra-filtrats, micro-filtrats et fractions colloïdales de percolats (phénomène d'advection). Notons l'émission colloïdale particulière en deux temps du cuivre et du silicium et en un temps pour l'aluminium le chrome et le nickel. Les métaux sont émis par la colonne jusqu'à un volume correspondant à 15 fois le volume poral mobile contenu dans la colonne. A partir de 15 volumes porales mobiles, seuls le Cr et le Ni sont émis à nouveau dans la phase dissoute vraie (UF) pour la colonne simple. Le nickel, l'aluminium et le cobalt avaient déjà été identifiés, par les expériences en batch comme étant très présents dans la fraction colloïdale. Nous les retrouvons dans les expériences en colonnes, avec leur profil de sortie.

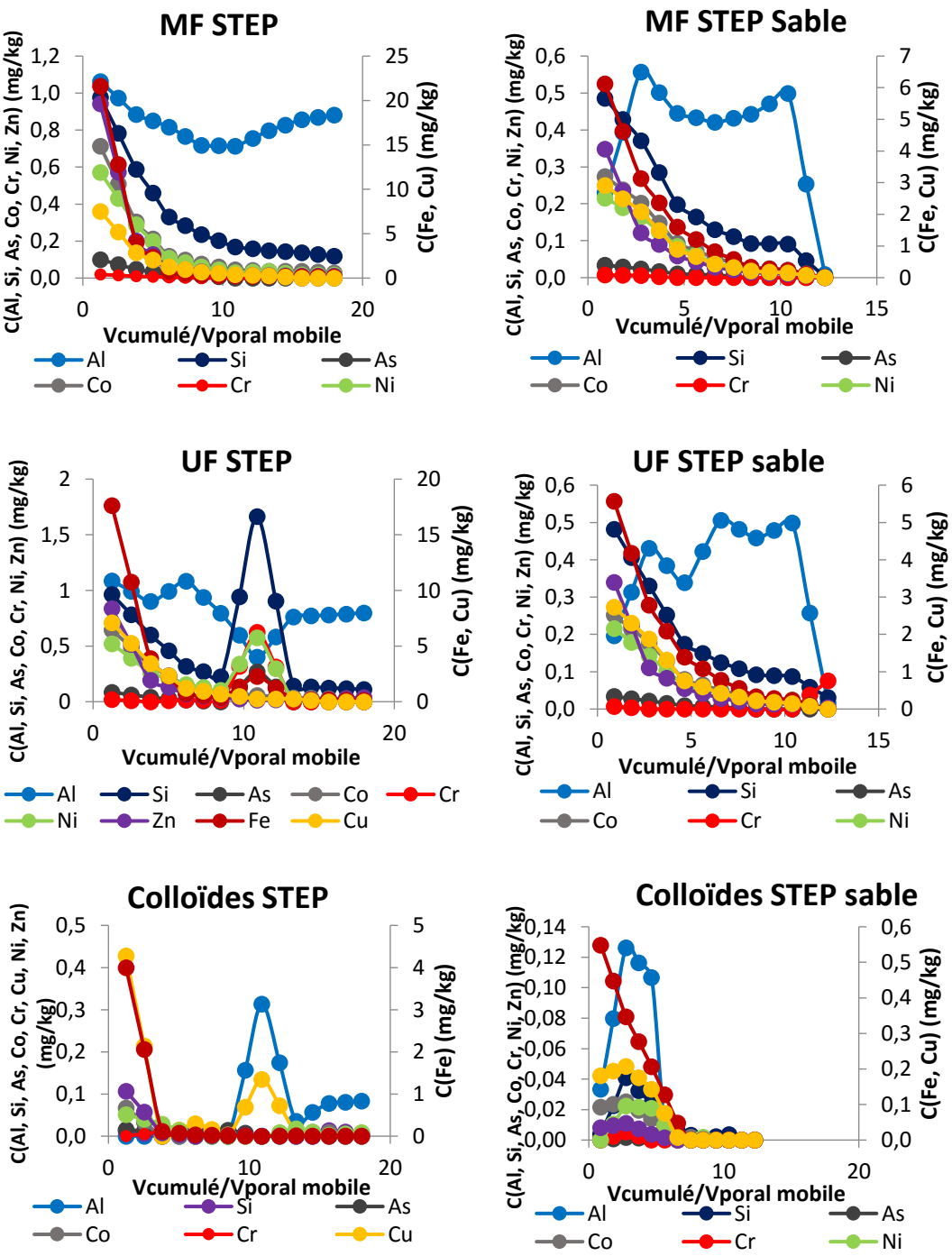


Figure 37 : Concentration des métaux présents dans les micro-filtrats, ultrafiltrats et fraction colloïdale au cours des essais de percolation pour STEP (colonne gauche) et STEP-sable (colonne droite).

Le fait que l'arsenic soit présent dans la colonne double Bauxaline® sable mais non détecté dans la colonne simple suggère que cet élément était présent dans une fraction particulaire supérieure à 0.45 µm dans le cadre de la colonne simple.

Les percolats issus de l'essai de percolation en colonne de Bauxaline® et Bauxaline®-sable présentent majoritairement une décroissance exponentielle des teneurs en Cr, Pb, Zn, Fe, et Mo jusqu'à 3 volumes mobiles (phénomène d'advection). Notons le comportement spécifique de Al, Ni (comme pour les STEP) et Fe avec une émission retardée et pseudo-gaussienne (figure 38).

Dans l'ensemble les teneurs en métaux observées dans les percolats issus de la colonne double est supérieure aux teneurs observées dans la colonne simple. Une hypothèse peut être émise dans le cas de l'essai de percolation en colonne de Bauxaline® quant à la faculté du sable à faciliter le transport des contaminants. Dans les micro-filtrats de la colonne Bauxaline®-Sable l'émission de Fe et Ni semblent corrélées.

Dans la Fraction colloïdale de la colonne Bauxaline®, il y a principalement le Cr, Mo et Pb en décroissance jusqu'à 3 et 5 volumes mobiles jusqu'à atteindre une valeur nulle puis une augmentation de l'émission sous forme colloïdale de Fe et Mo à partir de 5 et 7 volumes mobiles. Dans la fraction colloïdale de la colonne Bauxaline®-Sable sont représentés une plus grande diversité de métaux Al, Si, Ni, Cu, Fe et Zn, en décroissance exponentielle puis en réémission à partir de 25 volumes mobiles. Ces métaux, à l'exception du Cu et Fe, sont toujours présents sous forme colloïdale après 550 jours de vieillissement (chapitre3). Les résultats sont donc cohérents entre les études réalisées. Zn, Ni et Fe ont une émission observant une cinétique retardée et une émission de type gaussien (leur phase porteuse est principalement la matière organique d'après les corrélations observées dans le chapitre 3 et les observations MEB). Ceci confirme les résultats obtenus pour l'analyse de la distribution en taille des particules au NTA qui montrait, de la même manière que pour le déchet de STEP, une meilleure dispersion en taille des particules pour la colonne Bauxaline®-Sable en comparaison avec les résultats obtenues pour la colonne simple, mais aussi la différence du nombre de particules observées entre colonnes simples et doubles. La présence de la section de sable stabilise les espèces sous forme colloïdale mais permet aussi un transport facilité de certains contaminants (Al en particulier) sous formes dissoutes et colloïdales.

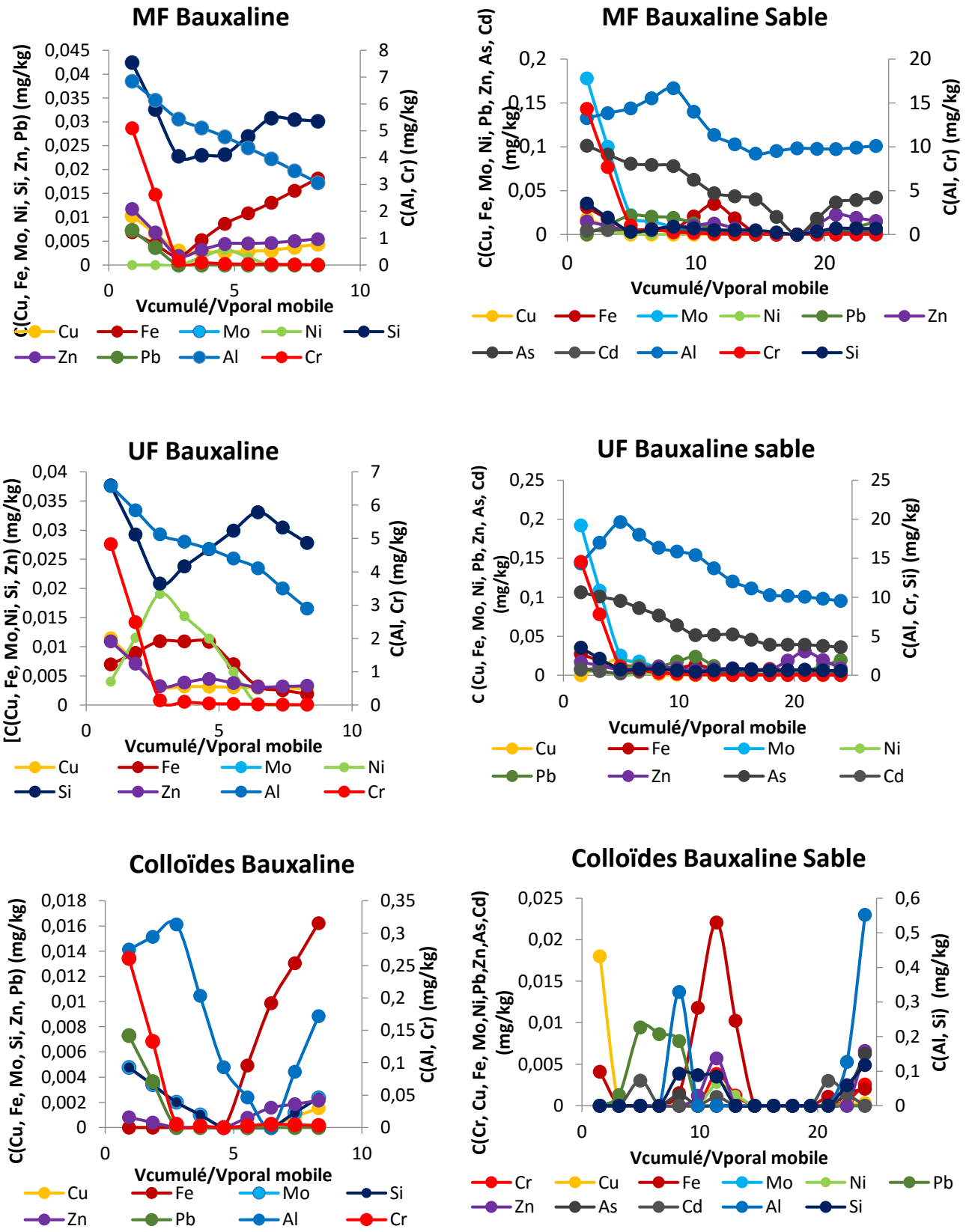


Figure 38 : Concentration des métaux présents dans les micro-filtrats, ultrafiltrats et fraction colloïdale au cours des essais de percolation pour Bauxaline® (colonne gauche) et pour Bauxaline® –sable (colonne droite).

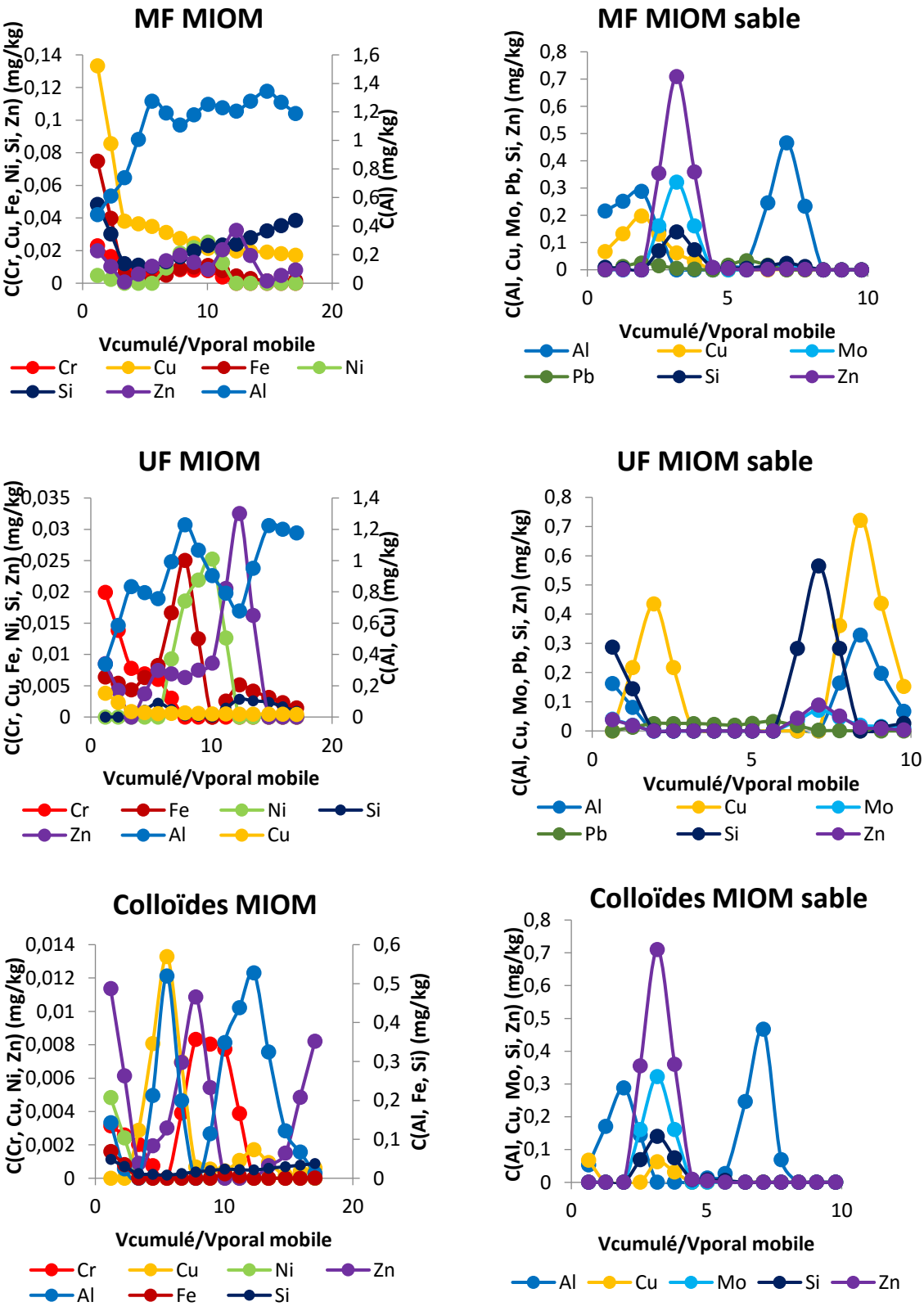


Figure 39 : Concentration des métaux présents dans les micro-filtrats, ultrafiltrats et fraction colloïdale au cours des essais de percolation pour MIOM (colonne gauche) et MIOM-Sable (colonne droite).

Dans la colonne double on observe une espèce métallique, le plomb, non présente dans la colonne simple du MIOM. On peut en déduire que pour la colonne simple, le plomb se retrouve dans des fractions particulaires supérieures à 0.45 µm (seuil de coupure des fractions MF).

Pour la colonne simple de MIOM, on observe, comme précédemment un phénomène d'advection en premier lieu. Puis, une sortie monomodale caractérise le Ni et le Cr à 10 volumes poraux dans la fraction microfiltrée. Cu, Si, Zn, Fe subissent une réémission plus ou moins constante pour Cu et Si tandis que Fe présente une sortie pseudo gaussienne à 9 volumes poraux et Zn présente une sortie bimodale à 8 et 12 volumes poraux. L'aluminium quant à lui est émis de manière quasiment constante durant l'essai de percolation jusqu'à 16 volumes poraux. Dans la fraction dissoute, Cu décroit exponentiellement jusqu'à 3 volumes poraux puis il est réémis de façon constante en faible proportion. On observe également une sortie monomodale pour Fe, Ni et Zn à 8, 10 et 12 volumes poraux respectivement (figure 39). Pour la colonne double de MIOM, il y a une plus faible diversité de métaux en sortie de colonne par rapport à la colonne simple, montrant une capacité de rétention sélective du sable pour certains métaux (Fe, Cr, Ni). Ceci est en corrélation avec les résultats NTA puisqu'en termes de concentration totale de colloïdes on est en-dessous de la limite de quantification du NTA pour la colonne double. On observe pour les fractions microfiltrées une sortie bimodale pour Al, Pb et Si à 1.5 et 6 volumes poraux, 1.5 et 5 volumes poraux, 2.8 et 6 volumes poraux respectivement. Zn et Cu subissent une sortie monomodale à 2.8 et 2 volumes poraux respectivement. Dans la fraction dissoute, on observe une sortie bimodale pour Cu et Pb à 1.7 et 8 volumes poraux, 1.7 et 5 volumes poraux respectivement. Si, Al et Zn subissent une décroissance exponentielle puis ils sont réémis au bout de 6, 7.4 et 6.8 volumes poraux respectivement. La colonne double MIOM-sable permet de dire que les éléments présents sous forme colloïdale sont Cu, Si, Zn, Al et Pb. En revanche, au bout de 8 volumes poraux, tous ces métaux ne sont plus présents. Ce qui rejoint les résultats obtenus par l'étude du vieillissement puisqu'à la fin de l'étude il n'y a que le chrome qui est présent sous forme colloïdale.

Dans l'ensemble, les teneurs en métaux observées dans les percolats issus de la colonne double est supérieure aux teneurs observées dans la colonne simple en revanche en nombre de particules, il y en a moins dans la colonne double que dans la simple. De plus, le

transport des espèces métalliques est plus rapide dans la colonne double que dans la simple puisque les facteurs retards des métaux sont plus faibles, et ils vont être entrainés plus vite par la phase liquide (phénomène de transport facilité par le sable pour Al, Cu, Mo, Si, Zn et Pb.

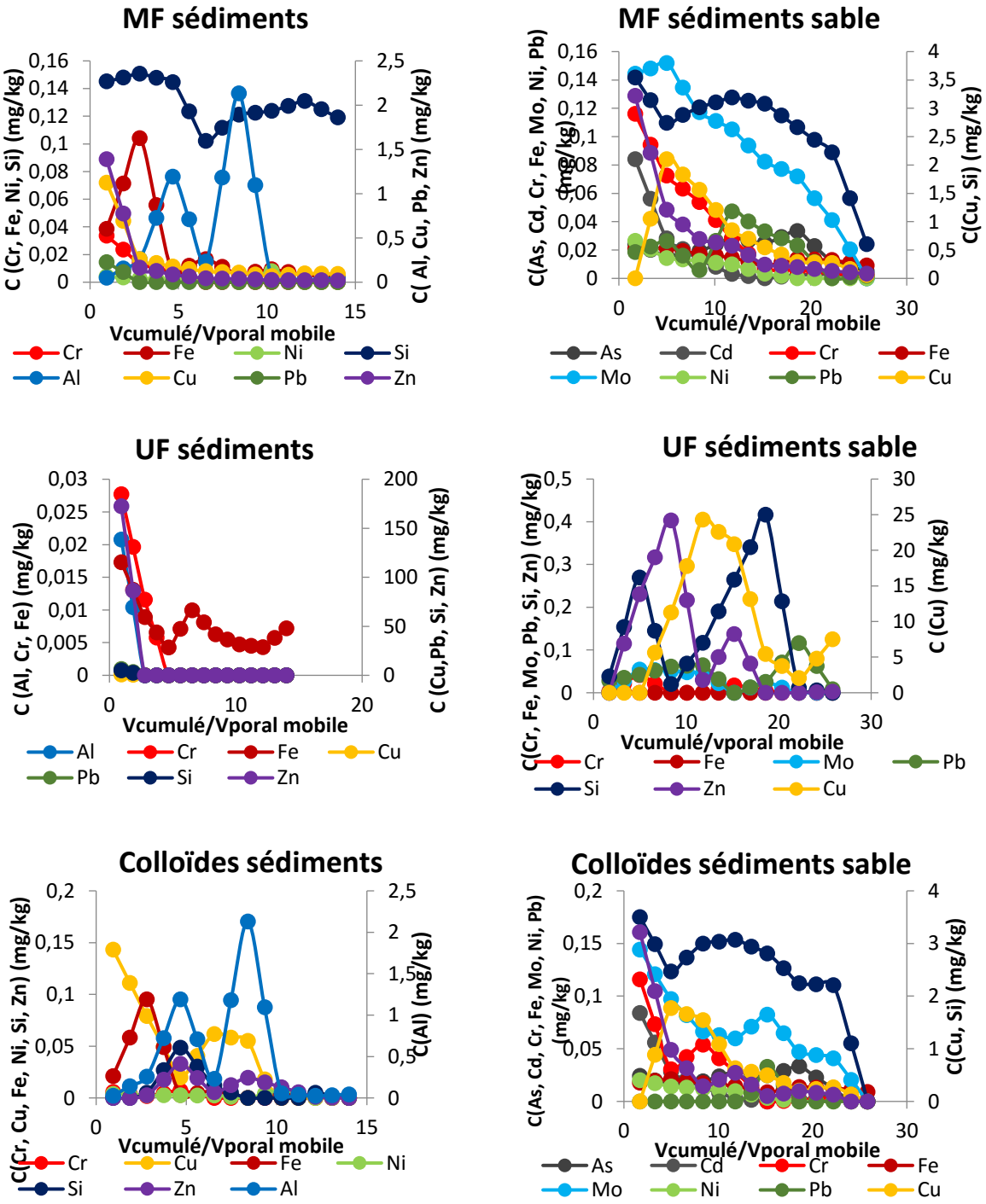


Figure 40 : Concentration des métaux micro-filtrats, ultrafiltrats et fraction colloïdale au cours des essais de percolation pour Sédiments (colonne gauche) et Sédiments – Sable (colonne droite).

Dans la colonne simple de sédiments, on observe une décroissance exponentielle pour Pb, Zn, Cr, Cu correspondant au phénomène d'advection. Cu, Cr et Zn, présentant la même tendance, vont se lier aux mêmes phases porteuses qui sont, les oxydes de fer ou la matière organique en accord avec les résultats du test de vieillissement, tandis que le silicium est émis de manière continue durant l'expérience de transport (le silicium avait démontré cette émission continue au cours de l'expérience de vieillissement également). Le Ni présente une émission constante de Ni jusqu'à 6 volumes poraux mobiles puis un pic de concentration à 6.4 volumes poraux mobiles. Dans la phase dissoute de la colonne simple, les métaux Si, Fe, Cu, Cr, Zn, Pb et Ni subissent une décroissance exponentielle jusqu'à 1.7 volume poral mobile, atteignant à ce moment un palier au plus bas de leur concentration jusqu'à la fin de l'expérience. Pour la phase colloïdale, on observe une décroissance exponentielle pour le chrome et le cuivre. Le Ni présente une sortie bimodale: une première partie de la quantité de Ni présent dans le déchet est émis à partir de 1.7 Volumes poraux jusqu'à 4 volumes poraux mobiles attachée à une première phase porteuse, puis la deuxième partie de la quantité est émise à 6 volumes poraux attachée à une seconde phase porteuse ou en tous les cas présent sous une autre forme. Le fer présente le même profil : une première partie de la quantité de Fe présent dans le déchet est émis à partir de 1.7 volumes poraux puis une deuxième partie (moindre) est émise à partir de 4 volumes poraux. Quant au zinc, il a une sortie de type gaussienne à 1.7 volumes poraux. De plus, à la fin de l'expérience, le cuivre et le zinc sont encore présents sous forme colloïdale recoupant ainsi les résultats obtenus lors de l'étude de l'émission (figure 40).

Dans la colonne double de sédiments, on observe une décroissance exponentielle pour Zn, Cr et Ni dans les microfiltrats, Ni pour la phase dissoute et Zn et Cr pour la phase colloïdale. Le cuivre présente une sortie monomodale à 1.5 volumes poraux pour les phases microfiltrée et dissoute et 2 volumes poraux pour la phase colloïdale. Dans la phase microfiltrée, le fer est émis de façon constante au cours de l'essai de percolation tandis que le Mo tend à décroitre. Le Pb présente une sortie bimodale à 1.5 et à 3 volumes poraux. Dans la phase dissoute 4 métaux présentent cette tendance : Pb, Zn, Mo et Si et le Cr lui a une sortie monomodale à 1.5 volumes poraux. Le Pb sous forme colloïdale présente le même comportement que le plomb dissout : sortie bimodale à 1.5 et 4 volumes poraux. On

a également une décroissance pour le Mo jusqu'à 2.5 volumes poraux puis une réémission avec une sortie gaussienne à 4 volumes poraux.

Le comportement des métaux dans la fraction dissoute est totalement différent entre les deux colonnes. En effet, pour la colonne simple, tous les métaux, à l'exception du fer, présentent une décroissance rapide de leurs teneurs correspondant au phénomène d'advection tandis que pour la colonne double, la plupart des métaux présente une sortie retardée plus ou moins prononcée : Ceci montre que le sable retarde la sortie des métaux.

De plus, d'après l'allure des courbes on constate que le facteur retard pour le Zn est plus petit que pour le Cu et pour le Pb. Aussi, ces trois métaux sont lixiviés dans l'ordre Zn, Cu et Pb ce qui est en concordance avec une étude réalisée par Morillo et al en 2004 qui montre que les métaux les plus mobiles et les plus biodisponibles sont Zn>Mn>Cd>Cu>Ni>Pb>Fe>Cr (Morillo, Usero, et Gracia, 2004).

La section de sable a permis de maintenir une stabilité des espèces métalliques dans la fraction dissoute de la colonne double par rapport à la colonne simple. Pour la phase colloïdale, le sable a permis non seulement de ralentir la sortie de la plupart des éléments métalliques (tels que le Cu, Si, Zn, Pb et Mo) mais aussi de stabiliser les colloïdes. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par NTA.

II.2. Caractérisation des substances organiques

Tout comme pour l'émission, après avoir quantifié les espèces métalliques présentes dans les colonnes simples et doubles il convient de caractériser la matière organique car elle est une phase porteuse potentielle non négligeable des contaminants.

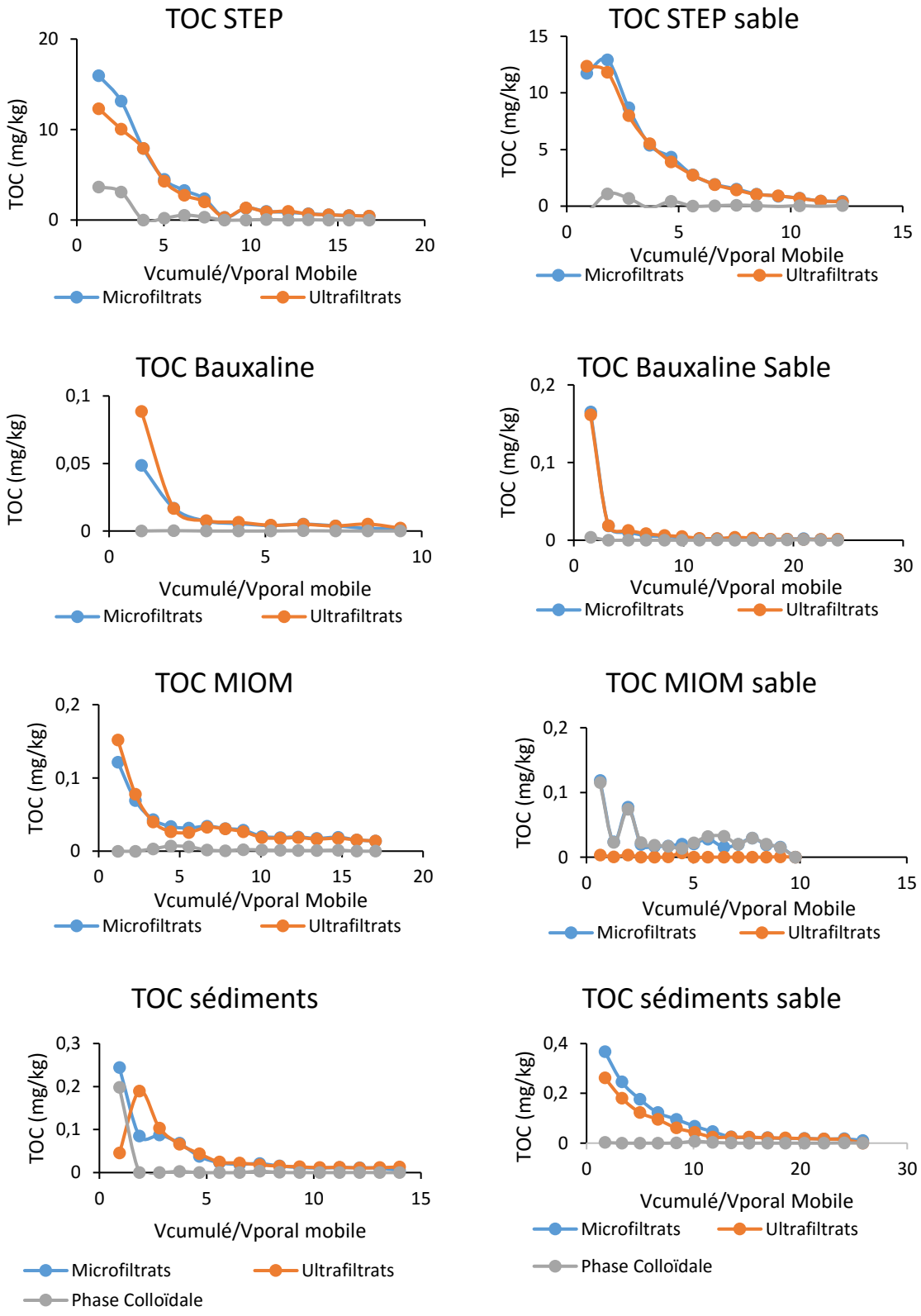


Figure 41 : Concentration du carbone organique total dans les fractions de percolats pour les colonnes simples et doubles des différents déchets.

D'après la figure 41, la présence de la section de sable a filtré une partie des particules carbonées. En effet, nous pouvons observer une concentration plus forte de carbone colloïdal dans la colonne simple de STEP pouvant atteindre 4 mg/kg dès le début de percolation contre 1 mg/kg maximum dans la double. Ceci semble indiquer une rétention du carbone colloïdal dans la phase sableuse. Nous avons constaté le même phénomène d'abattement des teneurs en particules au NTA et en ICP pour des métaux variables selon les déchets (Ni, Cr, Fe pour les MIOMs, Mo et Pb pour la Bauxaline®).

Une décroissance rapide de concentration au cours de l'essai de percolation correspondant à la convection du percolant est observée. Par contre, le carbone organique sous forme colloïdale présente une sortie en deux temps : dès le 1er volume poral puis pour la colonne double et simple respectivement à 6 et 8 volumes poraux. Ceci semble indiquer une rétention du carbone colloïdal dans la phase sableuse et probablement aussi un transport facilité du carbone sous forme colloïdale. Celui-ci étant lui-même un bon vecteur potentiel de contaminants en tant que phase porteuse, il faciliterait la diffusion de certains contaminants.

Les analyses de carbone organique total dans les percolats issus des essais de percolation en colonne de Bauxaline® et Bauxaline®-Sable montrent les mêmes tendances que celles des colonnes de STEP et STEP-Sable. Les teneurs en carbone de la fraction colloïdale sont moins importantes dans la colonne double, montrant, à l'inverse des métaux, une meilleure stabilisation des particules carbonées dans la colonne simple.

La fraction colloïdale présente une sortie bimodale au bout de l'élution de 2 et 6 volumes mobiles dans la colonne de Bauxaline® et 17 et 27 volumes mobiles en présence de phase sableuse. La section de sable dans la colonne double a d'une part filtré le carbone sous forme colloïdale et d'autre part retardé la sortie d'une partie du carbone colloïdale.

Si on compare les teneurs en carbone organique dans la fraction MF pour les deux colonnes, contrairement à ce que l'on a pu observer précédemment elles sont identiques. Par contre elles sont bien inférieures dans l'UF de la colonne double, indiquant que les particules les plus petites seraient retenues dans les pores les plus petits du matériau. Ceci s'explique notamment par la théorie de la filtration qui montre que plus les particules sont petites, plus elles seront retenues par le milieu poreux. Une décroissance exponentielle de la

concentration en carbone organique total dans les fractions microfiltrée et dissoute est observée pour la colonne simple MIOM. Pour la fraction colloïdale, le carbone présente une sortie en temps correspondant à 4.5, 9 et 15 volumes poraux. Pour la colonne double MIOM-sable, le carbone organique présent dans les phases micro et ultrafiltrées sort en deux temps : 2 et 5.6 volumes poraux pour les microfitlrats et 2 et 4.5 volumes poraux pour la phase dissoute. Quant au carbone organique colloïdal, il sort en 3 temps : 2, 5.6 et 7.7 volumes poraux. C'est le seul déchet qui présente une sortie colloïdale en trois temps.

Tout comme pour la Bauxaline®, dès le premier volume poral la quantité de carbone libéré et se trouvant dans la fraction MF est plus grande dans la colonne double, indiquant une meilleure stabilisation. De plus, on constate visuellement, que les pentes des courbes de sédiments sable sont moins brutales que celles de sédiment simple, indiquant un certain retard dans la sortie du carbone organique. Il semblerait qu'il y ait plus d'agrégation dans le cas de la colonne simple, comme nous avons pu également le constater avec les phases contenant les espèces métalliques. Ces dernières, si elles étaient associées au carbone organique, seraient donc stabilisées via leur phase porteuse.

Pour tous les déchets, les teneurs en carbone organique restent faibles au cours du test de percolation et sont plus faibles en sortie de colonne double que de colonne simple, montrant la capacité du sable à filtrer le carbone. De plus, pour les colonnes sédiments et Bauxaline®, la teneur en carbone sous forme colloïdale tend vers zéro, mais elle peut représenter une phase porteuse potentielle grâce à sa surface spécifique qui permettra de complexer les éléments chimiques.

La figure 42 sont des photographies MEB des percolats 1 des fractions MF des boues de STEP, Bauxaline®, MIOMs et Sédiments. Tout comme pour l'étude de l'évolution des nanoparticules dans les lixiviats de déchets (chapitre 3), on remarque ici à l'aide des photographies MEB que la matière organique semble être liée à des particules métalliques, montrant son rôle important dans le transport des contaminants organiques dans un sol par exemple.

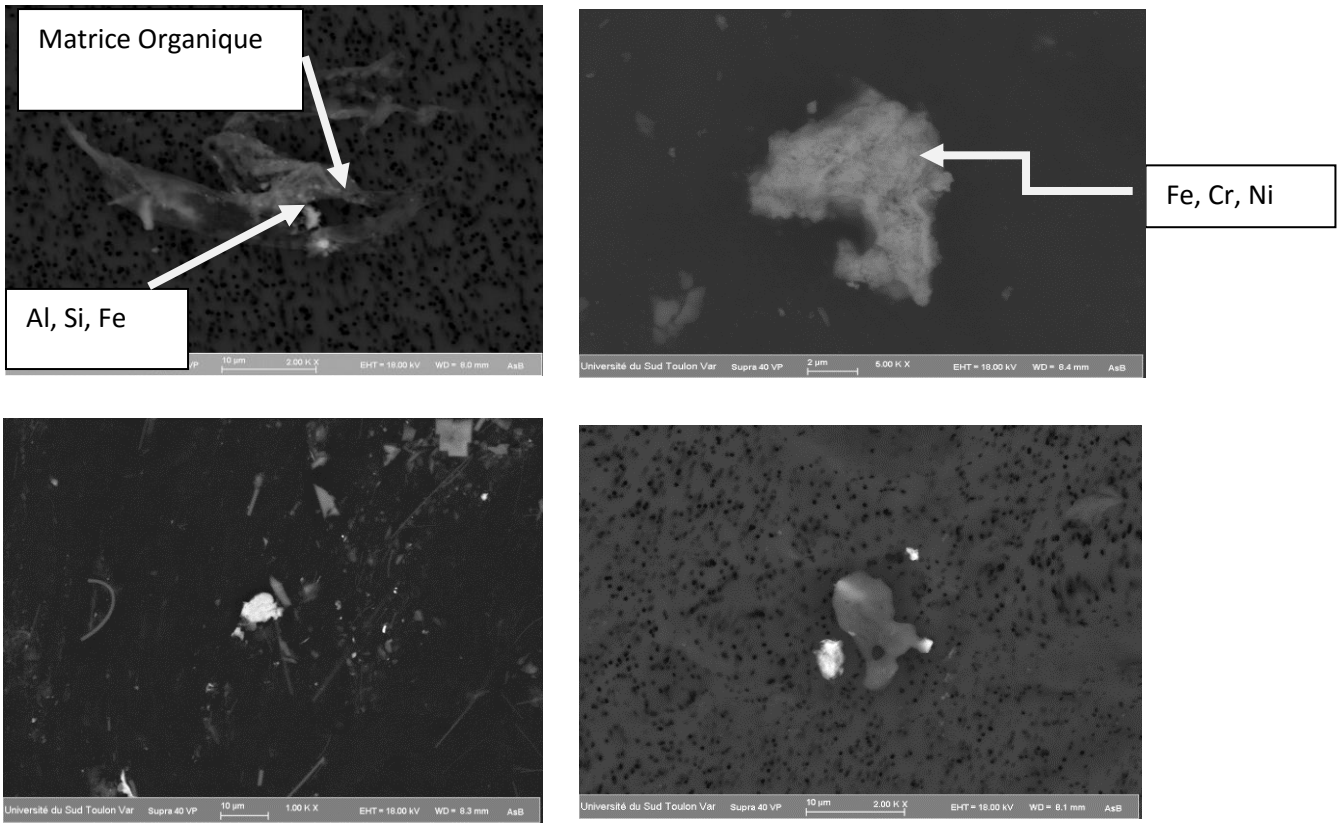


Figure 42 : Photographies MEB des percolats 1 des fractions MF des boues de STEP, Bauxaline®, MIOMs et Sédiments.

II.3. Mode de transport des contaminants au cours de l'essai de percolation

Les phénomènes de sorptions des contaminants métalliques sur des phases potentiellement porteuses telles que la matière organique ou les oxy(hydroxy)des métalliques sont à l'origine du phénomène de rétention des contaminants métalliques, par la phase solide du déchet étudié, mais aussi de leur libération au cours de l'essai de percolation. Nous avons donc cherché à identifier les phases porteuses des espèces métalliques présentes dans les percolats afin de mieux identifier leur mobilité et leur toxicité. Nous avons utilisé un simple test de corrélation 1:1 sachant qu'un analyse statistique ACP est en cours de » réalisation.

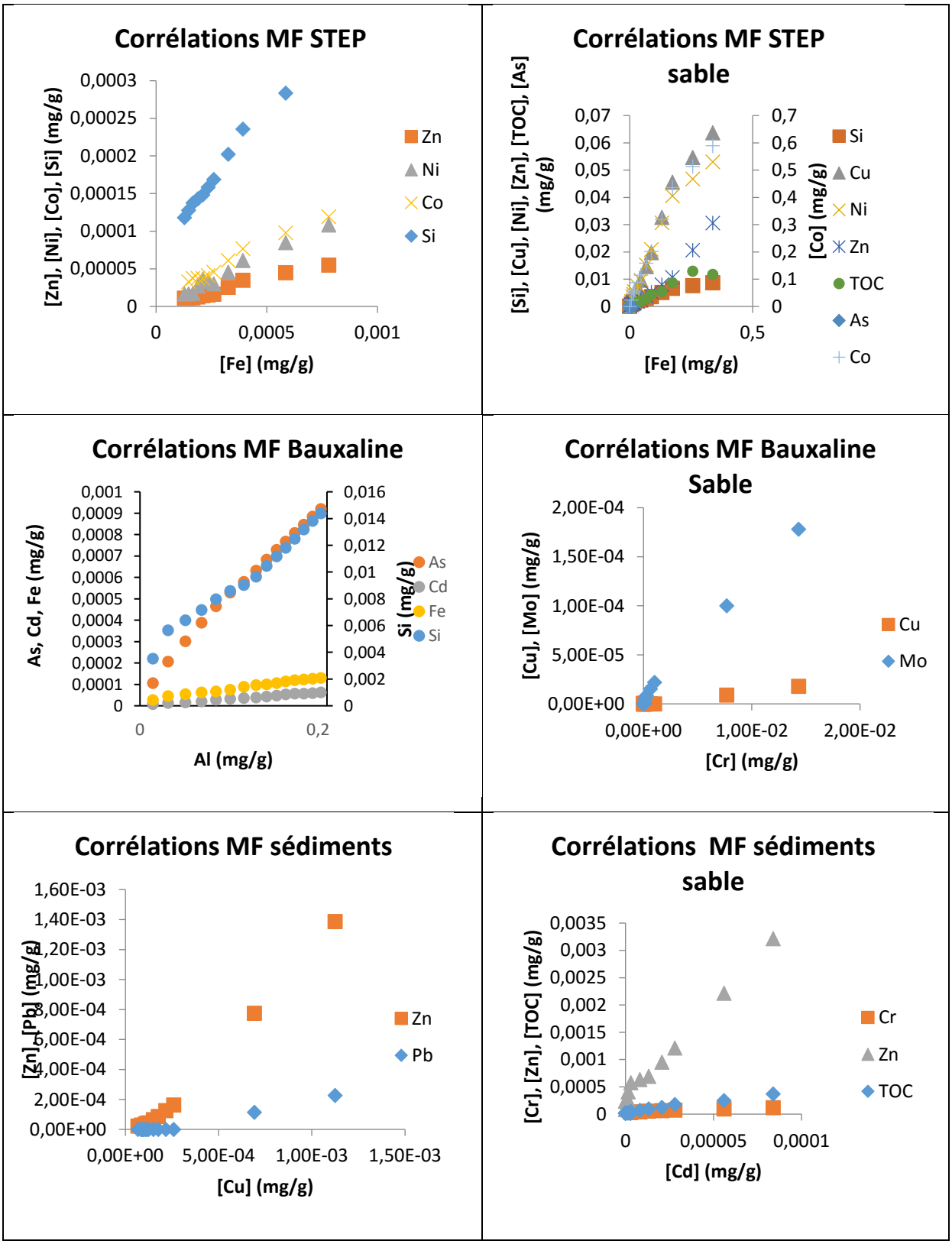


Tableau 46 : Corrélation entre les teneurs des différentes espèces en solution de percolation pour les colonnes simples et doubles de STEP, Bauxaline® et Sédiments.

Pour les colonnes STEP et STEP Sable, les corrélations sont différentes. En effet, pour les microfiltrats de la colonne simple, Zn, Si, Ni, Co sont corrélés positivement (r^2>0.95) au

fer. Les conditions de pH (10) et rédox jouent un rôle sur l'équilibre des mécanismes de sorption/désorption notamment pour l'Aluminium et le Fer qui sont des espèces solubles en conditions basiques. Pour la colonne double, le Cu et le Ni ont une bonne corrélation avec le carbone organique total ce qui indique que la matière organique joue potentiellement le rôle de phase porteuse pour ces deux métaux, en concordance avec la littérature (Taneez, Marmier, et Hurel, 2016). Les conditions de pH basique favorisent l'adsorption des métaux sur les matrices organiques et les phases solides présentes tels que les oxydes de fer et d'aluminium (Joubert, 2008b). En effet Si, Cu et Ni sont corrélés au Fer. La corrélation entre le Cu et le Fe a été mise en évidence également par l'étude d'évolution temporelle réalisée au chapitre 3. Ceci peut s'expliquer par le fait que les conditions oxydantes du milieu favorisant la précipitation des oxydes de Fer en phase solide entrainent l'adsorption des métaux sur ces phases, ce qui entraine un retard d'élution au sein de la colonne par piégeage due au mécanisme d'adsorption.

En revanche, les corrélations obtenues par essai de percolation et par le test de vieillissement sont sensiblement différentes puisque pour le vieillissement dans la fraction MF on avait une corrélation entre Zn, Fe et Cu et dans la fraction UF on avait une seule corrélation entre le carbone et le cobalt et aucune corrélation dans la fraction colloïdale. Aussi, on peut se demander si l'étude de risque doit uniquement être basée sur un test de lixiviation en batch.

De plus le cobalt et le carbone organique semblent également être corrélés, ce qui est cohérent avec le résultat obtenu lors du test de vieillissement (chapitre 3). On avait émis une hypothèse sur le fait que le carbone constitue une phase porteuse secondaire pour d'autres espèces chimiques sans savoir lesquelles. Ces espèces semblent être identifiées grâce à cette étude de percolation, à savoir : As, Si, Cu et Ni.

Dans les percolats issus des colonnes Bauxaline® et Bauxaline®-Sable, les analyses ICP et la chromatographie ionique montrent de nombreuses corrélations entre les espèces dissoutes en solutions. De plus il existe une bonne corrélation entre As, Cd, Si, Fe et Al. Ceci montre que As, Cd et Si sont principalement fixés aux oxydes de fer et d'aluminium, dans les conditions d'expérimentation à pH = 11. Ces résultats sont confirmés par différents travaux réalisés auparavant qui montrent qu'à un pH supérieur à 8, le Cd précipite sous forme d'oxyde de Cadmium (Genç-Fuhrman, Mikkelsen, et Ledin, 2007) lui-même adsorbable sous

cette forme. Pour l'As en milieu basique le principal mécanisme régissant le devenir de l'As est son adsorption sur les oxydes de Fer, Aluminium, et Titane. Cependant dans une étude de 2010, Li et al. ont mis en avant que dans des conditions de pH basique au sein même des résidus de boues rouges l'As co-précipite avec le Fe (Li et al., 2010). Ces mécanismes de sorption influencent le transport des contaminants ; dans certaines conditions ces mécanismes peuvent réduire le relargage de certains contaminants par rétention au sein de la matrice solide du déchet. Par exemple, le Pb présente une très faible mobilité au cours de l'essai de percolation en colonne en raison de sa présence dans des phases minérales telles que les carbonates ou les phosphates en conditions oxydantes (Johnson et Petras, 1997) mais aussi du fait de son adsorption sur des phases tels les oxydes de Fer et d'Aluminium (Morin et al., 2001).

De la même manière que pour les boues de STEP, les corrélations trouvées en test de vieillissement et celles trouvées par percolation sont différentes et ce pour les quatre déchets étudiés.

Dans les percolats issus des colonnes MIOM et MIOM-sable, aucune corrélation n'a été montrée entre les différentes espèces en solution. Lors du test de vieillissement très peu de corrélations avaient été observées pour ce déchet. Néanmoins des études précédentes ont montré que le cuivre et le zinc peuvent coprécipiter avec des minéraux amorphes d'aluminium pendant l'altération du déchet. De plus, la sorption représente un mécanisme important contrôlant la lixiviation des métaux tels que Cd, Zn, Cu, Pb et Mo des MIOMS. La calcite fraiche va précipiter et donc peut éventuellement affectée le transport du Cd et du Zn due à leur forte affinité (Meima et Comans, 1999). D'après une étude réalisée par Arickx en 2008, les particules de cuivre présentes dans des lixiviats de MIOMs auront tendance à précipiter ou être piégées dans différents oxydes et silicates ainsi que des composés chlorés ou soufrés (S Arickx et al., 2008). D'après Piantone et al. les minéraux et les oxydes métalliques (zincite) sont très sensibles aux conditions environnementales et peuvent piéger les métaux temporairement à l'opposé des oxyhydroxydes qui eux sont stables aux conditions environnementales peuvent être des pièges permanents de métaux tels que (Fe, As, Pb, Zn et Cd) avec un ration L/S grand (Piantone, Bodénan, et Chatelet-Snidaro, 2004) .

Dans les percolats issus des colonnes Sédiments et Sédiments-Sable, les analyses ICP et la chromatographie ionique montrent de nombreuses corrélations entre les espèces dissoutes en solutions. Ainsi, Zn, Pb et Cu sont corrélés pour la colonne simple et le carbone, Zn, Cr et Cd pour la colonne double montrant que ces métaux forment un complexe avec la matière organique présente dans les sédiments marins.

Dans une étude de 1992, Manceau et al suggèrent que le nickel particulaire se trouve principalement dans des oxydes de fer tels que la goethite majoritairement (Manceau et al., 1992). Le cuivre quant à lui est fixé à la matière organique, sulfures (dans notre cas nos conditions oxydantes ne permettent pas la présence de sulfures) et carbonates. Sachant que la fraction liée aux oxydes métalliques reste négligeable pour le cuivre et le plomb (Quantin, Becquer, et Berthelin, 2002), ces métaux ne seront que peu mobilisable même si le plomb possède des affinités pour les hydroxydes métalliques (Manceau et al., 1992). Le plomb peut présenter une forte affinité pour la matière organique tout comme le cuivre les rendant ainsi faiblement mobile (Dong et al., 2000 ; Planquart, 2000 ; Young et Harvey, 1992).Le plomb dissous peut précipiter avec les carbonates issus de la dégradation de la matière organique.

III. Comparaison et complémentarité des tests de lixiviation en batch et de percolation dans notre étude.

Chaque type d'essais a son utilité dans l'évaluation du risque environnemental. Les essais de lixiviation en batch sont essentiels car ils sont simples et relativement rapides à mettre en œuvre. Mais leur principale utilité réside dans leur comparaison à des seuils fixés par la réglementation : de par leur nature statique ils ne reflètent pas fidèlement le potentiel polluant d'un déchet dans des conditions spécifiques, car il s'agît d'un problème dynamique.

Pour l'étude de l'émission des contaminants métalliques issus de déchets dans le cadre d'un entreposage en décharge il est important de comparer l'efficacité du test de percolation en colonne qui représente le cas le plus réaliste du scénario de lixiviation du déchet dans l'environnement, par rapport au test de lixiviation en batch qui représente un cas extrême où le risque est généralement majoré.

Voici les tableaux récapitulatifs par déchet reprenant tous les résultats importants de cette comparaison (tableaux 45 à 48). Les pourcentages sont calculés par rapport aux teneurs maximales lixiviées.

STEP.

mg métal/kg STEP	*Al*	*As*	*Cr*	*Cu*	*Fe*	*Ni*	*Pb*	*Si*	*Zn*
Batch (MF)	26	-	1	46	**18**	4,1	0,4	56	11
% colloïdal à 550 jours	96	-	0	9	70,1	0	0	0	2,5
Col. Simple (MF)	13	0,31	0,059	22	**44**	1,9	-	4,9	2,1
Col. Double	5,1	0,13	0,021	12	2,1	0,97	-	2,5	0,98
% colloïdal double	9,3	**7,3**	**50,1**	8,3	9,3	**8,9**	**-**	**6,2**	**4,2**

Tableau 47 : Comparatif des résultats obtenus par lixiviation en batch et par percolation pour les boues de station d'épuration

Bauxaline®.

mg métal/kg Bauxaline®	*Al*	*Cr*	*Cu*	*Fe*	*Ni*	*Pb*	*Si*	*Zn*
Batch (MF)	390	**19**	11	5,1	0,9	0,7	**9,5**	8,2
% colloïdal à 550 jours	34,7	0	**0**	94,7	**1,1**	**0**	**0**	**6,1**
Col. Simple (MF)	43	8,1	0,039	0,084	0,064	0,011	0,26	0,048
Col. Double	170	**24**	0,028	0,16	0,014	0,12	**12**	0,014
% colloïdal double	0,6	0,01	**65,8**	34,6	**28,1**	**22,3**	**3,6**	**9,5**

Tableau 48 : Comparatif des résultats obtenus par lixiviation en batch et par percolation pour la Bauxaline®

MIOMs.

mg métal/kg MIOMs	*Al*	*As*	*Cr*	*Cu*	*Fe*	*Ni*	*Pb*	*Si*	*Zn*
Batch (MF)	190	0,7	1,8	19	9,9	1,2	1,1	3,7	**13**
% colloïdal à 550 jours	**0**	0	1,1	**0**	0	0	0	0	**0**
Col. Simple (MF)	16	0	0,097	0,54	0,18	0,095	0	0,36	0,19
Col. Double	1,9	0	0	0,62	0	0	0,13	0,37	**14**
% colloïdal double	**78,3**	0	0	**25,9**	0	0	0	**82**	**99**

Tableau 49 : Comparatif des résultats obtenus par lixiviation en batch et par percolation pour les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères.

Sédiments

Mg métal/kg Sédiments	*Al*	*As*	*Cd*	*Cr*	*Cu*	*Fe*	*Ni*	*Si*	*Zn*
Batch (MF)	**0,22**	<LD	<LD	0,74	8,9	2,2	0,33	**2,8**	**4,2**
% colloïdal à 550 jours	**31,2**	0	0	0	10,1	**1,4**	0	0	4,1
Col. Simple (MF)	**7,7**	<LD	<LD	0,072	2,7	0,28	0,037	1,8	2,1
Col. Double (MF)	**15**	0,31	0,23	0,52	11	0,22	0,11	**40**	**11**
% colloïdal double	**38,4**	**1,59**	**0,64**	**0,3**	2,4	**4,04**	**1,39**	**2,76**	0,71

Tableau 50 : Comparatif des résultats obtenus par lixiviation en batch et par percolation pour les sédiments marins

Pour les quatre déchets étudiés, les teneurs maximales rapportées par la lixiviation en batch sont supérieures à celles observées en percolation pour la plupart des espèces métalliques. Néanmoins, les sédiments ont libérés plus de **Si, Zn, Al** lors du test de percolation en colonne et a donc répondu moins bien à l'idée du risque maximum prévu par le test en batch. Nous avons observé le même phénomène également pour le **Fe** libéré par les boues de STEP et le **Cr** libéré par la Bauxaline®. D'une manière générale, en prenant en compte l'ensemble des teneurs métalliques relarguées par la lixiviation en batch on pourra globalement surestimer le potentiel polluant des matériaux.

En revanche, pour le pourcentage d'espèces métalliques sous forme colloïdale c'est différent. En effet, pour la plupart des métaux, le pourcentage colloïdal est plus important en sortie de colonne double par rapport à la lixiviation en batch. Aussi, on sous-estime le risque potentiel de contamination métallique sous forme colloïdale. Dans le cadre d'une future norme visant à limiter les teneurs métalliques dans les fractions colloïdales, le test de percolation en colonne est recommandé. Eventuellement, il est possible d'imaginer l'élaboration d'un modèle prédictif de fraction colloïdale à partir d'une teneur totale en élément métallique/métalloïde en fonction du type de déchet/matériau et de la composition globale du déchet (teneur en COD, ions, …) après un travail de compilation de données bibliographiques exhaustif.

De ce fait, en conclusion, considérant les résultats de nos travaux, nous pouvons recommander le test de lixiviation en batch sur 24 heures suivie de l'analyse en ICP des espèces métalliques, sur l'argument de sa rapidité de mise en œuvre et son faible coup si

l'objectif est d'estimer le potentiel polluant d'un matériau. Le test de percolation en colonne est celui qui est adapté à l'estimation des teneurs en éléments dans la fraction colloïdale. .

IV. Discussion et conclusion

La faiblesse de nos capacités quant à la prévision du transport colloïdal souligne nos lacunes de compréhension des mécanismes contrôlant le transport retardé ou facilité des contaminants. Les données existantes suggèrent que les particules colloïdales mobiles peuvent jouer un rôle prédominant dans les mécanismes de transport des contaminants à travers la zone vadose et dans la zone saturée. Cependant, cette information est insuffisante pour évaluer l'importance générale des phénomènes ou de développer une capacité d'inclure le transport de colloïdes facilité dans des modèles informatiques qui prédisent la migration des contaminants dans le sous-sol. A travers notre étude, nous avons tenté d'avancer sur la compréhension du transport colloïdal.

Aussi, les analyses de quantification des métaux présents dans les percolats de déchets, ont donné des informations sur :

- la distribution des espèces entre le micro-filtrat, l'ultrafiltrat et la fraction colloïdale,
- les phases porteuses des contaminants métalliques,
- le transport des métaux et les paramètres hydrodynamiques influençant les modes d'émissions des contaminants.

Outre les objectifs de compréhension des mécanismes régissant la mobilité des espèces métalliques dans la phase colloïdale, l'objectif plus appliqué visait à conclure sur la toxicité des matériaux/déchets évaluée selon les normes existantes et basées sur leurs potentiels d'émission en contaminants dans les sols et solutions percolantes issues de décharge. Il s'en dégage une classification dont dépendent leurs possibles valorisations (par exemple en sous-couche routière).

L'analyse de la quantité de métaux totaux dans les déchets a permis de mettre en évidence pour les boues de stations d'épuration que les concentrations en différents métaux présents sont en dessous de la teneur limite définie par la règlementation française. De la même façon, pour la Bauxaline®, les teneurs en métaux totaux ont été comparées aux normes environnementales en vigueurs mises en place pour les sédiments et les boues de stations

d'épurations (faute de normes spécifiques) : elles sont en dessous des teneurs acceptables. Il n'y a que pour le sédiment marin que les teneurs en As et en Cu sont environ 100 fois supérieures à la norme en vigueur et celle en plomb environ 16 fois supérieure à la norme permettant de classer le déchet comme non recyclable (au-dessus de N2).

L'efficacité des 2 tests à savoir l'expérience de percolation en colonne et la lixiviation en batch montrent des résultats variables en fonction du type de contaminant considéré. Le test de lixiviation est plus efficace dans la majorité des cas mais le test de percolation en colonne a libéré des concentrations plus grandes pour l'Al, Fe, Zn et le Si. De la même façon, ce résultat a déjà été observé en effectuant sur un même matériau un test de percolation et de lixiviation qui montrait que la lixiviation était plus efficace pour les éléments majeurs à contrario du test de percolation (Yixuan Han, 2010). A la différence de la méthode en Batch, la méthode de percolation sur colonne permet d'étudier l'effet des paramètres hydrodynamiques sur le relargage des contaminants chimiques, mais aussi de caractériser les réactions de sorption et de précipitations mises en jeu entre la phase liquide et la phase solide en fonction du débit d'injection appliqué pour le test. Le test de lixiviation est une méthode invasive d'un point de vue de la structure du déchet mais permet en général de majorer les risques. Cette technique se doit d'être complétée avec une analyse de percolation en colonne afin d'étudier plus finement les modes de transport de ces contaminants.

L'identification des différents mécanismes régissant la rétention d'un contaminant dans la matrice et son transport informe sur son devenir dans l'environnement et son affinité pour la phase solide d'un milieu poreux. En effet les espèces dissoutes éluées en premier indique qu'elles n'ont pas (ou très peu) d'affinité pour la phase solide, correspondant à un Kd inférieur à 1. Ces espèces vont préférentiellement se retrouver dans les eaux de ruissèlement et les eaux souterraines sous forme dissoutes soit s'adsorber sur les composants contenus dans les sols. Il est généralement admis que les espèces métalliques dissoutes sous forme ionique présentent une forte toxicité à cause de leur plus grande biodisponibilité. Les espèces corrélées avec les oxydes de Fer ou d'aluminium sont susceptibles d'être retenues dans la phase solide du déchet (Besnard, 2003)ou de se retrouver dans la phase dissoute par mécanismes de dissolution dues à un changement des conditions du milieu (Marcoux et al., 2013). Les espèces métalliques liées à la Matière

Organique sont potentiellement bio-disponibles pour les organismes aquatiques et terrestres et présentent donc un risque de contamination du compartiment du vivant.

L'étude de la fraction colloïdale dans les percolats montre pour les colonnes STEP et STEP-Sable une majorité de Fe, Al, Co, Si et Ni, avec une plus grande quantité en sortie de colonne STEP-Sable. Le carbone organique et les sulfates colloïdales sont majoritaires pour la colonne STEP-Sable, alors que le carbone organique colloïdal est présent en très faible quantité dans la colonne STEP. Pour la colonne Bauxaline® les métaux présents dans la fraction colloïdale sont Mo, Cr, Pb, Fe, Si, Fe, Cu, Zn et Ni. Il est particulièrement notable que le Cr, Si et Ni sont présents de façon quasi exclusive dans la partie colloïdale. L'analyse de la distribution en taille des colloïdes a confirmé le fait que le comportement des colloïdes à la percolation, de taille allant de 1 nm à 1000 nm dépend des facteurs hydrauliques tels que la taille des pores au seins de la colonne et la vitesse d'écoulement (Joubert, 2008b), mais aussi de la nature chimique du déchet en phase solide qui régit les interactions entre les colloïdes et les différents constituants de la colonne. Ces particules, lorsqu'elles sont de nature inorganique résultent de la précipitation des ions en solution due aux conditions physico-chimiques du milieu (Skoog et Holler, 1997). La matière organique colloïdale présente elle aussi une forte réactivité vis-à-vis des processus de sorptions des métaux due à leurs petites tailles qui leur confèrent une grande surface spécifique. Par conséquent le risque que présentent les métaux se trouvant dans la phase colloïdale des percolats réside dans le fait qu'ils peuvent s'adsorber sur les particules en suspension dans la solution de lixiviats de déchet mais aussi dans la solution du sol ce qui constitue un puits de contamination (Joubert, 2008b).

L'étude de la fraction colloïdale dans les percolats des colonnes MIOM et MIOM-sable montre que Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Si et Zn sont présents dans la colonne simple tandis que la colonne double présente une diversité moindre en quantité d'espèces métalliques (uniquement Cu, Si, Zn, Al et Pb). Ceci est confirmé par l'analyse NTA des deux colonnes puisque pour la colonne double on observe une concentration en nombre de particule inférieure à 10^{E6} par mL alors que pour la colonne simple on a une concentration de l'ordre de $8^{E}6$ particules par mL.

L'étude de la fraction colloïdale dans les percolats montre pour les colonnes Sédiments et Sédiments-sable que Al, Cr, Ni, Si, Zn, Cu, et Fe sont présents pour la colonne simple tandis que pour la colonne double d'autres métaux sont présents tels que le Mo et le Pb.

Les résultats obtenus pour l'étude des boues de stations d'épuration et de Bauxaline® montrent que d'un point de vue officiel ils ne présentent pas de danger pour un entreposage à ciel ouvert. Les tests de percolation en colonne réalisés sur déchets simple de Bauxaline® montrent une grande diversité de contaminants métalliques avec une dominance en Mo, Cu, Cr, Ni et Al et une quantité de carbone organique faible due au mode de production industrielle de la Bauxaline®. L'étude comparative sur colonne simple et double de Bauxaline® a permis d'identifier les modes de transports de ces espèces au cours des essais et l'affinité des métaux pour la phase liquide (éluant), ou pour la phase solide (déchet) ainsi que les phases porteuses potentielles adaptées aux conditions du milieu. De même pour les boues de stations d'épuration, qui montrent une plus petite diversité en termes de métaux mais une plus grande capacité d'émission dans l'environnement notamment des métaux couplés à la matière organique.

Enfin, d'après les conductivités et les potentiels zêta des échantillons, les colloïdes ont tendance à coaguler au début de l'expérience de percolation pour devenir de plus en plus stable au cours de l'expérience, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par NTA, montrant une stabilisation de la phase colloïdale au cours du temps.

Conclusion générale et perspectives

La directive Cadre Déchet 2008/98/CE du 19 Novembre 2008 entend privilégier le recyclage des déchets par rapport à leur élimination en site de dépôt, tout en veillant au bon respect de la protection de l'environnement et de la santé humaine. Or, la réutilisation ou le dépôt de déchets nécessitent d'étudier le comportement des composants du déchet à l'interface sol-eau. Il s'agit d'évaluer les effets que ces interactions auront sur l'environnement par la libération d'éléments potentiellement toxiques. Or il n'est pas possible aujourd'hui de déterminer en amont, à partir de la composition chimique du déchet, les quantités d'éléments et de substances chimiques qui seront lixiviés au contact avec l'eau. Par ailleurs, outre cette prédiction de quantité maximale émise devant représenter le risque du déchet, c'est l'évolution temporelle des concentrations en milieu aqueux qui doit être pris en considération, car cette évolution conditionne la nature des flux émis avec le temps et leur impact sur la qualité des sols et des eaux souterraines. Quels sont les outils méthodologiques à disposition pour atteindre ces objectifs ? Des essais de lixiviation normés : les procédures d'admission des déchets dans les différentes classes d'installations de stockage s'appuient sur les résultats d'essais de lixiviation qui ont fait l'objet de travaux de normalisation à l'échelle européenne : ces essais sont réalisés soit en « batch » soit en colonne et visent non pas à représenter la réalité mais représentent des indicateurs de risque, d'un potentiel polluant Les seuils auxquels sont comparés les résultats de ces essais, sont établis en référence à un scénario de relargage.

A partir du moment où cette évolution temporelle est connue de façon fiable (et idéalement généralisable par famille de déchet : MIOMs, sédiments, déchets ménagers…), alors la combinaison avec un modèle de transport des polluants, par advection et diffusion-dispersion dans l'eau de nappe, en tenant compte de réactions avec le milieu (complexation en fonction du pH, Eh, force ionique, adsorption), devrait permettre la prédiction des concentrations atteintes à un moment donné au niveau de la nappe dont on souhaite respecter un critère de qualité. Les travaux de thèse ont tenté de répondre à cette problématique complexe.

A l'issue de nos travaux portant sur l'étude de l'émission et du transfert de nanoparticules et de colloïdes générés par des matériaux/déchets solides a permis non seulement d'estimer les quantités de contaminants potentiellement relarguées dans le cadre d'un scénario de stockage de déchets mais aussi d'évaluer la spéciation et le transport des contaminants.

Après un an et demi de vieillissement, les fractions colloïdales évoluent de façon différenciée selon le déchet étudié. Elles sont principalement composées de carbone organique et d'espèces métalliques et sont toujours présents dans tous les déchets. Les principaux mécanismes se produisant au cours de l'évolution des colloïdes ont pu être clairement identifiés à travers ce test : transfert de la phase dissoute vers la phase colloïdale ou agrégation au cours du temps, selon les espèces métalliques et le déchet étudié. De plus, pour la plupart des déchets, notamment les boues de STEP, les déchets ménagers et la Bauxaline® les teneurs en métaux présents sous forme colloïdale ont tendance à augmenter au cours du temps et au bout de 550 jours de vieillissement, la plupart des métaux sont toujours présents dans la phase colloïdale à l'exception des MIOMs (seul le chrome concerné). Aussi, la phase colloïdale comporte des contaminants métalliques dans des teneurs non négligeables sans que l'on sache précisément l'impact que cette observation pourrait avoir dans le cadre d'un risque d'émission de contaminants par des déchets. Afin d'éclaircir cet objectif, une étude de transport de ces espèces métalliques se trouvant dans cette phase est réalisée.

Au travers d'expériences de percolation, les différents modes d'émission des contaminants après passage sur un milieu poreux et leurs affinités pour les différents ligands en présence ont été étudiés. Certaines espèces chimiques dont le Kd est inférieur à 1 vont se retrouver préférentiellement dans la phase dissoute par mécanismes de dissolution dues à un changement des conditions du milieu. D'autres espèces corrélées avec les oxydes de Fer ou d'aluminium seront susceptibles d'être retenues dans la phase solide du déchet. Quant aux espèces métalliques liées à la matière organique, elles seront potentiellement bio-disponibles pour les organismes aquatiques et terrestres. Pour tous les déchets étudiés, après passage du sable, malgré la filtration de certaines espèces chimiques (plus faible concentration et moins de diversité), on retrouve des métaux sous forme colloïdale. Par exemple, les métaux les plus lixiviables (Kd les plus faibles) présents sous forme colloïdale

pour la colonne double Bauxaline®, STEP, et Sédiments sont Mo, Cr et Cu, Ni, Pb, Zn respectivement, métaux considérés comme les plus toxiques pour l'environnement à hautes teneurs.

Outre le rôle de la phase colloïdale dans le transport des contaminants métalliques, un autre des objectifs de la thèse était de conclure sur la toxicité des déchets étudiés à partir des normes existantes pour savoir s'ils pourraient être valorisés. Pour les boues de station d'épuration, les teneurs totales de métaux sont inférieures aux teneurs limites définie par la réglementation française. Aussi ces boues peuvent être utilisées pour l'épandage de sols agricoles. En revanche, le sédiment marin étudié montre des teneurs en As et Cu environ 100 fois supérieures à celles recommandées par la législation. La Bauxaline®, elle, présente des teneurs en métaux inférieures aux normes environnementales en vigueur pour les sédiments et les boues de STEP, aussi ce déchet pourrait être valorisé dans l'élaboration de produits dérivés (sous-couche routière, briques..) ou même être utilisé pour la remédiation des sites et sols pollués par l'exploitation de sa forte basicité.

De plus, nous savons que l'étude de risque ne se fonde uniquement sur des tests de lixiviation en batch pour quantifier les teneurs en métaux présents dans les déchets de par la plus grande simplicité de mise en œuvre et son plus faible coût. Or à travers les études menées dans cette thèse nous avons observé que les tests de lixiviation en batch et de percolation n'ont pas abouti systématiquement à l'identification des mêmes phases porteuses pour les espèces métalliques. Aussi, ne serait-il pas plus judicieux de combiner ces deux études pour obtenir une étude de risque complète sans en sous-estimer les risques potentiels pour l'environnement.

Enfin, cette thèse a permis de mettre en place un protocole analytique de détection des colloïdes rapide et approprié à l'hétérogénéité et la polydispersité des échantillons grâce à l'acquisition de la technique analytique Nanoparticle Tracking Analysis. Celle-ci pourrait être proposée comme une solution adaptée pour la détection des colloïdes dans une matrice complexe tels que des déchets industriels en parallèle des analyses des teneurs en métaux totaux. Dans l'idéal, le NTA serait mis en place en ligne directement en sortie de colonne et couplé à l'ICP-AES.

Les perspectives de la thèse sur l'approfondissement des mécanismes de transport des métaux à travers un milieu poreux et reposent sur deux outils essentiels : la modélisation géochimique grâce au code ORCHESTRA mais aussi l'étude du transport des métaux sur des milieux plus complexes que le sable (différents types de sols) pour montrer l'influence des paramètres et des composants du sol sur la mobilité des métaux issus de déchets industriels. L'étude de percolation en colonne double sur des argiles a été entamée afin de cibler, dans le cas extrême d'un milieu à perméabilité très faible, les émissions des contaminants métalliques, leur retard à la percolation, leur contribution dans la phase colloïdale et les ligands potentiels. Les éléments Co, Fe, Mo, Ni ont d'ores-et-déjà montré une sortie non négligeable.

Références bibliographiques

Agence Française de Sécurité Sanitaire des aliments (AFFSA). “Les nanoparticules manufactures dans l’eau”. *Rapport*, 2008, http://cpdp.debatpublic.fr/cpdp-nano/_script/ntsp-document-file_download36c9.pdf?document_id=172&document_file_id=267

Aitken R. J. "Manufacture and use of nanomaterials: current status in the UK and global trends." *Occup. Med.* 2006. Vol. 56, n°5, p. 300-306.

Anderson P., Christensen T. "Distribution coefficients of Cd, Co, Ni, and Zn in soils." *Eur. J. Soil Sci.* 1988. Vol. 39, n°1, p. 15-22.

Arickx S., Van Gerven T., Boydens E., L’hoëst P., Vandecasteele C."Speciation of Cu in MSWI bottom ash and its relation to Cu leaching." *Appl. Geochem.* 2008. n°23, p. 3642-3650.

Asami T., Kubota M., Orikasa K. "Distribution of different fractions of cadmium, zinc, lead, and copper in unpolluted and polluted soils." *Water. Air. Soil Pollut.* Vol. 83, n°3-4, p. 187-194.

Baalousha M., Lead J. R. "Characterization of natural and manufactured nanoparticles by atomic force microscopy: Effect of analysis mode, environment and sample preparation." *Colloids Surf. Physicochem.* 2013. Vol. 419, p. 238-247.

Bar-Yosef B., Barrow N. J., Goldshmid J."Inorganic Contaminants in the Vadose Zone" *Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg,* 1989. (Ecological Studies).

Baumann T., Fruhstorfer P., Klein T., Niessner R. "Colloid and heavy metal transport at landfill sites in direct contact with groundwater." *Water Res.* 2006. Vol. 40, n°14, p. 2776-2786.

Beckett R., Le N. P. "The role or organic matter and ionic composition in determining the surface charge of suspended particles in natural waters." *Colloids Surf.* 1990. Vol. 44, p. 35-49.

Besnard K. "Modélisation du transport réactif dans les milieux poreux hétérogènes. Application aux processus d’adsorption cinétique non linéaire." thèse - Université Rennes 1, 2003. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00006040/

Bhatt I., Tripathi B. N. "Interaction of engineered nanoparticles with various components of the environment and possible strategies for their risk assessment." *Chemosphere* 2011. Vol. 82, n°3, p. 308-317.

Blondel T. "Projet Transpol - programme 2000 Paramètres et paramétrage des modèles : porosité efficace - Kd/R- Temps de demi vie. " : INERIS, 2000. http://www.ineris.fr/transpol/sites/default/files/cr1/generalites_modelisation.pdf

Bo H. "Contribution des colloïdes à la mobilité des contaminants (Pb, As et Sb) : Etude spatio-temporelle in situ et test de lixiviation sur un anthroposol développé sur résidus

miniers." : thèse - Université de Limoges, 2012. http://epublications.unilim.fr/theses/2012/hu-bo/hu-bo.pdf

Bozkurt S., Moreno L., Neretnieks I. "Long-term processes in waste deposits." *Sci. Total Environ.* 2000. Vol. 250, n°1–3, p. 101-121.

Buffle J., Leppard G. "Characterization of aquatic colloids and macromolecules. 1. Structure and behavior of colloidal material." *Environ. Sci. Technol.* 1995. Vol. 29, n°9, p. 2169–2175.

Camesano T. A., Unice K. M., Logan B. E. "Blocking and ripening of colloids in porous media and their implications for bacterial transport." *Colloids Surf. Physicochem.* 1999. Vol. 160, n°3, p. 291-307.

Carr B, Wright M. "Nanoparticle Tracking Analysis: A Review of Applications and Usage 2010–2012." *NanoSight Ltd*, 2013.

Casuccio G. S., Janocko P. B., Lee R. J., Kelly J. F., Dattner S. L., Mgebroff J. S. "The Use of Computer Controlled Scanning Electron Microscopy in Environmental Studies." *J. Air Pollut. Control Assoc.* 1983. Vol. 33, n°10, p. 937-943.

Choël M., Deboudt K., Flament P. "Development of Time-Resolved Description of Aerosol Properties at the Particle Scale During an Episode of Industrial Pollution Plume." *Water. Air. Soil Pollut.* 2009. Vol. 209, n°1-4, p. 93-107.

Choi H., Corapcioglu M. Y. "Transport of a non-volatile contaminant in unsaturated porous media in the presence of colloid." *J. Contam. Hydrol.* 1997. Vol. 25, n°3, p. 299-324.

Coble P. G. "Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy." *Mar. Chem.* 1996. Vol. 51, n°4, p. 325-346.

Corapcioglu M. Y., Jiang S. "Colloid-facilitated groundwater contaminant transport." *Water Resour. Res.* 1993. Vol. 29, n°7, p. 2215-2226.

Cornelis G., Ryan B., McLaughlin M. J., Kirby J. K., Beak D., Chittleborough D. "Solubility and Batch Retention of CeO2 Nanoparticles in Soils." *Environ. Sci. Technol.* 2011. Vol. 45, n°7, p. 2777-2782.

Coutris C., Joner E. J., Oughton D. H. "Aging and soil organic matter content affect the fate of silver nanoparticles in soil." *Sci. Total Environ.* 2012. Vol. 420, p. 327-333.

Delvallée A. "Métrologie dimensionnelle de nanoparticules mesurées par AFM et par MEB." : thèse - ENSTA-ParisTech, 2014. 186 p. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01102461/document

DeNovio N. M., Saiers J. E., Ryan J. N. "Colloid movement in unsaturated porous media." *Vadose Zone J.* 2004. Vol. 3, n°2, p. 338–351.

Domingos R. F., Baalousha M. A., Ju-Nam Y., Reid M. M., Tufenkji N., Lead J. R., Leppard G. G., Wilkinson K. J. "Characterizing Manufactured Nanoparticles in the Environment:

Multimethod Determination of Particle Sizes." *Environ. Sci. Technol.* 2009 Vol. 43, n°19, p. 7277-7284.

Dong D., Nelson Y. M., Lion L. W., Shuler M. L., Ghiorse W. C. "Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: new evidence for the importance of Mn and Fe oxides." *Water Res.* 2000. Vol. 34, n°2, p. 427-436.

Doucet F., Maguire L., Lead J. "Assessment of cross-flow filtration for the size fractionation of freshwater colloids and particles." *Talanta* 2005. Vol. 67, n°1, p. 144-154.

Durin B. "Transfert et transport colloïdal de polluants métalliques - Applications en assainissement routier." thèse - Université de Nantes, 2006. 394 p. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00104567/

EPA. "Report on the Environment." 2007. https://www.epa.gov/eco-research/epas-report-environment-fact-sheet

Fauré M.-H., Sardin M., Vitorge P. "Transport of clay particles and radioelements in a salinity gradient: experiments and simulations." *J. Contam. Hydrol.* 1996. Vol. 21, n°1, p. 255-267.

Fetter C. "*Contaminant hydrogeology*." : *Waveland Pr Inc,* 1993. 500 p.

Filella M., Zhang J., Newman M. E., Buffle J. "Analytical applications of photon correlation spectroscopy for size distribution measurements of natural colloidal suspensions: capabilities and limitations." *Colloids Surf. Physicochem.* 1997. Vol. 120, n°1–3, p. 27-46.

Gaffet E. "Nanomaterials : a review of the definitions, applications, health effects. How to implement secure development" Report. 2011. https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00598817/document

Gallego-Urrea J. A., Tuoriniemi J., Hassellöv M. "Applications of particle-tracking analysis to the determination of size distributions and concentrations of nanoparticles in environmental, biological and food samples." *TrAC Trends Anal. Chem.* 2011. Vol. 30, n°3, p. 473-483.

Genç-Fuhrman H., Mikkelsen P. S., Ledin A. "Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from stormwater: Experimental comparison of 11 different sorbents." *Water Res.* 2007. Vol. 41, n°3, p. 591-602.

Geranio L., Heuberger M., Nowack B. "The Behavior of Silver Nanotextiles during Washing." *Environ. Sci. Technol.* 2009. Vol. 43, n°21, p. 8113-8118.

Gottschalk F., Nowack B. "The release of engineered nanomaterials to the environment." *J. Environ. Monit.* 2011. Vol. 13, n°5, p. 1145.

Gounaris V., Anderson P. R., Holsen T. M. "Characteristics and environmental significance of colloids in landfill leachate." *Environ. Sci. Technol.* 1993. Vol. 27, n°7, p. 1381-1387.

Grolimund D., Borkovec M., Barmettler K., Sticher H. "Colloid-facilitated transport of strongly sorbing contaminants in natural porous media: a laboratory column study." *Environ. Sci. Technol.* 1996. Vol. 30, n°10, p. 3118–3123.

Han Y. "Mise au point d'un essai de caractérisation environnementale sur matériau monolithique par percolation ascendante." thèse - Ecole centrale de Lille, 2010. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00584381/

Harvey R. W., George L. H., Smith R. L., LeBlanc D. R. "Transport of microspheres and indigenous bacteria through a sandy aquifer: results of natural and forced-gradient tracer experiment." *Environ. Sci. Technol.* 1989. Vol. 23, p. 51-56.

Hassellöv M., Readman J. W., Ranville J. F., Tiede K. "Nanoparticle analysis and characterization methodologies in environmental risk assessment of engineered nanoparticles." *Ecotoxicology* 2008. Vol. 17, n°5, p. 344-361.

Hennebert P., Avellan A., Yan J., Aguerre-Chariol O. "Experimental evidence of colloids and nanoparticles presence from 25 waste leachates." *Waste Manag.* 2013. Vol. 33, n°9, p. 1870–1881.

Herzig J. P., Leclerc D. M., Goff P. L. "Flow of Suspensions through Porous Media—Application to Deep Filtration." *Ind. Eng. Chem.* i 1970. Vol. 62, n°5, p. 8-35.

Hoo C. M., Starostin N., West P., Mecartney M. L. "A comparison of atomic force microscopy (AFM) and dynamic light scattering (DLS) methods to characterize nanoparticle size distributions." *J. Nanoparticle Res.* 2008. Vol. 10, n°S1, p. 89-96.

INERIS "Nanosécurité : Etudier les émissions des déchets nano-structurés dans les procédés d'incinération Résultats du projet NanoFlueGas." Mines de Nantes et Trédi. Avril 2015. http://www.ineris.fr/centredoc/dp-nanofluegas-1427985077.pdf

Israelachvili, J. "Intermolecular and surface forces" *2nd edition Academic Press,* 1985.

Jacobs A., Lafolie F., Herry J. M., Debroux M. "Kinetic adhesion of bacterial cells to sand: Cell surface properties and adhesion rate." *Colloids Surf. B Biointerfaces* 2007. Vol. 59, n°1, p. 35-45.

Jensen D. L., Ledin A., Christensen T. H. "Speciation of heavy metals in landfill leachate polluted groundwater." *Water Res.* Vol. 33, n°11, p. 2642-2650.

Johnson C. E., Petras R. J. "Distribution of zinc and lead fractions within a forest spodosol ." *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1997. Vol. 63, n°3, p. 782-789.

Jones B., Turki A. "Distribution and speciation of heavy metals in surficial sediments from the Tees Estuary, north-east England." *Mar. Pollut. Bull.* 1997. Vol. 34, n°10, p. 768-779.

Joubert A. "Etude de l'effet de facteurs environnementaux sur les processus biogéochimiques de mobilisation de Pb, Zn, Cd, As et Hg dans les sols. Modélisation empirique de la mobilité et phytodisponibilité des ETM." thèse - Université Henri Poincaré, 2008. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00289902/

Kanti Sen T., Khilar K. C. "Review on subsurface colloids and colloid-associated contaminant transport in saturated porous media." *Adv. Colloid Interface Sci.* 2006. Vol. 119, n°2-3, p. 71-96.

Kaplan D. I., Bertsch P. M., Adriano D. C., Miller W. P. "Soil-borne mobile colloids as influenced by water flow and organic carbon." *Environ. Sci. Technol.* 1993. Vol. 27, n°6, p. 1193–1200.

Kaplan D. I., Sumner M. E., Bertsch P. M., Adriano D. C. "Chemical Conditions Conducive to the Release of Mobile Colloids from Ultisol Profiles." *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1996. Vol. 60, n°1, p. 269.

Kersten M., Christoph Moor H., Johnson C. A. "Speciation of trace metals in leachate from a MSWI bottom ash landfill." *Appl. Geochem.* 1997. Vol. 12, n°5, p. 675-683.

Kjeldsen P., Barlaz M. A., Rooker A. P., Baun A., Ledin A., Christensen T. H. "Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review." *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2002. Vol. 32, n°4, p. 297-336.

Klute A., "Water Retention: Laboratory Methods." Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, 1986.

Kool P. L., Ortiz M. D., Van Gestel C. A. M. "Chronic toxicity of ZnO nanoparticles, non-nano ZnO and ZnCl2 to Folsomia candida (Collembola) in relation to bioavailability in soil." *Environ. Pollut.* 2011. Vol. 159, n°10, p. 2713-2719.

Kretzschmar R., Borkovec M., Grolimund D., Elimelech M. "Mobile Subsurface Colloids and Their Role in Contaminant Transport." *Donald L. Sparks (éd.). Adv. Agron. Academic Press,* 1999. p. 121-193.

Kretzschmar R., Sticher H. "Colloid Transport in Natural Porous Media: Influence of Surface Chemistry and Flow Velocity." *Phys Chem Earth*. 1998. Vol. 23, n°2, p. 133-139.

Lamy E. M. "Ecoulement et transfert colloïdal dans des matrices hétérogènes et stratifiées: Application à des milieux poreux modèles" : thèse - Ecole centrale de nantes-ECN, 2008. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00363379/document

Lead J. R., Davison W., Hamilton-Taylor J., Buffle J. "Characterizing colloidal material in natural waters." *Aquat. Geochem.* 1997. Vol. 3, n°3, p. 213–232.

Lead J. R., Smith E. "Environmental and Human Health Impacts of Nanotechnology." *John Wiley & Sons,* 2009. 462 p.

Lecoanet H. F., Bottero J.-Y., Wiesner M. R. "Laboratory assessment of the mobility of nanomaterials in porous media." *Environ. Sci. Technol.* 2004. Vol. 38, n°19, p. 5164–5169.

Lecoanet H. F., Wiesner M. R. "Velocity Effects on Fullerene and Oxide Nanoparticle Deposition in Porous Media." *Environ. Sci. Technol.* 2004. Vol. 38, n°16, p. 4377-4382.

Li Y., Wang J., Luan Z., Liang Z. "Arsenic removal from aqueous solution using ferrous based red mud sludge." *J. Hazard. Mater.* 2010. Vol. 177, n°1–3, p. 131-137.

Lowry G. V., Gregory K. B., Apte S. C., Lead J. R. "Transformations of Nanomaterials in the Environment." *Environ. Sci. Technol.* 2012. Vol. 46, n°13, p. 6893-6899.

Manceau A., Charlet L., Boisset M. C., Spadini L. "Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn oxides. From microscopic to macroscopic." *Appl. Clay Sci.* 1992. Vol. 7, n°1-3, p. 201-223.

Marcoux M.-A., Matias M., Olivier F., Keck G. "Review and prospect of emerging contaminants in waste – Key issues and challenges linked to their presence in waste treatment schemes: General aspects and focus on nanoparticles." *Waste Manag.* 2013. Vol. 33, n°11, p. 2147-2156.

Mavrocordatos D., Perret D. "Quantitative and qualitative characterization of aquatic iron oxyhydroxide particles by EF-TEM." *J. Microsc.* 1998. Vol. 191, n°1, p. 83-90.

McCarthy J. F., Zachara J. M. "Subsurface transport of contaminants" *Environ. Sci. Technol.* 1989 Vol. 23, n°5, p. 496–502.

McDowell-Boyer L. M., Hunt J. R., Sitar N. "Particle transport through porous media." *Water Resour. Res.* 1986. Vol. 22, n°13, p. 1901-1921.

McGechan M. B., Lewis D. R. "W—Soil and Water: Transport of Particulate and Colloid-sorbed Contaminants through Soil, Part 1: General Principles ." *Biosyst. Eng.* 2002. Vol. 83, n°3, p. 255-273.

McMurry P. H. "A review of atmospheric aerosol measurements." *Atmos. Environ.* 2000. Vol. 34, n°12–14, p. 1959-1999.

Meima J. J., Comans R. N. J. "The leaching of trace elements from municipal solid waste incinerator bottom ash at different stages of weathering." *Appl. Geochem.* 1999. Vol. 14, p. 159-171.

Meinders J. M., Van der Mei H. C., Busscher H. J. "Deposition Efficiency and Reversibility of Bacterial Adhesion under Flow." *J. Colloid Interface Sci.* 1995. Vol. 176, n°2, p. 329-341.

Meissner T., Potthoff A., Richter V. "Suspension characterization as important key for toxicological investigations." *Nanosafe 2008: International Conference on Safe production and use of nanomaterials. Journal of Physics : Conference Series 170* 2009 012012 doi :10.1088/1742-6596/170/1/012012

Miller, W.P., Baharuddin, M.K. "Relationship of soil dispersibility to infiltration and erosion of southeastern soils". *Soil Sci.* 1986. Vol.142, p. 235–240.

Molinari J., Rochon J. "Mesure des paramètres de transport de l'eau et des substances en solution en zone saturée." *Houille Blanche*. 1976. n°3-4, p. 223-242.

Mondi C., Leifer K., Mavrocordatos D., Perret D. "Analytical electron microscopy as a tool for accessing colloid formation process in natural waters." *J. Microsc*. 2002. Vol. 207, n°3, p. 180-190.

Morillo J., Usero J., Gracia I. "Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain." *Chemosphere* 2004. Vol. 55, n°3, p. 431-442.

Morin G., Juillot F., Ildefonse P., Calas G., Samama J.-C., Chevallier P., Brown-Jr. G.-E. "Mineralogy of lead in a soil developed on a Pb-mineralized sandstone (Largentière, France)." *Am. Mineral.* 2001. Vol. 86, p. 92-104.

Muris M. "Caractérisation du transport colloïdal du zinc en milieu sableux" thèse - Université Joseph Fourrier Grenoble - 2004. 235 p. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00007757/document

Niehren S., Kinzelbach W. "Artificial colloid tracer tests: development of a compact on-line microsphere counter and application to soil column experiments." *J. Contam. Hydrol.* 1998. Vol. 35, n°1–3, p. 249-259.

Öman C. B., Junestedt C. "Chemical characterization of landfill leachates – 400 parameters and compounds." *Waste Manag.* 2008. Vol. 28, n°10, p. 1876-1891.

O'melia C. R. "Aquatic surface chemistry: chemical processes at the particle water surface." *Wiley. Werner Stumm,* 1987. 544 p.

Pan B., Xing B. « Applications and implications of manufactured nanoparticles in soils: a review ». *Eur. J. Soil Sci.* 2012. Vol. 63, n°4, p. 437-456.

Peralta-Videa J. R., Zhao L., Lopez-Moreno M. L., De la Rosa G., Hong J., Gardea-Torresdey J. L. "Nanomaterials and the environment: A review for the biennium 2008–2010 ."*J. Hazard. Mater.* 2011. Vol. 186, n°1, p. 1-15.

Perret D., Leppard G., Müller M., Belzile N., De Vitre R., Buffle J. "Electron microscopy of aquatic colloids: non-perturbing preparation of specimens in the field." *Water Res.* 1991. Vol. 25, n°11, p. 1333–1343.

Piantone P., Bodénan F., Chatelet-Snidaro L. "Mineralogical study of secondary mineral phases from weathered MSWI bottom ash: implications for the modelling and trapping of heavy metals." *Appl. Geochem.* 2004. Vol. 19, n°12, p. 1891-1904.

Planquart P. "Etude des mécanismes de transfert des métaux en traces dans le système boue compostée - sol - plante et recherche de perturbations induites. " thèse - Université Aix Marseille 1, 2000. http://www.theses.fr/2000AIX11012

Quantin C., Becquer T., Berthelin J. " Mn-oxide: a major source of easily mobilisable Co and Ni under reducing conditions in New Caledonia Ferralsols." *Comptes Rendus Geosci.* 2002. Vol. 334, n°4, p. 273-278.

Quilici L. "Le carbone organique dans les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères : extraction, structure et rôle sur l'environnement." thèse - Université de Toulon, 2001. 211 p.

http://www.worldcat.org/title/carbone-organique-dans-les-machefers-dincineration-dordures-menageres-extraction-structures-et-role-sur-lenvironnement/oclc/493001642

Rauret G., Rubio R., López-Sánchez J. F., Casassas E. "Determination and speciation of copper and lead in sediments of a Mediterranean river (River Tenes, Catalonia, Spain)." *Water Res.* 1988. Vol. 22, n°4, p. 449-455.

Ross J. M., Sherrell R. M. "The role of colloids in trace metal transport and adsorption behavior in New Jersey Pinelands streams." *Limnol. Oceanogr.* 1999. Vol. 44, n°4, p. 1019-1034.

Rouessac F., Rouessac A., Cruché D., Ourisson G. "Analyse chimique: Méthodes et techniques instrumentales modernes." *6e éd.[s.l.] : Dunod*, 2004. 462 p.

Rousk J., Ackermann K., Curling S. F., Jones D. L. "Comparative Toxicity of Nanoparticulate CuO and ZnO to Soil Bacterial Communities." *PLOS ONE* 2012. Vol. 7, n°3 http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0034197

Rousseau M. "Transport préférentiel de particules dans un sol non saturé : de l'expérimentation en colonne lysimétrique à l'élaboration d'un modèle à base physique" : thèse - Grenoble, INPG, 2003. http://www.theses.fr/2003INPG0139

Rubinos D. A., Barral M. T. "Fractionation and mobility of metals in bauxite red mud." *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2013. Vol. 20, n°11, p. 7787-7802.

Ryan J. N., Elimelech M. "Colloid mobilization and transport in groundwater." *Colloids Surf. Physicochem.* 1996. Vol. 107, p. 1–56.

Seta A. K., Karathanasis A. D. "Water dispersible colloids and factors influencing their dispersibility from soil aggregates." *Geoderma* 1996. Vol. 74, n°3, p. 255-266.

Sidhu P. S., Gilkes R. J., Posner A. M. "Mechanism of the low temperature oxidation of synthetic magnetites." *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1977. Vol. 39, n°11, p. 1953-1958.

Simonin M. "Dynamique, réactivité et écotoxicité des nanoparticules d'oxydes métalliques dans les sols : impact sur les fonctions et la diversité des communautés microbiennes" thèse - Université de Lyon, 2015. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01272111/file/TH2015SimoninMarie.pdf

Skoog D. A., Holler F. J. "Fundamentals of Analytical Chemistry." *Brooks Cole*, 1997.

Sposito G. "The Chemistry of Soils." *Angew. Chem.* 1990. Vol. 102, n°4, p. 463.

Stumm W., Sigg L., Sulzberger B. "Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems." *Wiley*, 1992. 428 p.

Taneez M., Marmier N., Hurel C. "Use of neutralized industrial residue to stabilize trace elements (Cu, Cd, Zn, As, Mo, and Cr) in marine dredged sediment from South-East of France." *Chemosphere* 2016. Vol. 150, p. 116-122.

Vasco F., Hawe A., Jiskoot W. "Critical Evaluation of Nanoparticle Tracking Analysis (NTA) by NanoSight for the Measurement of Nanoparticles and Protein Aggregates." *Pharm. Res.* 2010. Vol. 27, n°5, p. 796-810.

Vitorge E. "Développement et utilisation de nanotraceurs pour l'étude du transport de colloïdes en milieu poreux. Expérimentations et Modélisations" thèse - Université de Grenoble, 2010. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00536043/document

Vittori Antisari L., Carbone S., Gatti A., Vianello G., Nannipieri P. "Toxicity of metal oxide (CeO2, Fe3O4, SnO2) engineered nanoparticles on soil microbial biomass and their distribution in soil." *Soil Biol. Biochem.* 2013. Vol. 60, p. 87-94.

Walser T., Limbach L.K., Brogioli R., Erismann E., Flamigni L., Hattendorf B., Juchli, M., Krumeich F.,Ludwig C.,Prikopsky K.,Rossier M., Saner D., Sigg A., Hellweg S., Günther D., Stark. W.J " Persistence of engineered nanoparticles in a municipal solid-waste incineration plant." *Nature Nanotech.* 2012. Vol. 7, p.520-524.

Wan J., Tokunaga T. K. "Film Straining of Colloids in Unsaturated Porous Media: Conceptual Model and Experimental Testing." *Environ. Sci. Technol.* 1997. Vol. 31, n°8, p. 2413-2420.

Weber W. J., McGinley P. M., Katz L. E. "Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models and effects on contaminant fate and transport." *Water Res.* 1991. Vol. 25, n°5, p. 499-528.

Whitley A. R., Levard C., Oostveen E., Bertsch P. M., Matocha C. J., Kammer F. Von der, Unrine J. M. "Behavior of Ag nanoparticles in soil: Effects of particle surface coating, aging and sewage sludge amendment." *Environ. Pollut.* 2013. Vol. 182, p. 141-149.

Wiesner M. R., Lowry G. V., Alvarez P., Dionysiou D., Biswas P. "Assessing the Risks of Manufactured nanomaterials." *Environ. Sci. Technol.* 2006. n°4336-4345.

Wilkinson K. J., Lead J. R. "Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterisation." John Wiley & Sons, 2007. 708 p.

Yeh G. T., Tripathi V. S. "A critical evaluation of recent developments in hydrogeochemical transport models of reactive multichemical components." *Water Resour. Res.* 1989. Vol. 25, n°1, p. 93-108.

Yong R., Mohammed A. M., Warkentin B. "Principles of contaminant transport in soil." *Elsevier Science Publishers,* 1992.

Young L. B., Harvey H. H. "The relative importance of manganese and iron oxides and organic matter in the sorption of trace metals by surficial lake sediments." *Geochim. Cosmochim. Acta* 1992. Vol. 56, n°3, p. 1175-1186.

Zhang R., Zhang H., Tu C., Hu X., Li L., Luo Y., Christie P. "Facilitated transport of titanium dioxide nanoparticles by humic substances in saturated porous media under acidic conditions." *J. Nanoparticle Res.* 2015. Vol. 17, n°4,

Zhao H. "Analyse de la matière organique et ses propriétés dans l'environnement naturel en spectroscopie de fluorescence 3D traitée par PARAFAC." thèse - Université du Sud Toulon Var, 2011. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00626538/

Production scientifique

- ***Publications scientifiques***

- ''Mineral nanoparticles in waste: potential sources, occurrence in some engineered nanomaterials leachates, municipal sewage sludges and municipal landfill sludges'' - Pierre Hennebert, **Amandine Anderson**, Patricia Merdy- Soumise

- "Characterization of waste-generated Nanoparticles and their ageing proceses" – **Amandine Anderson**, Pierre Hennebert, Patricia Merdy – En correction (va être soumise).

- ***Communications orales***

- **Amandine Anderson,** Patricia Merdy, Sylvie Villain, Pierre Hennebert ; 2014 ; Analytical development dedicated to the study of the temporal evolution of waste - generated colloids; Nano2014 (Columbia); 08/09/2014

- **Amandine Anderson,** Sylvie Villain, Pierre Hennebert et Patricia Merdy ; 2015 ; Les verrous analytiques liés à l'étude des colloïdes en milieu complexe ; 24ème journée de la chimie SCF PACA (Toulon) ; 22/04/2015

- Patricia Merdy, **Amandine Anderson**, Pierre Hennebert; 2015; Nanoparticles occurrence in some engineered nanomaterials leachates and sewage sludge; First Franco-italian workshop on Nanosciences (Porquerolles); 07-09/09/2015

- **Amandine Anderson**, Marion Brault, Pierre Hennebert, and Patricia Merdy ; 2016 ; Transport of metallic nanoparticles emitted by industrial wastes through porous media; MNO (Aix-en-Provence); 01/04/2016

- **Amandine Anderson**, Marion Brault, Pierre Hennebert and Patricia Merdy; 2016 ; Transport of waste-generated metallic colloids and nanoparticles in the Environment**.** IAP 2016 (Lleida); 04-07/09/2016

- ***Communications par posters***

- **Amandine Anderson**, Sylvie Villain, Pierre Hennebert, Patricia Merdy; 2015 ; Emission of metals under colloidal phase in wastes leachates: ICP-AES and SEM-EDX analysis; SETAC (Barcelone); 03/05/2015-07/05/2015

- **Amandine Anderson**, Jean Martins, Marion Brault, Pierre Hennebert and Patricia Merdy ; 2015 ; Transfert of colloids emitted by industrial wastes through porous media; Nano2015 (Vienne); 06/09/2015-10/09/2015.

- **Amandine Anderson**, Marion Brault, Pierre Hennebert, and Patricia Merdy ; 2016; Column experiments for the study of waste-generated metallic nanoparticles transport; 8èmes journées franco-italiennes de la chimie (Avignon) ; 25-26/04/2016.

Potentiel d'émission et de transfert de colloïdes et nanoparticules manufacturées issus de lixiviats de déchets solides et de nanomatériaux.

Résumé en français

Une grande variabilité de déchets contenants des nanomatériaux sont largement produits partout dans le monde. En fin de vie, la lixiviation de ces déchets entreposés en décharge, conduit à l'émission de contaminants (organiques et métalliques) dont les modes de transport diffèrent largement selon leurs interactions avec les ligands du milieu traversé. L'union européenne souhaite promouvoir à long terme la réduction progressive des rejets de contaminants dans l'environnement et le Ministère de l'Ecologie projette de mettre en place des normes spécifiques limitant les émissions de nanoparticules. Or, à ce jour, peu de données sont disponibles sur les quantités de contaminants potentiellement émis par les déchets et sur leur capacité de transport. En particulier, les contaminants présents sous forme nanoparticulaires, facilement bioassimilables, ont un comportement dynamique mal identifié et donc peu prévisible.

La complexité et la variabilité dans la composition des déchets et des nanomatériaux impliquent l'étude d'un large panel d'entre eux ; ainsi, notre travail a porté sur la quantification de l'émission des nanoparticules au cours de leur vieillissement à partir de différents déchets (résidus de boues rouges, boues de station d'épuration, sédiments marins et Mâchefers

d'Incinérations d'Ordures Ménagères MIOMs) ainsi que leur transport à travers un milieu poreux.

Nous avons identifié les éléments métalliques fortement présents sous forme colloïdale et leur devenir après 1 an et demi de vieillissement. Les tests de transport des nanoparticules, menés par des expériences de percolation en colonne, ont montré que le transport de nanoparticules métalliques a été facilité dans certains cas, dans d'autres, plus classiquement ralenti. Par microscopie Electronique à Balayage, nous avons montré que de nombreux métaux étaient couplés avec des oxydes d'aluminium et de fer ainsi que des substances organiques naturelles de type humiques.

Mots clés Mots clés : nanoparticules – colloïdes – métaux – transport – déchets-percolation en colonne, NTA

Emission potential and transfer of colloids and engineered nanoparticles from solid waste leachates and nanomaterials.

Résumé en anglais

Great variability of nanomaterials wastes are widely produced throughout the world. At the end of their life, the leaching of the wastes stored in landfills, leads to the emission of contaminants (organic and metallic) which modes of transport differ widely according to the interactions they have with ligands present in the medium. The European Union wants to promote long-term gradual reduction of contaminant releases to the environment and the Ministry of Ecology plans to establish specific standards limiting emissions of nanoparticles. But to date, limited data are available on the quantities of contaminants potentially emitted by wastes and their transport capacity. In particular, the contaminants present in nanoparticulate form, easily bioavailable, have a dynamic behavior misidentified and therefore unpredictable.

The complexity and variability in the composition of waste and nanomaterials involve the study of a wide range of them; so, our work has focused on quantifying the emission of nanoparticles during their aging from various wastes (red mud residues, sewage sludge, marine sediments and domestic wastes incineration bottom ash MIOMs) and their transport through a porous medium.

We identified metallic elements largely present in colloidal form and their fate after 1½ years of aging. Transport tests of nanoparticles led by column percolation experiments have shown

that the transport of the metal nanoparticles is facilitated in some cases, in others, more typically slowed down. Scanning Electron Microscopy have shown that many metals were associated with aluminum and iron oxides and natural organic humic-like substances.

Keywords : nanoparticles – colloids – metals– transport – wastes-column percolation- NTA.